МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Шумакова Марина Олегівна

УДК 621.793.8; 316.8

ДИСЕРТАЦІЯ

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ФЕРОМАГНІТНИХ І БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ

Спеціальність 105 – Прикладна фізика та наноматеріали

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

_____ М.О. Шумакова

Науковий керівник – Однодворець Лариса Валентинівна,
доктор фіз.-мат. наук, професор

Суми – 2020

АНОТАЦІЯ

Шумакова М.О. Електрофізичні та магніторезистивні властивості плівкових матеріалів на основі феромагнітних і благородних металів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – прикладна фізика та наноматеріали. – Сумський державний університет, МОН України, Суми, 2020.

Дисертаційна робота присвячена експериментальному і теоретичному вивченню особливостей електротранспорту при зміні температури і зовнішнього магнітного поля в нанорозмірних плівкових матеріалах у вигляді обмежених твердих розчинів (т.р.) атомів Fe або Co у ГЦК решітках Ag або Au, в яких формуються елементи гранульованого стану сферичної або неправильної форми та у вигляді острівців плівки магнітної компоненти. В останньому випадку плівкові зразки отримали назву «квазігранульовані».

Відповідно до мети та поставлених задач, дослідження мали характер комплексних, оскільки були використані ряд методів і методик, які знайшли своє застосування у металофізиці плівкових матеріалів. Зокрема, формування гранульованих плівкових т.р. здійснювалося методом одночасної або пошарової конденсації компонент із наступною гомогенізацією фазового складу шляхом відпалювання до температури $T_в$ = 700 – 900 К. Квазігранульовані плівки конденсувалися у вигляді тришарової системи, у якій середній шар представляв острівцеву плівку. Кристалічна структура, фазовий і елементний склад плівок досліджувався із використанням підкладок у вигляді плівки вуглецю товщиною d = 30 – 50 нм (для електронографічних і електронно-мікроскопічних досліджень методом ПЕМ) або природньо окисленої пластини Si із поверхневим шаром SiO_x ($x \cong 2$) товщиною до 60 нм

(для досліджень методом растрової мікроскопії РЕМ та мікроаналізу хімічного складу методом енергодисперсійної спектрометрії ЕДС).

Електрофізичні та магніторезистивні властивості досліджувалися методом високоточної резистометрії із використанням відповідних комп'ютеризованих комплексів лабораторного виробництва. Інтепретація результатів здійснювалась із використанням класичної моделі M.Csontos et all. і запропонованої нами напівкласичної моделі для магнітного коефіцієнту $\beta_{mB} = \frac{dIn\rho_m}{dB}$ (ρ_m – т.зв. магнітний питомий опір) для розбавлених т.р., в яких ще не сформувалися гранули магнітної компоненти.

Перший етап роботи був присвячений освоєнню методики формування гранульованих плівкових сплавів при різних загальних концентраціях магнітної компоненти (тобто сумарних концентраціях атомів, на основі яких формується решітка розбавлених т.р. і система гранул) та паспортизації їх фазового і елементного складу та системи гранул. У результаті було встановлено, що фазовий склад завжди відповідає ГЦК решітці т.р. Ag (Fe), Ag (Co), Au (Fe) або Au (Co) із слідами ОЦК - Fe або ГЩП - Co (на електронограмах фіксуються слабкі лінії при надлишку магнітної компоненти або точкові рефлекси від гранул). Обробка ПЕМ - мікрознімків дозволяє розрахувати середній розмір гранул $2\,r_o = 2 - 12$ нм та їх поверхневу концентрацію – $(8 \cdot 10^{14} - 2 \cdot 10^{15}) \cdot м^{-2}$. На першому етапі досліджень особлива увага була приділена питанню про концентрацію атомів магнітної компоненти та легких газових атомів (O, C, N та ін).

Перед тим, як скористатися методом ЕДС були вперше отримані розрахункові формули для концентрації атомів магнітної компоненти у гранулах і в розбавлених т.р. із урахуванням середнього радіусу r_0 гранул та товщини плівки т.р. Розрахункові величини могли уточнюватися при використанні високоточного методу ЕДС. Паралельно вперше була

установлена максимально можлива концентрація легких атомів у плівці т.р. при умові конденсації в вакуумі 10^{-4} Па. Виявилося, що концентрація атомів кисню, вуглецю і азоту має такі значення: до 2 ат.% O; до 1 ат.% C і близько нуля ат. % N (ці дані отримувалися шяхом порівняння ЕДС спектрів плівки (т.р. + гранули)/SiO_x/Si та підкладки SiO_x/Si.

Додаткові дослідження методом Венда функції розподілу дефектів типу «вакансія - інорідний атом» показали, що енергія активації заліковування цих вакансійних комплексів менше 1 еВ, що має типове значення для комплексів («вакансія-легкий атом газу»). Це означає, що легкі атоми газів локалізуються у своєрідних «пастках» у вигляді вакансій металевих атомів (при таких умовах вони не будуть утворювати хімічні з'єднання, і приймати участь в електроперенесенні шляхом дифузії в т.р.). У результаті зроблено висновок, що атоми кисню і вуглецю не можуть помітним чином впливати на кінетичні властивості плівкових т.р.

На другому етапі вивчалися електрофізичні властивості (питомий опір та ТКО) гранульованих т.р. Як і слід було очікувати, виходячи із аналізу літературних даних, величина ρ має велике значення порядка 10^{-7} Ом·м, що на порядок більше, ніж у масивних металевих зразках, а ТКО має порядок $10^{-3} \cdot К^{-1}$, що в декілька разів менше у порівнянні і масивними зразками. Основна увага на цьому етапі досліджень була приділена питанню про внесок у загальну величину ТКО процесів розсіювання електронів на гранулах (мова йде про т.зв. термічний магнітний коефіцієнт або $\beta_{mT} = \frac{d \ln \rho_m}{dT}$).

На момент постановки задачі досліджень була відома єдина феноменологічна модель для ТКО гранульованих т.р., яка дозволяла більш-менш коректно оцінити β_{mT} як різницю $\beta_{екс}$ - $\beta_{роз}$. Було встановлено, що дана різниця має порядок $(0{,}10 - 0{,}15) \cdot 10^{-3}$ $К^{-1}$ для гранульованих плівок на

основі Ag і Co, отриманих як одночасною, так і пошаровою конденсацією, а також у випадку плівок Pd/Co/П та Pt/Fe/П. Відмітимо, що вказані величини $\beta_{мВ}$ на даний момент можна розглядати як найбільш коректні, хоча використана феноменологічна модель має свої обмеження, точність і границі застосування.

На третьому етапі проведені дослідження магніторезистивних властивостей плівок і була звернута увага на аномально малі величини МО, який у більшості випадків має усі ознаки ГМО, але при певних умовах реалізовувався анізотропний МО із такою ж аномально малою амплітудою. Відмітимо, що у цьому випадку практично повторилася ситуація із ТКρ_{m}. Виникла необхідність у розробці теоретичної моделі для β_B розбавлених т.р. без магнітних гранул.

Запропонована нами напівкласична модель, на відміну від використаної феноменогічної моделі, більш коректно враховує можливі варіанти розсіювання електронів і залежність від магнітного поля не тільки середньої довжини вільного пробігу, але і коефіцієнтів дзеркальності і проходження межі та інтерфейсів (в останньому випадку - при умові повного або часткового збереження індивідуальності окремих шарів). Це дало можливість оцінити максимально коректно величину β_{mB}, яка приймає значення 10^{-3}-10^{-2} Тл$^{-1}$.

Адаптувавши класичну модель M.Csontos et all., яка описує залежність ρ_{m} від величини магнітного момента (спіна *S*) гранули, ми вперше отримали співвідношення для β_{mT} і β_{mB} у залежності від *S*. При фізично коректних величинах *S* (від 1 до 50 магнетонів Бора) розрахункові β_{mT} і β_{mB} співпадають із експериментальними. На основі цих результатів сформульовано висновок про те, що малі величини $\beta_{мT}$ і $\beta_{мB}$ реалізуються у плівках із відносно малими значеннями ТКО $(1-3)\ 10^{-3}$ К$^{-1}$ і аномально малими величинами ГМО (0,01 – 0,40 %). Критерії малості до деякої міри умовні і нами вибрані таким чином: ТКО менше $5 \cdot 10^{-3}$ К$^{-1}$, а ГМО

менше 0,5 %. Фізична природа цього пов’язана із недосконалою системою гранул (багато із них знаходяться у суперпарамагнтіному стані або мають відносно малий спін), що не дозволяє реалізацію ефективного спін-залежного розсіювання електронів.

У результаті основний внесок у питоми опір плівки дає питомий опір т.р., оскільки в об’ємі наногранул реалізується балістичний механізм провідності. Недосконалий низькоомний спіновий канал не шунтує у повній мірі високоомний омічний канал провідності, що обумовлює малі величини ТКО і ГМО. На феноменологічному рівні проаналізовані питання про температурну і концентраційну залежності ГМО і АМО, що може бути використано при вирішенні задач прикладного характеру.

Ключові слова: гранульовані плівкові сплави, тверді розчини, гранули, ТКО, ГМО, малі величини ТКО і ГМО, спін гранули.

Список публікацій здобувача

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати

1. Electrophysical properties of granular film alloys/ Koltunowicz T. N., Bondariev V., Odnodvorets L.V., Protsenko S.I., **Shumakova M.,** Tkach O.P.// *Vacuum* V**.** 164**,** P. 165-169 (2019) − **Q2**. (*Особистий внесок – брала участь у проведенні експериментів, виконанні розрахунків та підготовці статті*).

2. Physical properties of film alloys based on ferromagnetic and noble metals (Review). I. Film materials based on Fe and Ag or Au /Odnodvorets L.V., Protsenko I.Yu., Shabelnyk Yu.M., **Shumakova M.O.,** Tkach O.P. // J.Nano- Electron. Phys. V.8, №3. – P. 03034-1 – 03034-11 (2016) – **Q3**. (*Особистий внесок – брала участь у пошуку літературних джерел, отриманні експериментальних даних за тематикою статті, підготовці підрозділів 2.1 і 2.2 та оформленні тексту*).

3. Physical Properties of Film Alloys Based on Ferromaagnetic and Noble Metals (review). II. Film Materials Based on Co and Ag or Au /Cheshko I.V., Odnodvorets L.V., Protsenko I.Yu., **Shumakova M.O.,** Tkach O.P. // J.Nano- Electron. Phys. V.8, №4. – P. 04028-1 – 04028-7 (2016) − **Q3**. (*Особистий внесок – брала участь у пошуку літературних джерел, отриманні експериментальних даних за тематикою статті, підготовці розділу 3 і оформленні тексту*).

4. The contribution to the scattering of electrons in the magnetoresistance of multilayers of nonmagnetic vetals /Protsenko I.Yu., Odnodvorets L.V., Protsenko S.I., **Shumakova M.O.** //Probl. Atomic Sci. Technol., №1 (101), P. 121-123 (2016) − **Q3**. (*Особистий внесок – брала участь у пошуку літературних джерел, отриманні експериментальних даних за тематикою статті, підготовці розділу 3 і оформленні тексту*).

5. The concentration anomaly of strain coefficient binary film system based on Au and Fe atoms/ Pylypenko O.V., Odnodvorets L.V., **Shumakova M.O**., Protsenko I.Yu. //Probl. Atomic Sci. Technol. №5 (105), P. 131-135 (2016) − **Q3**. (*Особистий внесок – отримання зразків, проведення електронографічних досліджень, підготовка розділу 2*).

Наукові праці апробаційного характеру

6. **Shumakova M.O.**, Rylova A.K. On the possible cause of abnormally small GMR in granular film alloys// Матеріали міжнародної конференції ФЕЕ-2020.- Суми: СумДУ, 2020. (*Особистий внесок – проведення розрахунків та підготовка тексту тез доповід*і).

7. **Shumakova M.,** Odnodvorets L.V. Electrophysical Properties of Granular Film Alloys as Elements of Sensor Electronics//LIV Zakopane School of Physics International Symposium, May 21-25, 2019, Zakopane, Poland (2019). (*Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень та розрахунків*).

8. **Shumakova M.,** Odnodvorets L.V. Electrophysical Properties of Granular Film Alloys as Elements of Electronics//International Conference Nanomaterials: Applications and Properties'2019, Septembe 15-20, 2019, Odesa, Ukraine. (*Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень та розрахунків*).

9. Approbation of the Semiphenomenological Model for Magnetoresistance of Films Based on Magnetic and Noble Metals/ **Shumakova M.O.,** Odnodvorets L.V., Protsenko S.I., Rylova A.K. // XVII International Freik Conference on physics and technology of thin films and nanosystems. Ivano-Frankivsk, May 20-25, 265 (2019). (*Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень та розрахунків*).

10. **Shumakova M.,** Odnodvorets L.V., Protsenko I.Yu./ Physical Properties of Film Alloys Based on Ferromagnetic and Noble Metal //International Research and Practice Conference «Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2016».- Lviv: LNU 83 (2016). (*Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень та підготовка тези доповіді*).

11. **Шумакова М.О.,** Однодворець Л.В., Проценко І.Ю. Метод формування плівкових матеріалів із спін-залежним розсіюванм електронів//Тези доповідей «Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2014».- Львів: ЛНУ ім. І.Франка, 2014.- С.151. (*Особистий внесок –брала участь у пошуку літературних джерел*).

12. Temperature and concentration dependences of anisotropic magnetoresistance film materials/ Protsenko S.I., Hrychanovs'ka O.A., Odnodvorets L.V., Protsenko I.Yu, **Shumakova M.O.** //Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties, V. 4, № 1, P. 0100-1−0100-2 (2015). (*Особистий внесок –брала участь у проведенні аналітичних викладок*).

Наукові праці, які додатково відображають результати

13. Features strain properties anomalous small of strain coefficient/ Protsenko I.Yu, Tyschenko K.V., Odnodvorets L.V., **Shumakova M.O.** //J. Mech. Eng. Technol.- V. 1, № 1, P. 34-39 (2013). (*Особистий внесок –брала участь у проведенні експериментальних досліджень*).

14. Strain Effect on Magneto-optical and Magnetic Properties of Film System Based on Fe and Pt/ Cheshko I.V., Makukha Z.M., Odnodvorets L.V., **Shumakova M.O.,** Velykodnyi D.V., Protsenko I.Yu. // Universal J. Mater. Sci.- № 1(2).- P. 13-17 (2013). (*Особистий внесок –брала участь у проведенні експериментальних досліджень*).

SUMMARY

Shumakova M.O. Electrophysical and magneoresistivity properties of film materials based on ferromagnetic and noble metalls.− Qualification scientific work with the manuscript copyright.

The thesis submitted for the degree doctor of philosophy, specialty 105 – applied physics and nanomaterials. – Sumy State University, Ministry of Education and Science, Sumy, 2020.

The thesis is devoted to the experimental and theoretical study of electrotransport features in changing temperature and external magnetic field in nanoscale film materials in the form of limited solid solutions (s.s.) Fe or Co atoms in hcc lattices Ag or Au, in which granular state elements of spherical or irregular shape in the form of islands of magnetic film component. In the latter case, the film samples were called «quasi-granular».

In accordance with the purpose and the study objectives were complex in nature, because they used a number of methods and techniques that have found application in the metallophysics of film materials. In particular, the formation of granular film soils. were carried out by the method of simultaneous or layered condensation of the components, followed by homogenization of the phase composition by annealing to a temperature T_{an} = 700 − 900 K. Quasi-granular films were condensed in the form of a three-layer system, in which the middle layer was an island film. The crystalline structure, phase and elemental composition of the films were investigated using carbon film substrates with a thickness d = 30 − 50 nm (for electron diffraction and electron microscopy studies using the TEM method) or a naturally oxidized Si plate with a SiO_x surface layer ($x \cong 2$) thickness up to 60 nm (for REM scanning microscopy and chemical composition by energy dispersion spectrometry EDS).

Electrophysical and magnetoresistive properties were investigated by the method of high-precision resistometry using appropriate computerized laboratory

complexes. The results were interpreted using the classic M.Csontos et all. model and our proposed semiclassical model for the magnetic coefficient $\beta_{mB} = \frac{d \ln \rho_m}{dB}$ (ρ_m – so-called magnetic resistivity) for diluted s.s. in which magnetic component granules have not yet formed.

The first stage of the work was devoted to the development of the method of formation of granular film alloys at different total concentrations of the magnetic component (i.e. the total atoms concentrations, based on diluted s.s. and the granule system is formed) and certification their of phase and elemental composition and granules system. As a result, it was found that the phase composition always corresponds to the FCC lattice s.s. Ag (Fe), Ag (Co), Au (Fe) or Au (Co) with traces of BCC-Fe or HPC-Co (weak lines are recorded on the electrongrams with excess magnetic component or point reflexes from the granules).

TEM micro-images processing allows us to calculate the average granule size of $2r_o = 2 - 12$ nm and their surface concentration - $(8 \cdot 10^{14} - 2 \cdot 10^{15})$ m^{-2}. In the first stage of research, particular attention was paid to the magnetic component atoms concentration and light gas atoms (O, C, N, etc.). Before using the EDS method, the first formulas were obtained for the concentration of magnetic component atoms in granules and in diluted s.s. given the average granules radius r_0 and the thickness of the film, etc.

Estimated values should be specified when using the high-precision EDS. For the first time, the maximum possible concentration of light atoms in the so-called film was established. subject to condensation in a vacuum of 10^{-4} Pa. It was found that the concentration of oxygen, carbon and nitrogen atoms has the following values: up to 2 at % O; up to 1 at % C and about zero at % N (these data were obtained by comparing the EDS of the film spectra (s.s.+granules)/SiO_x/Si and SiO_x/Si substrates.

Additional studies by the Vend method of the function of the distribution of defects of the type «vacancy - foreign atom» showed that the activation energy of

healing of defects of these vacancy complexes is less than 1 eV, which has a typical value of complexes («vacancy-light atom of gas»). This means that light atoms of gases are localized into peculiar «traps» in the form of vacancies of metal atoms (under such conditions they will not form chemical compounds, and participate in electrical transfer by diffusion in s.s.). As a result, it is concluded that atoms oxygen and carbon cannot appreciably affect the kinetic properties of s.s. films.

In the second stage, the electrophysical properties (resistivity and TCR) of granular soils were studied. As expected, based on the analysis of the literature data, the ρ value is of great importance on the order 10^{-7} Ohm, which is an order of magnitude larger than in massive metal samples, and the TCR has an order 10^{-3} K^{-1}, which in several times smaller compared to bulk samples. The main focus at this stage of the research was on the contribution to the total value of the TCR of electron scattering processes on the granules (we are talking about the so-called thermal magnetic coefficient or $\beta_{m\mathrm{T}} = \frac{d \ln \rho_m}{d\mathrm{T}}$).

At the time of formulation of the research problem, a single phenomenological model was known for TCR the granular s.s., which allowed more or less correct estimation β_{mT} of the difference β_{exp} - β_{cal}.. This difference was found to be of the order $(0{,}10 - 0{,}15)\cdot 10^{-3}$ K^{-1} granular films based on Ag and Co obtained by both simultaneous and layer condensation in the case Pd / Co / S and Pt / Fe / S. Note that these values $\beta_{m\mathrm{T}}$ can currently be regarded as the most correct, although the phenomenological model used has its limitations, accuracy and limits of application.

In the third stage, the studies of the magnetoresistive properties of the films were carried out and attention was paid to the abnormally small values of the MR, which in most cases has all the features of GMR, but under certain conditions anisotropic MR with the same abnormally small amplitude was realized. It should be noted that in this case the situation with TCρ_{m} practically repeated. There was a need to develop a theoretical model for β_B of dilute s.s. without magnetic

granules. Our semiclassical model, unlike the phenomenological model used, more correctly takes into account possible electron scattering and dependence on the magnetic field not only of the average free path length, but also the parameter of specular reflection from external surfaces and the transmission parameter at the grain boundary and interfaces of electrons (in the latter case, provided that they are complete).

This made it possible to estimate the maximum correct value β_{mB}, which takes on value $10^{-3} - 10^{-2}$ T^{-1}. Adapting the classic model of M.Csontos et all., which describes the dependency ρ_m from the magnitude of the magnetic moment (spin S) of the granule we first obtained the relation for β_{mT} and β_{mB} depending on *S*. At physically correct values *S* (from 1 to 50 Bohr magnets) are calculated *S* (від 1 до 50) Bohr magneton settlement β_{mT} and β_{mB} coincide with experimental ones. Based on these results, we conclude that small quantities β_{mT} and β_{mB} are implemented in films with relatively small values TCR (1-3) $10^{-3}K^{-1}$ і abnormally small quantities of GMR (0,01 − 0,40 %). The smallness criterion is to some extent conditional and we are chosen as follows: TCR is smaller $5 \cdot 10^{-3}$ K^{-1} and GMR less than 1 %.

The physical nature of this is due to the imperfect granule system (many of which are in superparamagnetic state or have relatively small spin), which does not allow efficient spin-dependent electron scattering. As a result, the main contribution to the resistivity of the film is given by the resistivity of the so-called, since the ballistic mechanism of conductance is implemented in the nanogranule volume. The imperfect low-ohmic spin channel does not completely shunt the high-ohmic conductivity channel, which causes small values of TCR and GMR. At the phenomenological level the questions of temperature and concentration dependence of GMR and AMR are analyzed, which can be used in solving problems of applied character.

Keywords: granular film alloys, solid solutions, granules, TCR, GMR, small values of TCR and GMR, spin granules.

List of publications of the applicant

Scientific works in which the main results are published

1. Electrophysical properties of granular film alloys/ Koltunowicz T. N., Bondariev V., Odnodvorets L.V., Protsenko S.I., **Shumakova M.,** Tkach O.P.// *Vacuum* V**.** 164**,** P. 165-169 (2019) − **Q2**. (*Personal Contribution - Participated in experiments, calculations, and article preparation*).

2. Physical properties of film alloys based on ferromagnetic and noble metals (Review). I. Film materials based on Fe and Ag or Au /Odnodvorets L.V., Protsenko I.Yu., Shabelnyk Yu.M., **Shumakova M.O.,** Tkach O.P. // J.Nano-Electron. Phys. V.8, №3. – P. 03034-1 – 03034-11 (2016) – **Q3**. (*Personal contribution - participated in the search of literary sources, obtaining experimental data on the topic of the article, the preparation of the subsection 2.1, 2.2 and the design of the text*).

3. Physical Properties of Film Alloys Based on Ferromaagnetic and Noble Metals (review). II. Film Materials Based on Co and Ag or Au /Cheshko I.V., Odnodvorets L.V., Protsenko I.Yu., **Shumakova M.O.,** Tkach O.P. // J.Nano-Electron. Phys. V.8, №4. – P. 04028-1 – 04028-7 (2016) − **Q3**. (*Personal Contribution - participated in the search for literature sources, obtaining experimental data on the topic of the article, the preparation of section 3 and the design of the text*).

4. The contribution to the scattering of electrons in the magnetoresistance of multilayers of nonmagnetic vetals /Protsenko I.Yu., Odnodvorets L.V., Protsenko S.I., **Shumakova M.O.** //Probl. Atomic Sci. Technol., №1 (101), P. 121-123 (2016) − **Q3**. (*Personal contribution - participated in the search of literature, obtaining experimental data on the topic of the article, the preparation of section 3 and the layout of the text*).

5. The concentration anomaly of strain coefficient binary film system based on Au and Fe atoms/ Pylypenko O.V., Odnodvorets L.V., **Shumakova M.O**., Protsenko I.Yu. //Probl. Atomic Sci. Technol. №5 (105), P. 131-135 (2016) − **Q3**.

(*Personal Contribution - Sampling, Electronographic Research, Section 2 Preparation*).

Scientific works of approbation character

6. **Shumakova M.O.**, Rylova A.K. On the possible cause of abnormally small GMR in granular film alloys// Матеріали міжнародної конференції ФЕЕ-2020.- Суми: СумДУ, 2020. (*Personal contribution - calculations and preparation of the text of the report*).

7. **Shumakova M.,** Odnodvorets L.V. Electrophysical Properties of Granular Film Alloys as Elements of Sensor Electronics//LIV Zakopane School of Physics International Symposium, May 21-25, 2019, Zakopane, Poland (2019). (*Personal contribution - Experimental research and calculations*).

8. **Shumakova M.,** Odnodvorets L.V. Electrophysical Properties of Granular Film Alloys as Elements of Electronics//International Conference Nanomaterials: Applications and Properties'2019, Septembe 15-20, 2019, Odesa, Ukraine. (*Personal contribution - Experimental research and calculations*).

9. Approbation of the Semiphenomenological Model for Magnetoresistance of Films Based on Magnetic and Noble Metals/ **Shumakova M.O.,** Odnodvorets L.V., Protsenko S.I., Rylova A.K. // XVII International Freik Conference on physics and technology of thin films and nanosystems. Ivano-Frankivsk, May 20-25, 265 (2019). (*Personal contribution - Experimental research and calculations*).

10. **Shumakova M.,** Odnodvorets L.V., Protsenko I.Yu./ Physical Properties of Film Alloys Based on Ferromagnetic and Noble Metal // International Research and Practice Conference «Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2016».- Lviv: LNU 83 (2016). (*Personal Contribution - Experimental Research and Presentation*).

11. **Шумакова М.О.,** Однодворець Л.В., Проценко І.Ю. Метод формування плівкових матеріалів із спін-залежним розсіюванм електронів//Тези доповідей «Міжнародна конференція студентів і молодих

науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2014».- Львів: ЛНУ ім. І.Франка, 2014.- С.151.

(Personal contribution - participated in the search for literary sources).

12. Temperature and concentration dependences of anisotropic magnetoresistance film materials/ Protsenko S.I., Hrychanovs'ka O.A., Odnodvorets L.V., Protsenko I.Yu, **Shumakova M.O.** //Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties, V. 4, № 1, P. 0100-1−0100-2 (2015).

(Personal contribution - participated in the analytical work).

Scientific works that further reflect the results

13. Features strain properties anomalous small of strain coefficient/ Protsenko I.Yu, Tyschenko K.V., Odnodvorets L.V., **Shumakova M.O.** //J. Mech. Eng. Technol.- V. 1, № 1, P. 34-39 (2013). (*Personal contribution - participated in the experimental studies*).

14. Strain Effect on Magneto-optical and Magnetic Properties of Film System Based on Fe and Pt/ Cheshko I.V., Makukha Z.M., Odnodvorets L.V., **Shumakova M.O.,** Velykodnyi D.V., Protsenko I.Yu. // Universal J. Mater. Sci.- № 1(2).- P. 13-17 (2013). (*Personal Contribution - Participated in experimental research*).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ 19
ВСТУП 21
РОЗДІЛ 1 ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГРАНУЛЬОВАНИХ 29
ПЛІВКОВИХ СПЛАВІВ (Літературний огляд) 29
1.1 Плівкові сплави на основі атомів Fe і Ag або Au 32
1.1.1 Структурно - фазовий склад 32
1.1.2 Електрофізичні та магніторезистивні властивості 36
1.1.3 Гіганський магнітний опір 39
1.2 Фізичні властивості плівкових сплавів на основі атомів Co і Ag або Au 42
1.2.1 Структурно - фазовий склад 42
1.2.2 Електрофізичні та магніторезистивні властивості 44
1.2.3 Гігантський магнітоопір 45
Висновки до розділу 1 51
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ 54
2.1 Формування гранульованих плівкових сплавів 55
2.2 Методи контролю та елементного складу 57
2.3 Методика вимірювання опору, термічного коефіцієнту опору та магнітоопору 62
Висновки до розділу 2 65
РОЗДІЛ 3 ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ ГРАНУЛЬОВАНИХ СПЛАВІВ 67
3.1 Електронно-мікроскопічні та дифракційні дослідження кристалічної структури 67
3.2 Елементний склад плівкових матеріалів, оцінка концентрації домішкових атомів 75
3.3 Електрофізичні властивості 82
3.3.1 Плівкові матеріали на основі Fe і Ag 82

3.3.2 Плівкові матеріали на основі Co і Ag або Au 84
3.3.3 Порівняння експериментальних результатів із феноменологічною теорією 90
Висновки до розділу 3 94
РОЗДІЛ 4 МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ ГРАНУЛЬОВАНИХ СПЛАВІВ 98
4.1 Плівкові матеріали на основі Fe і Ag або Au 98
4.2 Плівкові матеріали на основі Co і Ag або Au 100
4.3 Напівкласична теоретична модель магніторезистивних властивостей твердих розчинів – основи гранульованих плівкових сплавів 104
4.4 Температурна і концентраційна залежність ГМО і АМО 113
4.5 Узагальнення отриманих результатів 119
Висновки до розділу 4 130
ВИСНОВКИ 134
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 139

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

d_i; d; D – товщина окремого шару; загальна товщина плівкової системи; товщина підкладки

d_{hkl}, hkl – міжплощинні відстані; індекси Міллера

ОЦК, ГЦК, ГЩП – об'ємноцентрована і гранецентрована кубічна, гексагональна щільнопакована

a – параметр решітки

Ме; $Me_1(Me_2)$ – позначення металу; неупорядкований твердий розчин (т.р.) Me_2 в Me_1

П; $Me_1/Me_2/П$; $[Me_1/Me_2]n/П$ – підкладка; двошарова плівка: мультишар

R; ρ; β – електричний опір; питомий опір; термічний коефіцієнт опору (ТКО)

ρ_m – питомий магнітний опір

МО; АМО; ГМО – магнітоопір; анізотропний магнітоопір; гігантський магнітоопір

β_{mB}; β_{mT} – магнітний і термічний коефіцієнт ρ_m

$T_п$, $T_в$, $T_{вим}$, $T_д$ – температура підкладки; відпалювання, вимірювання, заліковування дефектів

B – індукція магнітного поля

S, μ_B – спін (магнітний момент) гранули; магнетон Бора

СЗРЕ – спін-залежне розсіювання електронів

λ_0 (СДВП) – середня довжина вільного пробігу електронів провідності

c_i, c_{Mei} – концентрація в ат. % і-го елементу

ρ_i; μ_i, N_a – густина і молярна маса і-го елементу; число Авогадро

r_0, $n_г$, $n_{т.р.}$, $\Delta l_{m.p.}$ – середній радіус гранули; поверхнева концентрація гранул і фрагментів т.р.; довжина фрагменту т.р.

$\alpha = \frac{\Delta l_{m.p.}}{r_0}$ – коефіцієнт гранулізації

$\rho_г$; $\rho_{m.p.}$ – питомий опір матеріалу гранул і т.р.

ЕДС – енергодисперсійна спектрометрія

$F_0(E)$, E – функція розподілу дефектів; енергія активації заліковування дефектів

B_S, B_c – поле насичення, коерцитивність

r_B – радіус спіральної траєкторії електрона у магнітному полі

σ_i, σ_{i0}; $F_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{0i}}$ – питома провідність плівки або масивного і-го матеріалу; функція Фукса

$\beta_B^K, \beta_{0i}^K, \beta_{pi}^K, \beta_{ri}^K, \beta_{Qik}^K$ – магнітні коефіцієнти загального опору плівкової системи, СДВП, коефіцієнта дзеркальності (p), проходження межі зерна (r_i), інтерфейсу (Q_{ik})

K – індекс однієї з трьох взаємних орієнтацій струму та магнітного поля

$k_i = \frac{d_i}{\lambda_{0i}}, m_i = \frac{L_i}{\lambda_{0i}}$ – зведена товщина і-го шару, зведений середній розмір кристалітів і-го шару

α_B – магнітострикційний коефіцієнт

M – магнітний момент окремого шару

Р, АР – позначення паралельної та антипаралельної орієнтації магнітних моментів окремих шарів

$\beta_T^{AMO}, \beta_C^{AMO}$ – термічний і концентраційні коефіцієнти АМО

МОКЕ – магніто-оптичний ефект Керра

ВСТУП

Актуальність теми. Широке застосування наноплівкових матеріалів у сенсорній техніці, спінтроніці, мікроелектроніці, сприяють вирішенню багатьох задач прикладного характеру. Поряд із цим, тонкі плівки є специфічними об'єктами, в яких реалізується велика кількість фізичних ефектів, які взагалі не реалізуються або слабко виражені у масивних зразках. До числа таких ефектів відносять ряд розмірних явищ в електрофізичних, магніторезистивних властивостях, дифузійних та термодинамічних процесах.

Указані явища мають свої особливості у гранульованих плівкових твердих розчинах (т.р.), які формуються на основі парамагнітних (матеріал матриці) та магнітних (матеріал гранул) компонент, оскільки на магнітних моментах (спінах) гранул реалізується спін-залежне розсіювання (СЗРЕ) спін-поляризованих електронів провідності, що спричиняє ефект гігантського магнітного опору (ГМО). Очевидно, що терморезистивні (питомий опір (ρ) і термічних коефіцієнт (ТКО), тензочутливість та ін.) властивості також будуть мати свої, ще маловивчені, особливості електроперенесення в умовах СЗРЕ. Електрофізичні і магніторезистивні властивості мають свої особливості у гранульованих т.р., сформованих на основі компонент із необмеженою або обмеженою взаємною розчинністю. У гранульованих плівках реалізуються два спінових і один омічний канали провідності, конкуренція яких і буде визначати електрофізичні та магніторезистивні властивості.

На момент постановки задачі досліджень ситуація склалася таким чином, що був накопичений великий масив результатів експериментальних досліджень ефекту ГМО і, в меншій мірі, електрофізичних властивостей, результати яких не були узагальнені з

точки зору впливу технологічних умов формування гранульованих т.р., причин широкого розкиду величини МО чи ГМО, впливу спіну гранул та ін. на величину і характер магнітоопору. Майже очевидним був факт того, що в нанорозмірних плівках товщиною до 50 – 70 нм спостерігається аномально мала величина ГМО (умовний критерій малості – менше 0,50 %) і відносно мала величина ТКО (менше $5 \cdot 10^{-3}$ K^{-1}).

Не вивчалося зовсім питання, пов'язане із деградацією тонких плівок, яка відбувається у результаті релаксації внутрішніх мікронапружень у плівці та хімічній взаємодії із інородними атомами газів, які попадають у плівку в процесі конденсації та термообробки. І, насамкінець, різними авторами була породжена термінологічна плутанина з точки зору формульного позначення фазового і елементного складу плівок. у деяких авторів один і той же плівковий матеріал може позначатися як інтерметалід, бінарний сплав чи мультишар.

Таким чином, усе викладене вище дає інформацію про актуальність проблеми, спроба вирішення якої була здійснена у даній роботі, та важливість напряму наших досліджень в області сучасного наноматеріалознавства як у прикладному, так і фундаментальному аспектах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі електроніки, загальної та прикладної фізики Сумського державного університету в рамках бюджетної тематики: «Вплив процесів гранулізації і спін-залежного розсіювання електронів на фізичні властивості плівкових твердих розчинів» (2015 – 2017 рр.) №0115U000689; «Термостабільні металеві спін-клапани для реалізації спінових клапанів в компонентах гнучкої сенсорної електроніки» (2017 – 2020 рр.) №0117U003925. Окрім того,

роботу було підтримано Грантом Польської академії наук для участі у роботі LIX Школи з фізики (м. Закопане, 2019 р.).

Мета та завдання досліджень. Метою роботи є встановлення фізичного механізму реалізації відносно малих і аномально малих величин ТКО і ГМО гранульованих плівкових сплавах із обмеженою взаємною розчинність атомів.

Для досягнення мети в роботі вирішувалися наступні завдання:

– освоєння технології формування гранульованих плівкових сплавів на поверхні природньоокисленого шару SiO_x/Si при пошаровій або одночасній конденсації компонент або при формуванні квазігранульованих зразків;

– характеризація плівкових матеріалів за допомогою методів ПЕМ, РЕМ та ЕДС стосовно їх кристалічної структури, фазового і елементарного складу, ступінь забруднення атомами залишкової атмосфери та підкладки;

– з'ясувати концентрацію легких атомів газів (O, C, N) у плівкових матеріалах, розрахувати енергію активації заліковування комплексів «вакансія - легкий атом» та зробити висновок стосовно можливого впливу цих атомів на кінетичні властивості плівок;

– сформувати гранульовані плівкові сплави, здійснити вимірювання температури і польової залежності питомого опору, розрахувати величини ТКО і ГМО;

– здійснити розроблення напівкласичної моделі для магнітного коефіцієнту опору розбавлених т.р., в якій враховуються усі можливі механізми розсіювання електронів;

– використовуючи власні експериментальні результати і відому феноменологічну та запропоновану напівкласну моделі, максимально коректно розрахувати величину термічного і магнітного коефіцієнтів магнітного питомого опору (ТК ρ_m і МК ρ_m, де ρ_m – доля питомого

опору, яка обумовлюється процесами розсіювання спін-поляризованих електронів на магнітних моментах (спінах) гранул;

– адаптувати відому модель для розрахунків залежності ρ_m від середнього спіна гранул (S) для розрахунків ТК ρ_m і МК ρ_m, оскільки термічні коефіцієнти визначаються із значно більшою точністю, ніж ρ_m; отримати розрахункові залежності від S;

– на феноменологічному рівні проаналізувати температуру і концентрацію залежності ГМО і АМО.

Об'єкт дослідження – кінетичні явища в гранульованих плівкових сплавах в умовах дії температури (до 900 K) і магнітного поля (до 0,7 Т).

Предмет дослідження – кристалічна структура, фазовий склад, ступінь забруднення атомами залишкової атмосфери і підкладки, електрофізичні та магніторезистивні властивості гранульованих плівкових сплавів на основі Ag або Au та Fe або Co, в яких реалізуються відносно малі або аномально малі величини ТКО і ГМО.

Методи дослідження. У процесі виконання роботи були використані такі апробовані методи у пліковому матеріалознавстві, а також відомі підходи до розробки класичних моделей у кінетичних явищах:

– плівкова технологія одночасного або пошарового осадження окремих компонент;

– гомогенізація фазового складу шляхом термообробки;

– ПЕМ і РЕМ мікроскопія, електрографія, енергодисперсійна спектроскопія;

– високоточна резистометрія для вимірювання опору плівок при відсутності або дії температури або індукції магнітного поля;

– розрахунки ТК ρ_m і МК ρ_m на основі експериментальних досліджень із використанням відомої феноменологічної та запропонованої напівкласичної моделей.

Наукова новизна отриманих результатів. У поєднанні різних експериментальних методів, розрахунків на основі відомих феноменологічної, класичної та запропонованої напівкласичної моделей проведено систематичне дослідження кінетичних властивостей гранульованих плівкових сплавів із відносно малим ($(1 – 5)\cdot10^{-3} \cdot K^{-1}$) ТКО та аномально малим ((0,01 – 0,5) %) ГМО. Отримані наступні основні наукові результати:

1. Шляхом термообробки наноплівкових матеріалів, які отримані при одночасній або пошаровий конденсації компонент, сформовані гранульовані плівкові сплави із середнім радіусом гранул r_0 = (2 – 6) нм, концентрацією $8 \cdot 10^{14} – 2 \cdot 10^{15} \cdot м^{-2}$ та величиною $\rho = 1{,}6 \cdot 10^{-6} – (2 – 8) \cdot 10^{-7}$ Ом · м і ТКО = $(1 – 3)\cdot10^{-3} \cdot K^{-1}$ та ГМО = (0,01 – 0,50) %.

2. Вперше експериментально виміряна концентрація легких атомів (O, C, N) у гранульованих плівкових сплавах, які отримувалися на загальноприйнятих підкладках SiO_x/Si; було встановлено, що концентрації мають такі величини: 2 ат. % (атоми O), менше 1 ат. % (атоми C) і близько 0 ат. % (атоми N).

3. Установлено, що ці атоми приймають участь у заліковуванні дефектів типу вакансіонних комплексів і не впливають на електрофізичні та магніторезистивні властивості.

4. Вперше запропоновано теоретичну напівкласичну модель для магнітного коефіцієнту слабкорозбавлених т.р., яка коректно враховує залежність від магнітного поля не тільки середньої довжини вільного пробігу електронів, але і коефіцієнтів дзеркальності проходження межі зерен та інтерфейсів.

5. На основі розрахунків залежності ТК ρ_m і МК ρ_m від середнього магнітного моменту (спіна) гранул встановлена фізична причина реалізації відносно малих ТКО і аномально малих ГМО, яка пов'язана із

малим спіном гранул або неефективним СЗРЕ, на гранулах із відносно великим спіном, через малу їх концентрацію.

Практичне значення отриманих результатів.

1. Результати елементного аналізу плівок дозволяють гарантувати технологічну чистоту (концентрація легких атомів менше 3 ат. %) плівкових наногранульованих сплавів на основі Ag або Au та Fe або Co.

2. Запропоновані у роботі феноменогічні моделі для термічних коефіцієнтів ГМО і АМО дозволяють у режимі експрес-методу прогнозувати температурну залежність ГМО і АМО.

3. Запропонована напівкласична модель для магнітного коефіцієнту опору твердих рочинів дозволяє провести розрахунки спінів гранул, що знайде своє застосування у спінтроніці.

4. Установлення фізичних причин відносно малих і аномально малих величин ТКО і ГМО відкриває можливість цілеспрямовано управляти електрофізичними і магніторезистивними властивостями гранульованих плівкових сплавів.

5. Результати роботи використовуються у навчальному процесі СумДУ при виконанні лабораторних робіт з дисципліни «Прилади та методи дослідження плівкових матеріалів».

Особистий внесок здобувача. Безпосередньо автором здійснено:

– пошук та аналіз літературних джерел за темою дисертації;

– постановка, виконання та обробка результатів експериментальних досліджень;

– розрахунки дуже важливих термо- і магніторезистивних величин ТКО, МО, ГМО, ТКρ_m і МКρ_m;

– участь у підготовці окремих розділів публікацій, текстів тез доповідей, участь у роботі конференцій, як доповідача.

Співавторами наукових праць є науковий керівник д.ф. - м.н., проф. Однодворець Л.В., д.ф.-м.н. проф. Проценко І.Ю. та інші наукові

співробітники кафедри електроніки, загальної та прикладної фізики. У наукових працях, опублікованих у співавторстві, дисертанту належить фактичний матеріал.

Співавтором однієї наукової праці дисертанта захищена така дисертація: Пилипенко О.В. «Електрофізичні та магніторезистивні властивості плівкових систем на основі Fe, Ni та Ag або Au», Суми, 2019, 179 с. Постановка мети та завдань, обговорення і узагальнення результатів проведені разом з науковим керівником.

Апробація матеріалів дисертації. Основні положення роботи викладено та обговорено на наукових конференціях різного рівня: Міжнародна науково-технічна конференція студентів та молодих вчених «Фізика, електроніка, електротехніка» (м. Суми, 2020);

International Symposium LIV Zakopane Schoolof Physics (Zakopane, Poland, 2019); XVII International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivs'k, 2019);

9-th International Conference on Nanomaterials, Applications and Properties (Odesa, 2019); International Research and Practical Conference «Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2016 (Lviv, 2016); International Conference Nanomaterials: Applications and Properties (Lviv, 2015);

Міжнародна наукова конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2014» (Львів, 2014).

Публікації. Результати дисертації опубліковані у 14 працях, серед яких 7 статей, у т.ч. 5 статей, що обліковуються наукометричною базою Scopus, та відносяться до фахових видань України і 7 тез доповідей та 2 статей, які додатково відображають результати дисертаційної роботи.

Обсяг і структура дисертації. Дисертаційна робота викладена на 135 сторінках друкованого тексту, складається зі вступу, 4 розділів, загальних висновків та списку використаних джерел. Обсяг основного тексту дисертації складає 153 сторінки друкованого тексту. Робота

ілюстрована 10 таблицями і 31 рисунками, у тому числі 4 таблицями і 6 рисунками на окремих сторінках та 25 рисунками у тексті дисертації. Список використаних джерел містить 123 найменувань, з них 16 кирилицею та 107 латиницею.

РОЗДІЛ 1
ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГРАНУЛЬОВАНИХ ПЛІВКОВИХ СПЛАВІВ (Літературний огляд)

Відкриття [1] нового типу матеріалів – гранульованих плівкових сплавів – сприяло подальшому теоретичному і експериментальному вивченню не тільки явища гігантського магнітоопору (ГМО), але і магнітних та електрофізичних властивостей, таких як питомий опір (ρ), термічний коефіцієнт опору (ТКО – β), коефіцієнт тензочутливості (КТ – γ), магнітоопір (МО), намагніченість (М) та ін. Формування магнітних гранул Co чи Fe у неферомагнітній матриці у вигляді твердого розчину (т.р.) на основі атомів парамагнітних металів (наприклад, Cu, Ag, Au) обумовлює появу нових ефектів спін-залежного розсіювання електронів (СЗРЕ) у порівнянні з мультишарами без елементів гранульованого стану. Мова іде про те, що у випадку мультишарів на величину ГМО впливають такі процеси як спін-орбітальне, обмінне та електрон-магнонне розсіювання (див., наприклад, [2]). При переході до одношарових плівкових гранульованих сплавів не очікується велике значення ГМО, хоча поряд із вказаними вище механізмами розсіювання електронів з'являються два нових – розсіювання на поверхні і в об'ємі гранул [3], що призводить до додаткового зменшення довжини спін-дифузійного пробігу електронів ($\lambda_0^{s\text{-}d}$). У напівкласичній теорії [3] допускається, що величина $\lambda_0^{s\text{-}d}$ менше масштабу структурних неоднорідностей (середній радіус гранул (r_0) та немагнітні міжгранульні проміжки, або фрагменти т.р. (Δl_{ss}) між двома сусідніми гранулами). При такому допущенні не слід очікувати велике розрахункове значення ГМО у порівнянні із ГМО, отриманого у рамках квантового формалізма Кубо, в якому допускається, що $\lambda_0^{s\text{-}d} >> r_0$.

У роботі [4] в рамках мікроскопічного підходу було теоретично показано, що у гранульованих плівках може мати місце ефект анізотропії (порядка декількох %) як МО, так і ГМО, тобто їх величина залежить від орієнтації струму у площині плівки відносно намагніченості. Причиною АМО і АГМО є спонтанна анізотропія опору феромагнітного матеріалу в плівці. Автори [5] описали ефект від'ємного ГМО у гранульованих мікродротах, що пов'язано із СЗРЕ на локалізованих магнітних моментах атомів у міжгранулярних проміжках.

Поряд із теоретичними дослідженнями накопичений значний експериментальний матеріал стосовно фізичних властивостей гранульованих плівок. Необхідно акцентувати увагу на двох обставинах, які мають безпосереднє відношення до проблеми гранульованих плівкових сплавів. По-перше, ми будемо чітко розрізняти гранульовані тверді розчини, які формуються у системах із обмеженою розчинністю магнітної компоненти у ГЦК решітці Cu, Ag чи Au. Зерномежова і обмежена об'ємна дифузія атомів магнітної компоненти спричиняє утворення окремих сегрегацій атомів, які не розчинилися у решітці немагнітної компоненти, у вигляді нанорозмірних гранул, як правило сферичної форми. Такий гранульований плівковий сплав (ГПС) може бути сформований при одночасній конденсації компонент (Me_1 + Me_2)/П або при відповідній термообробці дво- чи багатошарових (наприклад, (Me_3/Me_2/Me_1/П) плівкових систем [6]. Поряд із цим ми будемо використовувати термін «квазігранульовані плівки» (КГП), які формуються шляхом конденсації острівцевої плівки (ОП) магнітної компоненти на шар немагнітної компоненти із наступною термообробкою верхнього шару немагнітної компоненти [7].

Таким чином, магнітні острівці (будем називати їх квазігранули), які, скоріше за все, будуть неправильної форми, впроваджуються у провідну матрицю (це може бути і діелектрична матриця). Відмітимо, що

автори [8] також розглядають три групи гранульованих плівок: магнітні метал-метал гранульовані плівки (1); магнітні метал-діелектрик гранульовані плівки (2) і магнітні нанокластерні гранульовані плівки (3). На наш погляд більш правильно групу (3) називати квазігранульованою плівковою системою. В обох випадках як гранули, так і квазігранули будуть мати певний розподіл за розмірами. Відносно великі або малі гранули і острівці будуть давати різний внесок у величину ГМО, оскільки нанорозмірні гранули і острівці можуть мати суперпарамагнітні властивості [9]. До такого висновку прийшли автори [10] при дослідженні ГМО у гранульованих плівках на основі Co і Ag.

Зупинимося більш детально на термодинамічному аспекті (механізмі) формування вказаних трьох типів гранульованих плівок (ГП). Перший механізм пов'язаний із ідеями роботи [1] і гранульований плівковий сплав (ГПС) у цьому випадку слід називати класичним, оскільки формування гранул відбувається у відповідності із законами термодинаміки. При одночасній конденсації магнітної і парамагнітної компонент їх атоми із однаковою ймовірністю будуть локалізуватися на т. зв. активних центрах підкладки (прийнято вважати, що це електрично заряджені мікродефекти у вигляді поверхневих вакансій, «обірваних» ковалентних зв'язків, інорідних атомів і т.п.). Поверхнева дифузія атомів, рушійною силою якої буде вирівнювання хімічних потенціалів кожної із компонент, призведе до утворення матриці ГПС у вигляді твердого розчину (т.р.) на основі надлишкової компоненти (у даному випадку мова іде про ГЦК фазу на основі Ag або Au). Магнітні гранули будуть формуватися у термодинамічно рівноважних або квазірівноважних умовах (звідси і запропонована нами назва «класичний механізм»). У цьому випадку основний внесок у дифузійні процеси дає поверхнева дифузія, оскільки коефіцієнт об'ємної дифузії атомів магнітної компоненти в об'ємі т. р. на багато порядків менше коефіцієнту поверхневої дифузії. Таким чином процес формування ГПС можна

розглядати як рівноважний і гранули будуть мати енергетично вигідну форму, близьку до сферичної.

При формуванні ГПС на основі багатошарової плівки із магнітних і парамагнітних шарів поверхнева дифузія атомів не відіграє якоїсь помітної ролі, оскільки при пошаровій конденсації полікристалічних шарів атоми магнітної компоненти попадають у базовий шар по механізму зерномежової дифузії із наступною об'ємною дифузією із межі зерен в об'єм базового шару. У процесі конденсації цей процес іде досить повільно, тому його необхідно активувати термічним шляхом. Знову ж таки, об'ємна дифузія атомів із магнітного шару в базовий, як і з меж зерен в об'єм, протікає не інтенсивно навіть при термічній активації процесу. Ми приходимо до висновку, що у ГПС другого типу буде реалізуватися менш ефективна гранульована система з точки зору СЗРЕ.

Стосовно третього типу ГПС, то це по своїй суті різновид другого типу, коли магнітний шар у вигляді ОП знаходиться між шарами парамагнетика. З точки зору СЗРЕ це найменш ефективна плівкова система через поверхневу локалізацію острівців, їх малу концентрацію і неправильну форму.

Слід вказати, що і у перших двох випадках збільшення концентрації гранул призведе до їх коалесценції і переходу від рівноважної до крабовидної форми.

1.1 Плівкові сплави на основі атомів Fe і Ag або Au

1.1.1 Структурно - фазовий склад

Не дивлячись на те, що питання про структурно-фазовий стан плівок на основі Fe і Ag або Au аналізувалося у самих ранніх роботах (див, наприклад, [11 – 14]) найбільш детальні дослідження, на наш

погляд, були проведені авторами робіт [15, 16]. Перш за все, вказані автори спостерігали утворення обмеженого т.р. атомів Fe у ГЦК решітці Ag при концентрації c_{Fe} до 48 [15] або 38 ат. % [16]. Параметр решітки т.р. Ag (Fe), згідно [16] зменшується від 0,4078 до 0,4029 нм при збільшенні c_{Fe} від 0 до 38 ат. %. Дуже важливим є той факт, що автори [16] провели дослідження фазового складу плівок при c_{Fe} = 60 – 90 ат. %, що у сукупності із даними роботи [15], дозволяє майже повністю перекрити весь діапазон концентрацій атомів Fe. Як установили автори [15] при великих концентраціях атомів Fe формується другий т.р. α - Fe (Ag) із параметром ОЦК решітки дещо більшим, ніж у масивному Fe. При концентрації $c_{Fe} \cong 49$ ат. % спостерігаються обидва тверді розчини. Відмітимо, що аналогічний фазовий склад спостерігається у плівках на основі Fe і Au (див. підрозділ 3.1), а плівки т.р. Ag (Fe), на відміну від т.р. α - Fe (Ag), мають гранульовану структуру. Важливо також відмітити, що гранульована структура формується незалежно від методів конденсації і вихідного структурного стану. Виходячи із літературних даних, можна стверджувати, що найчастіше автори використовують метод магнетронного розпилення [11, 12, 16, 17 − 22] при пошаровій або одночасній конденсації окремих компонент. Крім того, необхідно підкреслити, що із вказаних вище робіт лише автори [11, 12, 16, 22] методом рентгенографії аналізували фазовий склад, а висновок про гранульований стан робився на основі спостереження ефекту ГМО [11, 12]. Виключенням у даному випадку може бути робота [16], у якій наведені результати мікроскопічних досліджень гранульованого плівкового т.р. (розмір гранул від 10 до 40 нм). Ці результати лише якісно корелюють із даними [22]: при c_{Fe} < 20 ат. % формується т.р. без елементів гранульованого стану; при 20 ат. % < c_{Fe} < 32 ат. % в т.р. з’являються гранули α - Fe дуже малих розмірів, а при c_{Fe} > 32 ат. % гранули досягають розмірів біля 10 нм.

Згідно даних робіт [15, 23, 24] при лазерному випаруванні плівкові матеріали на основі Fe і Ag мають гранульовану структуру. При електронно-променевому випаруванні і пошаровій конденсації [25, 26] формується мультишарова структура, дифракційна картина і мікроструктура якої представлена на рис. 1.1.

Слід звернути увагу, що автори [26] некоректно інтерпретують данні рентгенографії (Рис. 1.1 а), оскільки лінії ГЦК т.р. позначають як лінії Ag і Fe. Відмітимо, що це дуже типовий «недогляд» багатьох авторів.

Як буде показано нами (підрозділ 3.1) при відпалюванні таких структур до 700 – 900 К в них відбувається перемішування атомів і формування гранульованого стану. Автори [14] сформували гранульовану плівкову систему методом іонного розпилення із середнім розміром гранул α - Fe 11 нм.

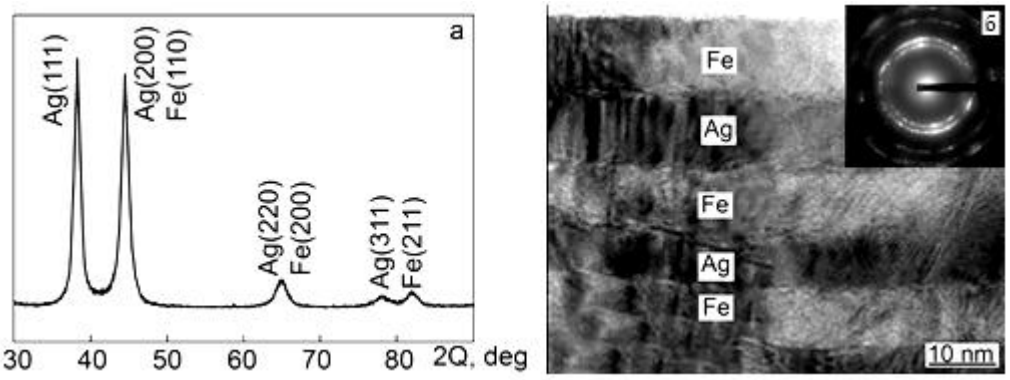


Рис. 1.1 Рентгенограма (а) і мікрознімок (cross-section) (б) мультишару $[Fe/Ag]_n/П$ та відповідна електронограма (вставка на позиції б). Із роботи [26]

Метод іонно-променевого змішування [27, 28] дозволяє також сформувати гранульовану систему, причому у випадку [28] як із гранул α - Fe, так і гранул Ag із розмірами 10 – 20 нм. Аналіз літературних даних вказує на те, що гранульовані плівки можна сформувати методами

молекулярної епітаксії [29], золь-гель методом [30] або одночасною конденсацією кластерів Fe і атомів Ag [13]. Деяким дисонансом виступають результати роботи [31], в якій авторам не вдалося сформувати гранульований т.р. при препаруванні плівок методом двоелектродного електроосадження, оскільки месбауеровські спектри вказують на те, що атоми Fe розподілені рівномірно в матриці Ag.

Систематичні дослідження фазового складу плівок на основі Fe і Au були проведені у роботах [32 – 38], автори яких спостерігали формування ГЦК т.р. Au (Fe) із параметром решітки a = 0,400 – 0,404 нм [32, 33, 37, 38], який при збільшенні температури до 820 К зменшується [33] до величини a = 0,399 нм. Очевидно, що таке зменшення можна пояснити процесами упорядкування в т.р. Au (Fe) при відпалюванні зразків. Відмітимо, що автори [36] спостерігали в т.р. Au (Fe) величину a = 0,417 нм, що, на їх думку, означає можливість формування ГЦК т.р. не тільки на основі Au, але і γ - Fe (Рис.1.2 із [32]).

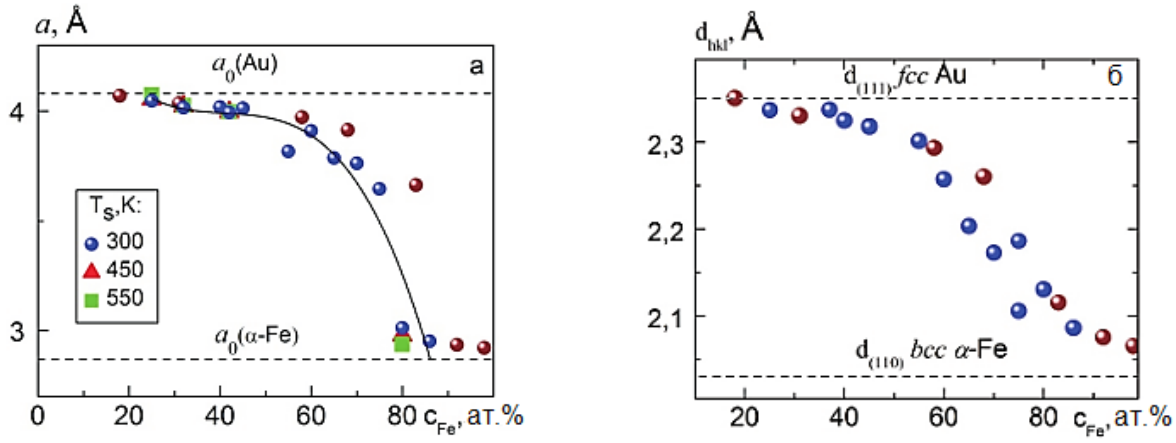


Рис.1.2 Залежність параметра решітки плівкового т.р. Au(Fe) від концентрації атомів Fe (а) та міжплощинних відстаней d_{111} т.р. Au(Fe) і d_{110} для α - Fe (б). Із роботи [32]

Згідно даних [32, 34] при збільшенні концентрації до 80 ат. % Fe [32], чи до 65 ат. % Fe [34] відбувається фазовий перехід до

т.р. α - Fe (Au) (згідно наших даних [38] цей перехід відбувається при c_{Fe} > 60 ат. %, що підтверджує результат [34]). Відмітимо, що автори [37] також спостерігали початок цього фазового переходу при збільшенні c_{Fe} від 36 до 66 ат. %.

1.1.2 Електрофізичні та магніторезистивні властивості

У літературі відома дуже обмежена кількість результатів стосовно електрофізичних властивостей гранульованих плівок на основі Fe і Ag. Мова іде про температурну залежність опору, концентраційну залежність ТКО та дослідження тензоефекту. Одна із таких робіт [39] присвячена вивченню температурної залежності провідності епітаксіальної багатошарової системи Fe/Ag на підкладках GaAs (100) та GaAs (110), які розглядаються як хороший кандидат спін-поляризованого інжектора електронів в GaAs гетероструктуру. Таким чином, робота [39] не має прямого відношення до предмету нашого розгляду. До деякої міри такий же висновок можна зробити стосовно роботи [24], в якій представлені результати дослідження температурної залежності опору (інтервал температур 50 – 300 К) гранульованих плівок із концентрацією c_{Fe} = 20 – 70 ат. %, отриманих одночасним лазерним випаруванням. Особливість досліджень [24] полягає в тому, що плівки конденсувалися на дві різних типи підкладки із p-типу Si, допірованих атомами B (B - doped) із шаром SiO_2 (товщина 1 − 2 нм): підкладка товщиною 200 мкм із низьким питомим опором ($1{,}5\cdot10^{-4}$ Ом·м) та підкладка товщиною 380 мкм із високим питомим опором ($7 – 25\cdot10^{-2}$ Ом·м). Автори акцентують увагу на тому, що між підкладкою і шаром гранульованої плівки (товщина 120 – 150 нм) утворюється аморфний інтерфейс із атомів Ag, Fe і Si товщиною 7 – 10 нм, і, що такий інтерфейс формується також при конденсації гранульованого сплаву на основі Co і

Ag. Автори спостерігали різний характер температурної залежності опору гранульованих плівок: на низькоомній підкладці опір в інтервалі 70 – 212 К монотонно збільшується, як і у випадку високоомної підкладки в усьому температурному інтервалі (величина ТКО приблизно $3 \cdot 10^{-4}$ $К^{-1}$), але починаючи із температури Т > 200 К, різко зменшується (ТКО ≅ - $8 \cdot 10^{-3}$ К). Після відпалювання плівок до 370 і 420 К характер температурної залежності в обох випадках не змінюється, лише приблизно у два рази зменшується величина опору.

Автори роботи [25] вивчали магнітні і транспортні властивості гранульованих мультишарів з різною товщиною спейсера Ag: $[Ag\ (2,6)/Fe\ (0,2)]_{75}$ Ag (0,8 – 2,6)/Si (111) (у дужках вказана товщина шарів у нм). Питомий опір гранульованого композиту автори [25] представили у вигляді правила Маттісена із урахуванням електрон-магнонного розсіювання:

$$\rho(\mathrm{T}, \mathrm{B}) = \rho_{\text{зал}} + \rho_{\text{ф}}(\mathrm{T}) + \rho_m(\mathrm{T}, \mathrm{B}), \qquad (1.1)$$

де $\rho_{зал}$ – залишковий опір, який приблизно дорівнює ρ (4,2 К; В);

$\rho_ф(T)$ – внесок у питомий опір електрон-фононної взаємодії;

$\rho_m(T, B)$ – внесок у питомий опір електрон-магнонної взаємодії.

Функція $\rho_ф(T)$ виражається співвідношенням Дебая:

$$\rho_{\phi}(T) = \alpha_1 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^2 dx}{e^x - 1} \qquad (1.2)$$

де a_1 – коефіцієнт нормування залежності $\rho(T, B)$ при $B \to 0$;

Θ_D – температура Дебая.

Розрахунок $\rho_m(T, B)$ здійснювався за співвідношенням:

$$\rho_m(T,B) = \alpha_2(S - \langle S_z \rangle) = \alpha_2 \left[S - \left(S + \frac{1}{2} \right) \coth \frac{(2S+1) g \mu_B B}{2kT} + \frac{1}{2} \coth \frac{g \mu_B B}{2kT} \right], \quad (1.3)$$

де S – загальна величина спіну;

S_z – z компонента спіну ($\frac{\langle S_z \rangle}{S} = B_S$ – функція Бріллюена);

μ_B – магнетон Бора;

B – індукція магнітного поля;

a_2 – коефіцієнт нормування температурної залежності ρ_m (T, B).

При деякій непереконливості у точності розрахунків (наприклад, автори брали величину $\Theta_D \approx 210$ К; використовували величини S = 17 або 12,5 μ_B для різних товщин спейсерів) автори [25] отримали цікаві результати стосовно температурної залежності $\rho_ф(T)$ та $\rho_m(T, B)$. Було установлено, що $\rho(T, 0)/\rho_{зал}$ змінюється у межах від 1,35 ($T \cong 0$ К) до 2,07 ($T \cong 300$ К), а $\rho(T, B)/\rho_{зал}$ – межах від 1,0 ($T \cong 0$ К; B = 12 Т) до 2,07 ($T \cong 300$ К; B = 12 Т).

Дещо неочікувано малою виявилася величина $\rho_m(T, B)$ у порівнянні із $\rho_{зал}$. Наприклад, при B = 12 Т $\rho_m(T, B)/\rho_{зал} \cong 0$ (при Т ≈ 0 К) і збільшується до 0,11 (при $S = 12{,}5\mu_B$) або 0,24 (при $S = 17\mu_B$). Підкреслимо, що у даному випадку мова іде про СЗРЕ на магнітних моментах гранул ОЦК Fe у матриці т.р. Ag (Fe).

Електрофізичні властивості гранульованих плівкових систем на основі Au і Fe залишаються маловивченими. Можливим поясненням цього може бути той факт, що ці властивості споріднених плівкових систем на основі Ag і Fe на даний момент достатньо вивчені і отримані результати можна екстраполювати і на випадок гранульованих плівкових сплавів т.р. Au (Fe) чи т.р. α-Fe (Au). В той же час, отримані нами результати в [38] стосовно концентраційної аномалії деформаційного ефекту в перехідній області т.р Au (Fe) → т.р. α - Fe (Au) дозволяють

сподіватися на можливість реалізації подібних аномалій на прикладі інших властивостей.

1.1.3 Гіганський магнітний опір

У цьому підрозділі ми узагальнимо відомі літературні дані стосовно спостереження ГМО ефекту в гранульованих т.р. Ag (Fe) і Au (Fe) (Таблиця 1.1). На рис. 1.3 представлені залежності ГМО у гранульованих мультишарах $[Ag(d_{Ag})/Fe(d_{Fe})]_{40}/SiO_2(10)/Si$ від товщини плівки Fe у вихідному стані при трьох товщина плівок Ag [18].

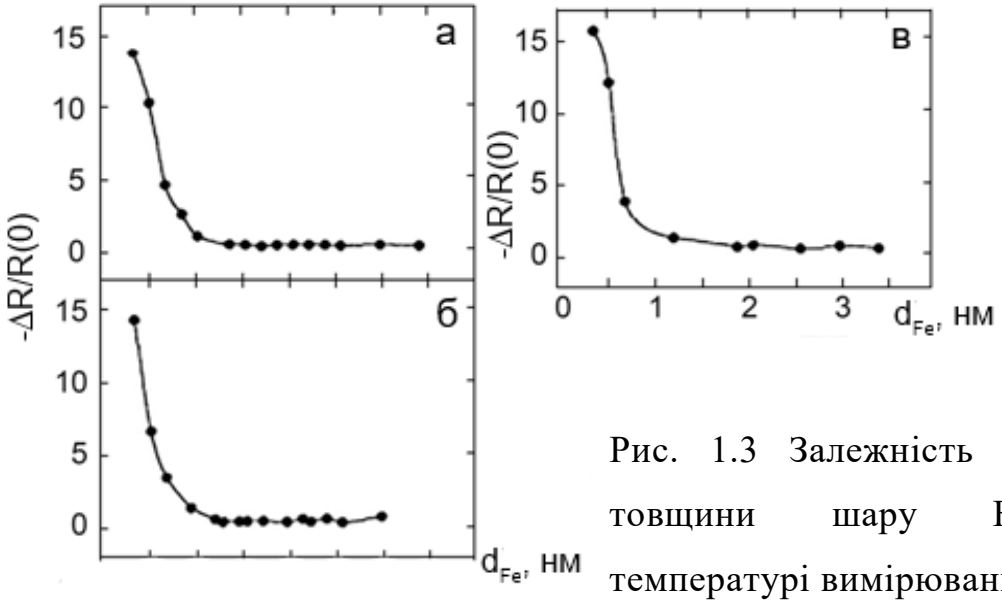


Рис. 1.3 Залежність ГМО від товщини шару Fe при температурі вимірювання 4,2 К із різною товщиною шару Ag у мультишарі $[Ag/Fe]_{40}$/П:1,2 (а); 1,5 (б) і 2,3 нм (в). Із роботи [18]

Відмітимо також, що відносно мала величина ГМО у роботі [19] пов'язана із великою товщиною d_{Ag}, оскільки вже при товщині спейсера $d_{Ag} > 1{,}0$ нм ГМО різко зменшується [18] через неможливість реалізації антиферомагнітної взаємодії між магнітними шарами.

Таблиця 1.1

Ефект ГМО у плівкових системах на основі Ag і Fe

№	Позначення авторів;нм	c_{Fe}, ат.%	$T_{вим}$, К	$T_в$, К	ГМО, %	Індукція, Тл	Джерела
1	200 − 1000	4	4,2	320	14,6	до 2,0	[11]
		17			30,3		
		43			3,9		
		71			1,18		
2	200 − 1000	13	4,2	320	28,6	до 2,0	[11]
		20	77	570	10,2		
		20	300	–	4,22		
		20	300	670	0,70		
3	200	29	–	670 (0,3 Тл)	7,0	до 2	[12]
4	$[Ag(d_{Ag})/Fe(d_{Fe})]_{40}/SiO_2$ d_{Ag} = 1,2; 1,5; 2,3 нм	20 – 33 49 – 65	4,2 300		14,0 0,40	6 6	[17, 18]*
5	Ag(2)/[Fe(2)/Ag(4)/Co(2)/Ag(4)]$_3$/Ag(2)/Si(100); 40	51	–	–	0,2	до 0,06	[19]
6	$Ag_{1-x}Fe_x$	10 – 30	4 – 300	–	до 16	до 5	[21]
7	Гранульований т.р. (Ag)Fe	24 32	– –	– –	7,0 10,0	1,5 1,5	[22]
8	Гранульований т.р. (Ag)Fe	15 25	10 10	– –	1,025 0,30	1,6 1,6	[23]
9	Гранульовані мультишари Fe/Ag	– – –	4,2 120 290	– – –	26,0 15,5 5,55	до 12	[25]

* *У зв'язку із низькими температурами вимірювання у мультишарах, скоріше за все, не стабілізувався гранульований т.р. Автори особливо наголошують на великій ролі товщини шару Fe; при досягненні* $d_{Fe} > 1{,}2$ *нм ГМО при 4,2 К стає меншим, ніж ГМО при 300 К.*

Магніторезистивні, як і електрофізичні, властивості залишаються маловивченими, хоча широкий спектр магнітних властивостей вивчений достатньо повно (див., наприклад, [5, 36]).

Унікальність результатів цих робіт полягає в тому, що автори формують і вимірюють магнітні властивості зразків, в яких магнітні гранули мають різний фазовий склад: $L1_2$ (Fe_3Au), $L1_0$ (FeAu) та $L1_1$ ($FeAu_3$). Було встановлено, що намагніченість насичення фази $L1_2$ майже в 15 разів (300 К) більша у порівнянні із фазою $L1_1$.

Автори [37] провели дослідження МО властивостей нанорозмірних плівкових систем на основі Fe і Au, отриманих пошаровою конденсацією (загальна товщина зразків до 50 нм) із наступним відпалюванням при $T_в$ = 700 – 900 К протягом 30 хв.

Аналіз дифракційних картин [37] вказує на те, що, навіть при малих товщинах шарів Fe (2 $d_{Fe} \cong$ 10 нм) у вихідній системі Fe/Au/Fe/П, атоми Fe не повністю розчиняються у шарі Au.

Це підтверджується тим, що має місце перерозподіл інтенсивностей ліній (111) і (200) т.р. Au (Fe), оскільки $I_{200} > I_{111}$, що пояснюється співпадінням ліній (110) Fe і (200) т.р. Au (Fe).

Очевидно, що при такому фазовому складі не слід очікувати формування досконалого гранульованого сплаву, а, значить, і відносно великих значень МО або ГМО. Підтвердженням цього висновку можуть слугувати результати дослідження ГМО у мультишарах Au/Fe/Au/Fe [40], які представлені на рис. 1.4.

Характерною особливістю залежності питомого опору від температури є дуже незначний вплив магнітного поля на температурну залежність. Наприклад, при температурах вимірюваня 100 – 200 К відносна зміна питомого опору при розміщенні зразка у магнітне поле складає приблизно 13 %, що дозволяє говорити про незначний вплив магнітного поля.

1.2 Фізичні властивості плівкових сплавів на основі атомів Co і Ag або Au

1.2.1 Структурно - фазовий склад

Велика зацікавленість фізичними властивостями плівкових систем на основі Co і Ag стимулювала значну кількість досліджень фазового стану як двошарових плівок, так і мультишарів [54, 55-63]. У одній із найперших робіт [55], в якій були проведені дифракційні дослідження фазового складу мультишарів $[Co/Ag]_n/П$, був зроблений висновок про утворення гранул Co у матриці Ag. Автори [55] називають дану гранульовану систему метастабільним сплавом, хоча позначають як інтерметалід CoAg (в цьому випадку ми маємо справу із термінологічною неузгодженістю).

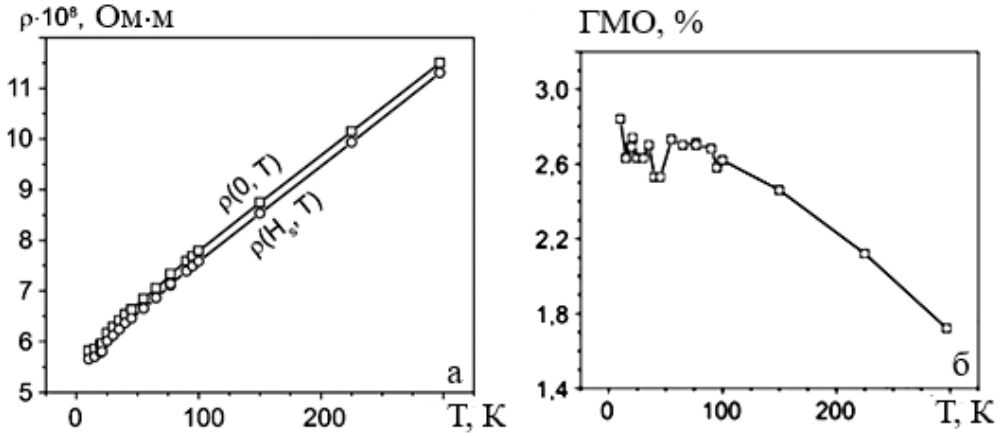


Рис. 1.4 Температурна залежність питомого опору (а) і ГМО (б) у мультишарах Au/Fe/Au/Fe/П. Із роботи [40]

Трактовка цього сплаву як метастабільний, яка зустрічається і в інших авторів, це просто своєрідна екстраполяція на масивні зразки, хоча згідно термодинаміки малих систем у плівкових зразках можливе збільшення рівноважної концентрації розчиненої компоненти. Іншими

словами, гранульовані плівкові сплави слід трактувати як рівноважну термодинамічну систему. Автори [61] на основі рентгенографічних досліджень зробили висновок про формування у плівках на основі Co і Ag перенасиченого (це також трактовка з точки зору масивних зразків) т.р Ag (Co) із ГЦК решіткою (a = 0,4073 – 0,4083 нм). Звернемо увагу, що автори [61], як і [55 – 58, 63], на рентгенограмах спостерігають окремо лінії від ГЦК т.р Ag (Co) (хоча не акцентують свою увагу на цій обставині, а позначають як лінії Ag) та гексагонального Co (очевидно, що це відбиття від площин гранул Co). Узагальнення результатів дифракційних досліджень [62] вказують на те, що параметр решітки т.р Ag (Co) дуже мало відрізняється від параметра решітки плівок Ag (Рис. 1.5.) у широкому інтервалі концентрації атомів Co.

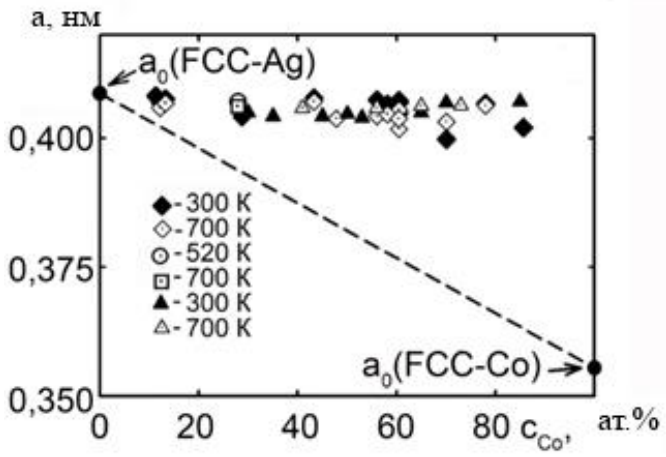


Рис. 1.5 Залежність параметра решітки т.р Ag (Co) від загальної концентрації атомів Co у плівковій системі. Із роботи [62]

Це можна трактувати як стабілізацію т.р Ag (Co) заміщення, що і спричиняє незначне зменшення параметра решітки. Слід зазначити, що у роботі [64] наведена аналогічна залежність a від c_{Fe} як і в роботі [62]. Виходячи із даних [64, 55, 62] можна констатувати той факт, що в інтервалі концентрацій до 80 ат. % Co не відбувається фазового переходу до кубічного чи гексагонального Co, як це має місце у плівках на основі

Fe і Ag чи Au, де спостерігається фазовий перехід ГЦК т.р. Ag (Fe) чи Au (Fe) → т.р. α - Fe (Ag) [65 – 67].

У ранніх роботах (див., наприклад, [68, 69]) питання про фазовий стан надрешіток Co/Au взагалі не аналізувалося і увага акцентувалася на впливі товщини шарів Co на величину ГМО. Скоріше за все робота [69] була першою, в якій спостерігався гранульований стан т.р. Au (Co) у плівках товщиною до 50 нм. Розмір гранул складав від (1,5 – 3) до 10 нм, що суттєво впливало на величину ГМО. Висновок стосовно гранульованого стану був пізніше підтверджений у роботах [62, 70].

1.2.2 Електрофізичні та магніторезистивні властивості

Однією із перших робіт, в якій вивчалися електрофізичні властивості гранульованих мультишарів $[Ag(4)/Co(0,2 – 1,0)]_{15}/П$ (мова іде про ТКО), є робота [72]. Автори установили, що при $d_{Co} \leq 0,5$ нм залежність ТКО від d_{Co} стрибкоподібно змінює свій нахил і, при цьому, стрибкопобідно змінюється і величина ТКО (Рис.1.6).

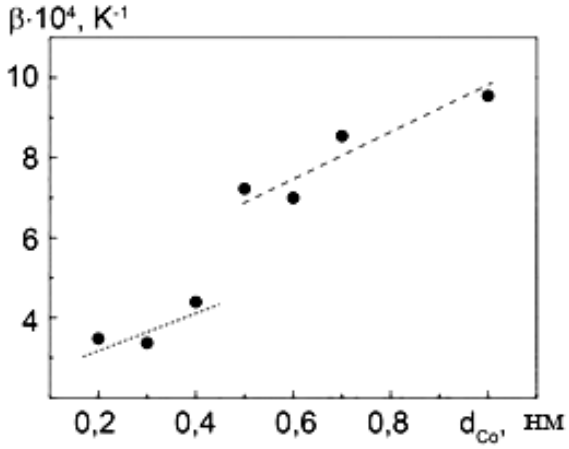


Рис. 1.6 Залежність температурного коефіцієнту опору від загальної ефективної товщини плівки Co в гранульованому мультишарі $[Ag(2)/Co(d_{Co})]_{15}$ при кімнатній температурі. Із роботи [72]

Таку поведінку ТКО автори пояснюють супермагнітним станом гранул при $d_{Co} \leq 0{,}5$ нм та ефективним СЗРЕ на магнітних гранулах. Цей висновок частково підтверджується і вимірюванням питомого опору: $\rho \cong 3{,}4 \cdot 10^{-7}$ Ом·м ($d_{Co} < 0{,}5$ нм) і $\rho \cong 2{,}8 \cdot 10^{-7}$ Ом·м ($d_{Co} > 0{,}5$ нм), тобто низькоомний спіновий канал спричиняє загальне зменшення питомого опору і, у відповідності із співвідношенням, для ТКО − його збільшення.

Такі електрофізичні властивості як ρ і ТКО стосовно гранульованих плівкових сплавів т.р. Au (Co) на даний момент залишаються маловивченими і, взагалі, не знаходяться у полі зору дослідників. У зв'язку із цим ми акцентуємо увагу на роботі [71], яка присвячена вивченню транспортних властивостей своєрідної модельної плівкової системи, в якій Co_n – кластери (діаметр 1 – 3 нм) впроваджувалися в матрицю Au.

Автори показали, що у цьому випадку температурна залежність ρ узгоджується із моделлю Блоха-Грюнайзена, а величини СДВП електронів пов'язані співвідношенням:

$$\frac{1}{\lambda_0(Au + Co_n)} = \frac{c_{Au}}{\lambda_0(Au)} + \frac{c_{Co}}{\lambda_0(Co)},$$

що дозволяє опосередковано зробити висновок про внесок кластерів у транспортні властивості.

1.2.3 Гігантський магнітоопір

При аналізі МР властивостей ми відомі роботи умовно розіб'ємо на дві групи:

а) роботи, в яких представлені результати на прикладі мультишарів, в яких виключно велику роль відіграє інтерфейсне розсіювання

електронів і, можливо, відсутні елементи гранульованого стану [72, 74 − 77, 83];

б) роботи, в яких зразки представляють собою гранульовані сплави, в яких виключну роль відіграє СЗРЕ на магнітних гранулах [54 – 58, 64, 65, 67, 78 – 81, 84, 85].

У той же час, результати робіт [72,74,76,77] потребують уточнення з точки зору їх структурного стану, оскільки при аналогічних експериментальних умовах автори [56] спостерігали у мультишарах $[Co/Ag]_n$/П утворення гранул Co розміром 1,5 нм. Можливо, СЗРЕ на інтерфейсах і гранулах спричиняє дуже високе значення ГМО = 22 % як у роботі [56], так і [74,76,77].

Наведене зауваження дозволяє зробити висновок про недоцільність окремого розгляду величин ГМО, які спостерігалися у двох умовних групах робіт, оскільки мультишари у чистому вигляді не реалізуються. Величина ГМО у першу чергу визначається температурою вимірювання і загальною (ефективною) концентрацією магнітної компоненти, на основі якої формуються гранули. У таблицях 1.2 – 1.5 представлені узагальнені результати різних авторів стосовно особливостей магніторезистивного ефекту в плівкових матеріалах.

Таблиця .1.2

ГМО у мультишарах на основі Ag і Co

№	Позначення авторів	Умови експерименту	ГМО, %	Джерело
1	Co/Au/Co	$T_п$=240-300 K	Великий МО	[73]
2	Ag(0,2-6)/Co(0,6-1,5)	T=4,2K	50 $d_{Ag} \cong$ 6 нм	[74, 75]
3	Мультишари $[Ag(1-4)/Co(0,2-2)]_{15}$	Іонне розпилення $T_п$=300 K	0,12% ($d_{Ag} \cong$ 0,2 нм) 1,2% ($d_{Ag} \cong$4 нм)	[72]
4	$[Co(0,5-3)/ Ag(1,5)]_{20}$ $[Co(1,5)/Ag(1,5)]_{50}$	Електро- та іонне осадження $T_п$=300 K	9,2 9,1	[76] [77]

Ми коротко зупинимося на результатах вказаних робіт, оскільки вони частково мають відношення до предмету наших досліджень.

Таблиця 1.3

ГМО у гранульованих мультишарах і в плівкових системах на основі Ag і Co

№	Позначення авторів	Умови експерименту	Розмір, нм	$T_в$, К	ГМО, %	Джерело
1	Гранульована система Co-Ag	$T_п$=77 К $d \cong$ 2000 К	2 13	470 875	50; 61; 67; 84	[66]
2	Епітаксіальний Co/Ag сплав	$T_п$=300, 570, 720 К	-	-	10 (c_{Co}≅32 ат.%); 13 (c_{Co}≅45 ат.%);	[55]
3	Co/Ag або Ag-Co	МР сплаву $T_п$=400 К	-	500	90,0 (T=5 К); 39,8 (T=570 К)	[61]
4	Ag-Co (c_{Co} = 5-40 ат.%) або $Co_x Ag_{1-x}$	Електро-осадження	3,5 - 9	-	10 К: 13,5 (c_{Co}≅40); 300 К: 3,4 (40 ат.% Co)	[80]
5	Cox Ag1-x (x=33-52 ат.%)	МР сплаву d= 310 нм	9 - 18	570-720	1,5 - 4,5	[58]
6	Co-Ag або CoAg	ЛР, $T_п$=300 К, 70 нм	< 5-10	-	16 (10 К);12 (77 К); 3,8 (300 К)	[81]
7	Co-Ag	ЕПР	-	-	до 6	[54]

Закінчуючи огляд літературних даних відмітимо, що тематика, яка пов’язана із магніторезистивними властивостями гранульованих сплавів, має своє продовження на прикладі інших плівкових систем [86 – 91] або інших явищ [92 – 96].

У першому випадку фазовий склад гранульованого сплаву трактується як ГЦК - Ag + ГЩП - Co, який трансформується у ГЦК - Ag (Co) + ГЩП - Co при $T_в \cong$ 800 К, а гранули при цьому повністю зникають.

Таблиця 1.4

ГМО у гранульованих плівкових системах на основі Ag і Co

№	Позначення авторів	Умови експерименту	Розмір гранул, нм	$T_в$, К	ГМО, %	Джерело
	Одношарові плівки $Co_x Ag_{1-x}$, де 8≤x≤46 ат. %	Одночасне іонне розпилення компонентів $T_п$=400 К		300 500	3 (c_{Co}≅7,5 ат.%), 6 (c_{Co}≅17 ат.%); 2,2(c_{Co}≅7,5ат.%) 9 (c_{Co}≅20 ат.%); 13,8(c_{Co}≅22ат.%	[67]
2	Гранульований мультишар $Co_{21} Ag_{79}$(50)	Одночасна конденсація $T_п$=520 К	1,5	295	21,5	[56]
3	Гранульовані плівки $Co_x Ag_{1-x}$, де 0≤x≤100 ат. %	Одночасна конденсація $T_п$=300, 400 К	серед. розмір 10	300 500	9,5 13,0	[57]
4	Гранульований сплав Ag(20)/Co(d)/ Ag(20); Co(0,1-1)/Ag(1); Co(0,25)/ Ag(0,5-2)	Одночасна конденсація			- 12 12	[73]
5	Гранульовані Co-Ag плівки; інше позначення $Co_x Ag_{1-x}$	Одночасна конденсація, товщина 220 нм	2,2 (26 ат.%), 5,1 (40 ат. %)	-	34 (10К, 34 ат. %); 10,1 (300К, 34 ат. % Co)	[78]
6	Гранульований плівковий сплав Ag-Co	Одночасне розпилення d=300 нм	-	-	15 (при c_{Co}≅31 ат.%)	[79]
7	Гранульовані плівки Co-Ag	Електроосадження	-	-	До 6 (c_{Co}=20-30 ат.%)	[79]

При усій типовості результатів звертає увагу на себе незрозуміла еволюція гранульованої системи при відпалюванні до 800 К або при збільшенні концентрації атомів Co від 28 до 78 ат. %.

Зокрема, у роботі [86] представлені результати досліджень структурно-фазового стану, електрофізичних та магніторезистивних властивостей плівкових систем на основі Co, Cu або Ag та Fe, Cr або Cu. Для нас безпосередній інтерес представляють нанорозмірні плівки на основі Co і Ag.

Таблиця 1.5

ГМО у гранульованих мультишарах і плівкових системах на основі Au і Co

№/№	Позначення авторів	Умови експерименту	$T_в$, К	ГМО, %	Джерело
1	Надрішітка Co-Au або Co/Au; $[Co(0,5)/Au(1,6)]_{60}$ $[Co(3)/Au(1,6)]_{30}$	МПЕ	-	15 (Т=4,2 К) 2 (Т=4,2 К)	[68]
2	Шарувата Co/Au структура Co(10)/Au(4)/Co(10)	-	-	1,8 (Т=300 К) 2,7 (Т=4,5 К)	[63]
3	Au-Co (розмір грану >10); d=15-100 нм	РР (одноч. конденс)	370-670	13,5 (Т=300К, *c*=23 ат.% Co)	[69]
4	Au/Co або Co-Au або $Au(36)/[Co(2,4)/Au(1,1)]_{30}/Au(5)/Si$	ЕПВ	-	0,42	[68]
5	Co/Au або Co(0,5-2)/Au(0,3-2,5)Co(0,5-2)/Au(0,5-20)	електрох. осадження	-	2 - 5 1 - 5	[82]
6	Co-Au або Co/Au	ЕО; ЕПО	573	4,7(*c*≅38 ат.%)	[70, 83]

У другому випадку фазовий склад вже у вихідному стані відповідає ГЦК - Ag (Co) + ГЩП - Co і при збільшенні концентрації від 28 до 78 ат. % Co елементи гранульованого стану практично зникають.

У звязку з цим виникають затруднення у правильній трактовці результатів стосовно електрофізичних властивостей, які були досліджені авторами [86]. Не дивлячись на те, що залежності $\rho(T)$ і $\beta(T)$ при різних концентраціях атомів Co мають типовий хід, але залишається під питанням якому фазовому складу вони відповідають.

Стосовно електрофізичних властивостей мультишарів [Fe (1,2)/Cu (1,2)]/П і [Fe (3)/Cr (2,2)]/П, то тут така ж ситуація як у попередньому випадку плівок на основі Ag і Co. Мова іде про те, що дуже коректні вимірювання ρ і ТКО пов'язуються із такими фазовими складами: ГЦК - Cu (Fe) і ОЦК - Fe (Cr), хоча порядок величини ρ і ТКО такий же, як у гранульованих сплавах Ag (Co).

Оскільки автори [86] досліджували магніторезистивні властивості лише на прикладі плівок α - Fe і Cr або Cu, то відмітимо лише ще незрозумілу нам причину реалізації в одношарових плівках ефекту ГМО (амплітуда від 0,03 до 0,12 %). Цій особливості МО нами буде приділена особлива увага у підрозділі 4.5.

З цієї точки зору велику цікавість представляє робота [87], в якій реалізована спроба розділити внески у питомий опір (або в ТКО) матриці у вигліді т.р. і системи гранул. Цю задачу нам прийдеться проаналізувати у підрозділі 4.5 на більш високому методологічному і методичному рівні.

Робота [88] присвячена дослідженню МО у гранульованих плівках Cu (Co). Хоча такі дослідження проводилися не однократно іншими авторами, але у [88] дуже переконливо встановлений фазовий склад і розраховані найбільш ймовірні розміри 2 r_0 гранул (вони змінюються від 3 нм при 21 ат. % Co до 15 нм при 71 ат. % Co) у відпалених плівках.

На наш погляд автори [88] отримали коректні результати стосовно величини ГМО: 1,3 % при концентраціях (15 – 33) ат. % Co і (0,1 − 0,35) % при концентраціях (33 – 70) ат. % Co. Такий різкий спад МО можна пояснити тим, що поряд із СЗРЕ при збільшенні концентрації

атомів Co появляться компоненти спін-орбітальної взвємодії, яка обумовлює зменшення амплітуди МО і його АМО характер.

У роботах [89, 90, 96] представлені результати дослідження електрофізичних [89] та магніторезистивних [90, 96] властивостей плівок пермалою (Ру) допірованих атомами Ag. Оскільки величини ρ і β не сильно чутливі до фазового стану, то відмітимо, що у плівках (Ру + Ag), альтернативною точкою зору, яка не вступить у протиріччя із даними для МО, може бути твердження про те, що Ру представляє собою не інтерметалід із сильним металевим зв'язком між атомами Fe і Ni, а т.р., при конденсації якого атоми можуть утворювати систему (гранульовані т.р. + кристаліти Ру). Хоча дані ВІМС підтверджують до великої міри цю думку, але необхідні, на наш погляд спеціальні дослідження складу атомарного пучка і механізму конденсації таких матеріалів як FeNi, FeCo і т.п.

Літературний огляд підготовлений на основі наших авторських оглядів [97, 98], в яких узагальнені власні та результати близько 100 робіт різних авторів.

Висновки до розділу 1

1. Аналіз результатів досліджень електрофізичних властивостей гранульованих плівкових сплавів дозволяє зробити наступні висновки:

– величина питомого опору (порядок 10^{-6} -$10^{-7} \cdot$ Ом.м) і ТКО (порядок 10^{-4} - 10^{-3} K^{-1}) мають відносно велику або малу величину, але типову для металевих матеріалів;

– у гранульованих плівкових матеріалах на основі Fe або Co та Ag або Au має місце нормальний механізм провідності у матриці т.р. Ag(Fe), Au(Fe), Ag(Co) і Au(Co) та балістичний механізм провідності у гранулах.

2. Аналіз літературних даних вказує на те, що величина ГМО у незначній мірі залежить від методу формування гранульованих плівок, але суттєво залежить від температури вимірювання: при $T_в$ = 4,2 К ГМО має порядок 10%, а при $T_в$ = 300К має порядок 1%); товщина плівки гранульованого сплаву і концентрація магнітної компоненти визначають ефективність СЗРЕ.

3. Наведене у роботі узагальнення власних і літературних даних стосовно структурно-фазового стану і кореляції з ним електрофізичних і магніторезистивних властивостей дозволяє зробити наступні висновки:

− у плівкових системах на основі Co і Ag або Au, отриманих різними методами осадження при одночасній або пошаровій конденсації окремих компонент утворюються неупорядковані ГЦК т.р. Ag(Co) або Au(Co) у більшості своїх випадків із елементами гранульованого стану;

− оптимальна концентрація атомів Co або Fe визначає досконалість гранульованої системи і, як наслідок, ефективність СЗРЕ;

− електрофізичні властивості (питомий опір, ТКО) гранульованих сплавів т.р. Ag(Co) + Г або т.р. Au(Co) + Г визначаються в основному електропровідністю твердих розчинів, а не системою гранул, оскільки в об’ємі гранул реалізується балістичний механізм провідності.

4. У літературних джерелах має місце термінологічна плутанина стосовно позначення структурно-фазового складу зразків у вихідному та кінцевому стані; це стало предметом нашого спеціального аналізу, в результаті чого була запропонована упорядкована система позначень фазового складу зразків у вихідному і кінцевому етапі.

Літературний огляд підготовлений на основі публікацій:

1. Odnodvorets L.V., Protsenko I.Yu., Shabelnyk Yu.M., **Shumakova M.O**., Tkach O.P. Physical properties of film alloys based on

ferromagnetic and noble metals (Review). I. Film materials based on Fe and Ag or Au // J.Nano- Electron. Phys. V.8, №3. – P. 03034-1 – 03034-11 (2016).

2. Cheshko I.V., Odnodvorets L.V., Protsenko I.Yu., **Shumakova M.O.,** Tkach O.P.: Physical Properties of Film Alloys Based on Ferromaagnetic and Noble Metals (review). II. Film Materials Based on Co and Ag or Au. // J.Nano- Electron. Phys. V.8, №4. – P. 04028-1 – 04028-7 (2016).

Оскільки дані статті мають характер авторських оглядів, то в них були поміщені частково власні експериментальні результати, які потім не дублювалися в інших розділах.

РОЗДІЛ 2
МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Виходячи із аналізу літературних даних, можна вказати на низку невирішених або частково вирішених питань у проблемі стосовно фізичних властивостей гранульованих плівкових сплавів.

Перш за все, проблема першорядної важливості пов'язана із правильною інтерпретацією фазового складу гранульованих плівкових сплавів. Із таблиць 1.1 – 1.5 видно, що деякі автори в рамках навіть окремої статті можуть використовувати різні позначення фазового складу одного і того ж зразка (багатошарова система, інтерметалід, твердий розчин, хімічне з'єднання). При цьому у жодній роботі автори не акцентують увагу на ті обставини, що при отриманні зразків у технологічному вакуумі (10^{-3} – 10^{-4} Па) певна концентрація залишкових газів попадає у конденсати і можуть впливати на їх властивості. Поряд із цим на даний момент існує велика кількість високоточних методів мікроаналізу, які дозволяють вивчити це питання досконало. Актуальними проблемами залишають пошук оптимальної архітектури плівкових зразків, концентрації магнітної компоненти та розробка теоретичної моделі магнітоопору для гранульованого плівкового сплаву, яка б могла враховувати ці можливі механізми розсіювання електронів.

Із урахуванням сказаного, для вирішення поставлених задач досліджень були виконані такі види робіт:

− освоєння методики отримання трьох різновидів гранульованих плівкових сплавів (пошарова конденсація із наступною термообробкою; одночасна конденсація компонент та квазігранульованих плівок);

− вивчення структурно-фазового стану методом електронної мікроскопії ПЕМ та електронографії і елементного складу методом ЕДС;

− вивчення методом ПЕМ елементів гранульованого стану, розробка методики розрахунку ефективної товщини шару магнітної компоненти, із атомів якої формуються гранули і базовий шар т.р.;

− дослідження електрофізичних властивостей при різних температурах і концентраціях магнітної компоненти;

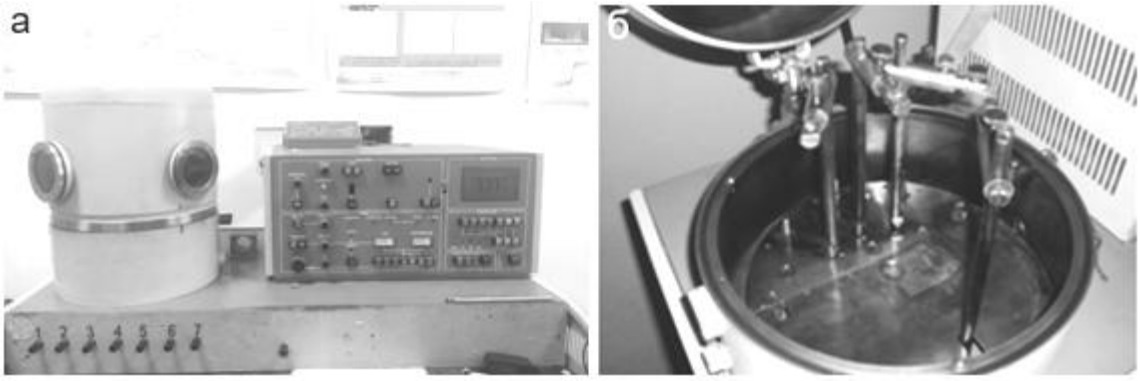
− розрахунок середнього магнітного моменту (спіна) гранули в об'ємі т.р. за вдосконаленою методикою М. Ксонтоса та ін. [26];

− розробка напівфеноменологічної моделі магнітоопору розбавленого т.р., який дає основний внесок у загальний опір зразка, яка враховує польову залежність не тільки СДВП, але і коефіцієнтів дзеркальності, зерномежового розсіювання електронів та проходження інтерфейсу; розробка методики і якісна апробація запропонованої теоретичної моделі.

2.1 Формування гранульованих плівкових сплавів [7, 99]

Двошарові і двокомпонентні плівкові системи Fe/Ag (Au)/П, Co/Ag (Au)/П, [Fe + Ag (Au)]/П та [Co +Ag (Au)]/П отримувалися в установці ВУП - 5М при тиску газів залишкової атмосфери 10^{-4} Па (рис. 2.1). При випаровуванні Fe, Ag та Au використовувався резистивний метод, а випаровування Co проводилась за допомогою електронно-променевої гармати. Осадження плівок проходило як при одночасному випаровуванні з двох джерел, так і почерговою конденсацією компонент.

В обох випадках спостерігалося формування гранульованого плівкового т.р. у процесі одночасної конденсації, або при наступній термообробці в інтервалі 300 – 900 К при пошаровій конденсації (рис.2.2). товщиною 30 – 40 нм (при електронно-мікроскопічних і електронографічних дослідженнях).



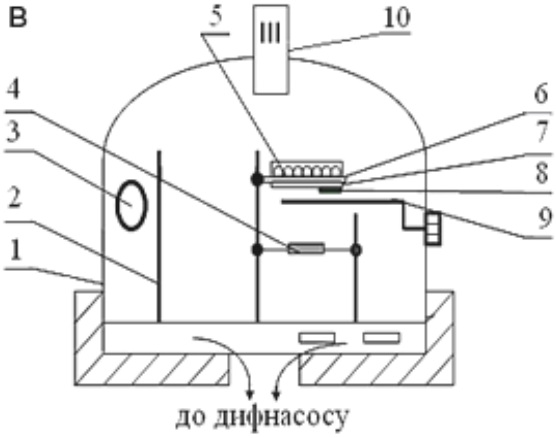
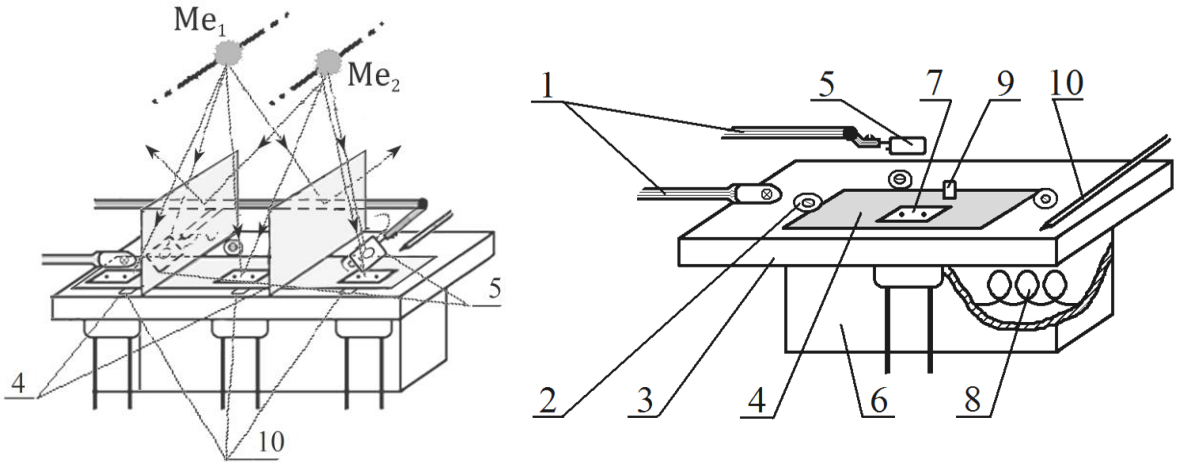


Рис. 2.1 Зовнішній вигляд установки ВУП-5М (а), робочої камери (б) та її схеми (в): 1- ковпак; 2- штативи; 3- ілюмінатор; 4- випаровувач; 5- нагрівач; 6- підкладкотримач; 7- підкладка; 8- свідок товщини зразка; 9- екран; 10- газоаналізатор



а б

Рис. 2.2. Пристрій для одночасної конденсації (а) та термовідпалювання плівок у вакуумі (б): 1 – тримачі; 2 – підкладкотримач; 3 – мідний столик; 4 маска; 5 – п’єзорезонатор для контролю товщини плівки; 6 – піч для відпалювання; 7 – підкладка з молібденовими електродами; 8 – вольфрамова спіраль; 9 – підкладки для досліджень структури плівок; 10 – термопара

Плівкові зразки формувалися на підкладках трьох типів: ситал (вимірювання електричного та магнітоопор), SiO_x/Si (для проведення досліджень елементного складу, більш детально див. 3.2) та на вуглецеві плівки

2.2 Методи контролю та елементного складу

На усіх етапах проведення досліджень нами приділялась велика увага питанню про структурно-фазовий склад плівок.

З цією метою використовувався електронний мікроскоп ПЕМ-125К в режимі мікроскопії або електронографії (більш детально див. підпункт 3.1). Оскільки поряд із фазовим складом велике значення має елементний склад, то його дослідження проводиться у два етапи.

На першому етапі здійснювався оціночний розрахунок концентрації магнітної компоненти Fe або Co у плівковому т.р., який був сформований на основі двошарових плівок Ag/Fe/П, Ag/Co/П, Au/Fe/П та Au/Co/П (рис. 2.3).

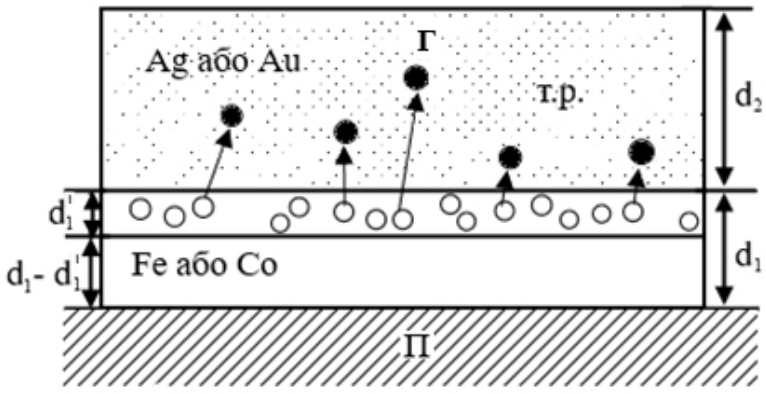


Рис. 2.3. Пояснення до виведення співвідношення (2.2): d – шар магнітного матеріалу до початку дифузії його атомів у немагнітний шар товщиною d_2; d′ – ефективна товщина шару, із атомів якого формується т.р. на основі Ag чи Au та система гранул (Г)

Основне затруднення цих розрахунків полягає в тому, що майже неможливо оцінити концентрацію атомів магнітної компоненти на основі якої формується система гранул.

У двошаровій плівці відразу після конденсації дифузійні процеси слабоактивовані і тому концентрації обох компонент можна розраховувати за очевидним співвідношенням:

$$c_i = \frac{d_i \rho_i \mu_i^{-1} N_A}{\sum_{i=1}^{2} d_i \rho_i \mu_i^{-1} N_A} \text{ в ат.\%,} \qquad (2.1)$$

де ρ і μ – густина і молярна маса компонент.

Якщо скористатися шаруватою моделлю гранульованого плівкового сплаву [86] (рис. 2.4), то, у відповідності до рис. 2.3, можна записати для плівкового зразка площею 1 м^2:

$$d_1' \cdot \rho_1 \cong \frac{4}{3}\pi r_0^3 n_г \frac{d_2 \rho_1}{2r_0} + \Delta l_{тр} \pi r_0^2 \frac{d_2}{2r_0} \cdot n_{тр} \rho_{тр} \qquad (2.2)$$

Очевидність співвідношення (2.2) витікає безпосередньо із його конструкції: ліва половина рівняння відповідає масі магнітної компоненти, із якої формується т.р. на основі парамагнітної компоненти і магнітні гранули (маса магнітної компоненти відповідає ефективній товщині d_1'). Відмітимо, що для зручності ми беремо площу плівки 1 м^2, а також те, що в лівій частині (2.2) можна розглядати залежність маси плівки d_1', кількість молей в ній, а після операції домноження на чисто Авагадро N_A (як у співвідношенні (2.1)) − кількість атомів. У нашому випадку перехід до ат. % ми здійснемо у кінцевих співвідношеннях.

Після деяких перетворень ми отримуємо співвідношення для d_1' у такому вигляді:

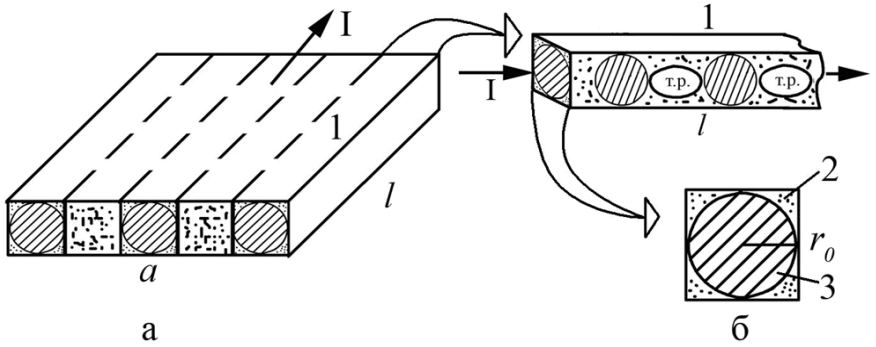


Рис.2.4 Схематичне зображення окремого шару гранульованого т.р. (а), трубки струму (1), її поперечного перерізу (б) із боковими (2) і центральним (3) стержнем. *I* – сила струму. Із роботи [86]

$$\mathrm{d}_1' = \pi \mathrm{r}_0^2 \cdot \mathrm{d}_2 n_{\mathrm{г}} \cdot \left(\frac{2}{3} + \frac{\Delta l_{\mathrm{тр}}}{r_0} \cdot \frac{\rho_{\mathrm{тр}}}{\rho_1}\right), \qquad (2.2')$$

де $n_r = n_{\mathrm{тр}}$ - поверхнева концентрація гранул або фрагментів т.р. в $\frac{1}{\mathrm{м}^2}$ (рівність $n_{\mathrm{г}}$ і $n_{\mathrm{тр}}$ ілюструється рис. 2.4 б);

$\rho_{\mathrm{тр}}$ і $\mu_{\mathrm{тр}}$ – густина і молекулярна маса т.р.; $\frac{\Delta l_{\mathrm{тр}}}{r_0}$ –коефіцієнт гранулізації [86].

Співвідношення (2.2′) можна спростити у двох граничних випадках:

а) атоми із віртуального шару d_1' у переважній своїй більшості задіяні на формування гранул ($\mathrm{c}_{\mathrm{г}}' \gg \mathrm{c}_{\mathrm{тр}}'$); співідношення (2,2′) спрощується до виду:

$$d_1' \cong \frac{2\pi}{3} d_2\, r_0^2\, n_{\mathrm{г}} \cong \frac{2\pi}{3} d_2\, r_0\ \ n_{\mathrm{тр}}\ ;$$

б) атоми із шару d_1' задіяні на формування т.р. ($\mathrm{c}_{\mathrm{г}}' \ll \mathrm{c}_{\mathrm{тр}}'$); формула (2.2′) транформуєтьс до виду:

$$d_1' \cong \pi d_2\, r_0^2\, n_{\text{тр}} \cdot \frac{\Delta l_{\text{тр}}}{r_0}\frac{\rho_{\text{тр}}}{\rho_1} = \pi d_2\, r_0^2\, n_{\text{тр}}\alpha \cdot \frac{\rho_{\text{тр}}}{\rho_1} \ .$$

Використовуючи експериментальні дані стосовно величини $n_{\text{г}}$, r_0 і α (див. рис. 2.4), можна оцінити з достатньою точністю загальні концентрації c_1 , c_i' та c_2 за співвідношенням, яке аналогічне (2.1):

$$c_i' = \frac{d_i \rho_i \mu_i^{-1}}{(d_1 - d_1')\rho_1\mu_1^{-1} + d_1'\rho_1\mu_1^{-1} + d_2\rho_2\mu_2^{-1}} \text{ ат.\%,} \qquad (2.1')$$

де товщини $(d_1 - d_1')$, d_1' і d_2 відносяться відповідно до концентрацій атомів у залишковому шарі d_1, в гранулах та в т.р. на основі плівки благородного металу.

Уточнення розрахункових величин за співвідношенням (2.1′) здійснювався методом рентгенівського мікроаналізу з використанням приладу РЕМ QUANTA 600 FEI і спектрометру фірми EDAX.

Растровий електронний мікроскоп FEI Quanta 600 FEG з катодом з польовою емісією і інтегрованою комплексною системою мікроаналізу EDAX TRIDENT XM 4 складається з енергодисперсійного спектрометра та системи аналізу структури і текстури кристалічних матеріалів методом дифракції відбитих електронів. Мікроскоп дозволяє отримувати зображення різних об'єктів з великим числом пікселів. Прилад призначений для виконання досліджень з мінімальними витратами часу на препарування зразків. При цьому забезпечується висока глибина різкості зображення. Система микроаналізу EDAX Trident XM 4 дозволяє контролювати елементний склад зразків на глибині до 5 мкм.. Приклади ЕДС спектрів наведені у підпункті 3.2.

При одночасній конденсації компонент розрахунок їх концентрацій можна здійснювати за співвідношенням (2.1), використовуючи дані про

товщини плівок окремих компонент (у пристрої на рис. 2 а передбачена така можливість завдяки системі екранів). Більш точне значення концентрацій отримуємо, які у попередньому випадку конденсації двошарових плівок, методом ЕДС. Оскільки острівцеві квазігранульовані плівки за своєю архітектурою аналогічні двошаровій системі, то розрахунок і уточнення величини концентрацій можна здійснювати також за співвідношенням (2.1) і використовуючи метод ЕДС – мікроаналітичний метод енергродисперсійної рентгенівської спектроскопії. Метод ЕДС включає в себе якісний і кількісний рентгенівський аналіз.

Якісний аналіз – це ідентифікація піку. Характерні рентгенівські піки можуть бути визначені з використанням таблиць. Більшість програм рентгенівського аналізу мають автоматизоване програмне забезпечення для пікової ідентифікації. Необхідно враховувати, що як тільки елемент був точно ідентифікований на основі його найсильнішою лінії, вторинні лінії також будуть присутні. При розгляді абсолютно незнайомого спектра ми мали на увазі, що піки *K*-лінії мають тенденцію бути гостріше, ніж інші піки, і вони завжди фіксуються K_α/K_β парами. Висота K_β піку трохи вище по енергії приблизно на 10% від піку K_α. Піки серій *L* і *M* зазвичай ширше, і рентгенівські промені серії *M* мають багато маленьких піків через великої кількості можливих електронних переходів. Кількість відліків в рентгенівському піку пропорційно кількості елемента в зразку, тому великі піки будуть основними складовими, а малі піки другорядними. Але, відмітимо, що існує багато факторів, які впливають на розмір піку (поправки на поглинання, флуоресценції і чутливість детектора), і тому їх необхідно враховувати при оцінці складу матеріалу.

Результати ***кількісного рентгенівського аналізу*** можуть бути досягнуті з точністю до 1%. Найбільш поширений метод кількісного визначення відомий як «ZAF - метод трьох поправок». Цей метод полягає у вимірюванні рентгенівського сигналу від елементу в невідомому зразку, а

потім, отримані дані порівнюються з сигналом піку для того ж елемента в еталонному зразку. Тим не менш, є число «матричних поправок», які необхідно зробити, тому що даний елемент в невідомому зразку оточений різними атомами, тобто має трохи іншу матрицю для ідентифікації, ніж в чистій плівці. Поправочні коефіцієнти такі: поправка атомного номера, поправка на поглинання, флуоресцентна корекція.

Фактичні значення поправки атомного ядра *Z*, поправки поглинання A і поправки флуоресценції F для даного елемента і матриці розраховуються з використанням математичних програм, які засновані на фіксації траєкторії електронів, поглинанні рентгенівського випромінювання і даних про рентгенівську флуоресценцію. При розшифруванні спектрів необхідно також мати правильну інформацію про робочу відстань детектора, нахил та кут виходу.

У більшості випадків такі методи аналізу, як метод ЕДС, дають інформацію в ат. % елементу в плівковому зразку, але прикладні комп'ютерні програми конвертують результати до вагового відсотку.

2.3 Методика вимірювання опору, термічного коефіцієнту опору та магнітоопору

При дослідженнях температурної і концентраційної залежностей питомого опору і ТКО використовувалися ситалові пластини (СТ - 3) із термостабілізованими контактами у вигляді плівок Cu. Оскільки із ситалової підкладки дифундують у великій кількості домішкові атоми, то поряд із нею використовувалася, як і при дослідженні магніторезистивних властивостей, підкладка Si із природньоокисненим шаром, тобто SiO_x/Si. Хоча ця підкладка «постачає» у плівковий зразок до 2 ат. % кисню (див. підрозділ 3.2), але вона все-рівно менше «зло» у порівнянні із ситаловою підкладкою. Температура підкладки (T_n) могла

змінюватися в інтервалі 300 − 500 К, а температура відпалювання ($T_в$) в інтервалі 300 – 900 К. Швидкість нагрівання і охолодження мала величину 15 К/хв, а час ізохронного відпалювання при певній температурі – 15 – 20 хв.

Електричний опір вимірювався за допомогою автоматизованого комплексу (Рис. 2.5).

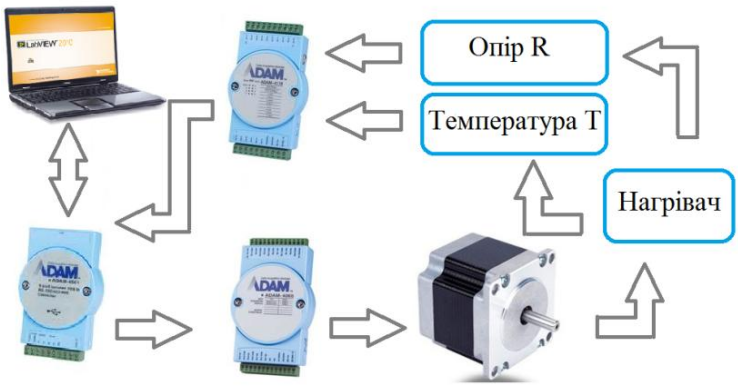


Рис. 2.5. Схема автоматизованого комплексу для вимірювання електричного опору

Опір і температура вимірювалися за допомогою мультиметрів UT 70D і UT 70B (точність ± 0,05% і 1 К). Отримані діні з мультиметрів через інтерфейс RS 232 передавались на комп’ютер і, в результаті їх обробки, отримувалися дані стосовно ТКО і його температурної залежності.

Польові залежності опору були побудовані в автоматизованому режимі за чотириточковою схемою: на зовнішні контакти подавався постійний електричний струм величиною 1 мА, напруга знімалася із внутрішніх контактів вольтметром HP - 34401 A, величина індукції магнітного поля між котушками індуктивності контролювалася датчиком Холла магнітометру НТМ - 11 S і становила величину 1,2 Тл. Вимірювання МО здійснювалося при паралельній (∥), поперечній (┼) та

перпендикулярній (⊥) орієнтаціях струму і магнітного поля. Об’єкт на столику із немагнітного матеріалу розміщувався між електромагнітами.

На Рис.2.6 використані такі позначення: електромагніт (1), датчик Холла (2), система тримача зразка та пружинних контактів з можливістю автоматичної зміни геометрії поля (3), точний мультиметра Keithley 2000 (4), 12-бітний АЦП NI - USB 6008 (5), програмовний блок живлення електромагніту Philips PM 2811 (6), двох електромеханічних реле (7) для реалізації автоматичної зміни полярності магнітного поля та персонального комп’ютера.

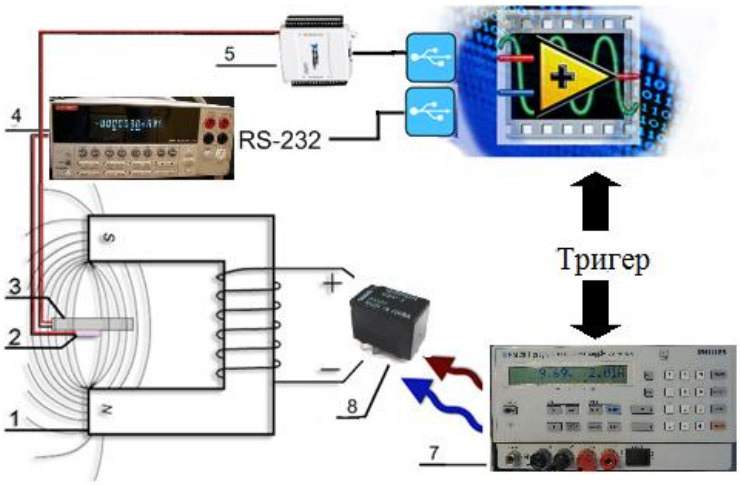


Рис. 2.6. Блок - схема автоматизованого комплексу для вимірювання МО

Результати вимірювання досліджуваних величин передавалися по інтерфейсу GPIB - RS - 232 з приладів на комп’ютер і оброблялися з використанням програмного забезпечення, що було створене в середовищі LabView (рис. 2.6).

Вимірювання МО здійснювалося при паралельній (∥), поперечній (┼) та перпендикулярній (⊥) орієнтаціях струму і магнітного поля. Об’єкт на столику із немагнітного матеріалу розміщувався між полюсами електромагніта.

Висновки до Розділу 2

У відповідності до поставлених задач досліджень нами були застосовані наступні методики, методи і приладова база:

1. Формування гранульованих плівкових зразків здійснювалося за опробованими багатьма дослідниками методикам. Формування острівцевих гранульованих сплавів можна реалізовувати по аналогії із методикою пошарової конденсації.
2. Для коректної трактовки результатів необхідно правильно трактувати фазовий склад, здійснювати контроль елементного складу, точно визначати концентрацію компонент (як самодостатній метод може бути ЕДС) та домішкових атомів.
3. Як самодостатні методи електронної мікроскопії та електронографії дозволяють однозначно трактувати фазовий склад плівкових матеріалів.
4. Прецезійне вимірювання міжплощинних відстаней і параметрів решітки дозволяє зробити якісний висновок про концентрацію інорідних атомів та площини, у яких вони локалізуються.
5. Автоматизовані лабораторного зразка комплекси дозволяють отримати усі необхідні дані стосовно питомого опору, ТКО та МО, виміряного у трьох геометріях.
6. Для розрахунків середнього магнітного моменту гранул необхідно розробити феноменологічну чи напівкласичну модель для МО плівкового т.р., що дало б можливість, порівнюючи розрахункові і експериментальні дані, розрахувати магнітний момент (спін) гранул у т.р.

Розділ 2 підготовлений на основі публікацій:

1. Electrophysical properties of granular film alloys/ Koltunowicz T. N., Bondariev V., Odnodvorets L.V., Protsenko S.I., **Shumakova M.,** Tkach O.P. // *Vacuum* V**.** 164**,** P. 165-169 (2019).

2. Temperature and concentration dependences of anisotropic magnetoresistance film materials/ Protsenko S.I., Hrychanovs'ka O.A., Odnodvorets L.V., Protsenko I.Yu, **Shumakova M.O.** //Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties, V. 4, № 1, P. 0100-1−0100-2 (2015).

РОЗДІЛ 3
ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ ГРАНУЛЬОВАНИХ СПЛАВІВ

3.1 Електронно-мікроскопічні та дифракційні дослідження кристалічної структури

Специфіка двошарових або двокомпонентних плівок вимагає знання фазового складу одно- та двошарових плівок, як у вихідному стані, так і після відпалювання. Необхідно відмітити, що з точки зору інформативності і різноманіття мікроструктура плівок α - Fe, Co, Ag і Au не представляє великого інтересу, оскільки це типова мікроструктура плівкових матералів із відносно великою температурою плавлення. З такої точки зору більше інформації дає метод електронографії. Розшифрування дифракційних картин дозволяє виявити наявність домішкових фаз, визначити величину параметра решітки (а), його відхилення від аналогічної величини для масивних зразків (a_0), причиною чого можуть бути впроваджені в решітку інорідні атоми. У той же час мікрознімки від гранульованих плівкових сплавів дають дуже важливу інформацію стосовно розмірів магнітних гранул, їх розподілу за розмірами, середніх розмірів фрагментів т.р., які відповідають середнім відстаням між гранулами. На рис. 3.1 та 3.2 і в таблиці 3.1 наведена серія електронограм, мікрознімків та результати розшифрування електронограм, які підтверджують вищесказане. Рис. 3.3 із [29] додатково розширює уявлення про більш складну будову гранул.

Аналіз результатів електронографічних досліджень до великої міри підтверджує результати попередніх досліджень різних авторів.

Методика електронографічного аналізу здійснювалася у режимі експрес - або прецезійного аналізу.

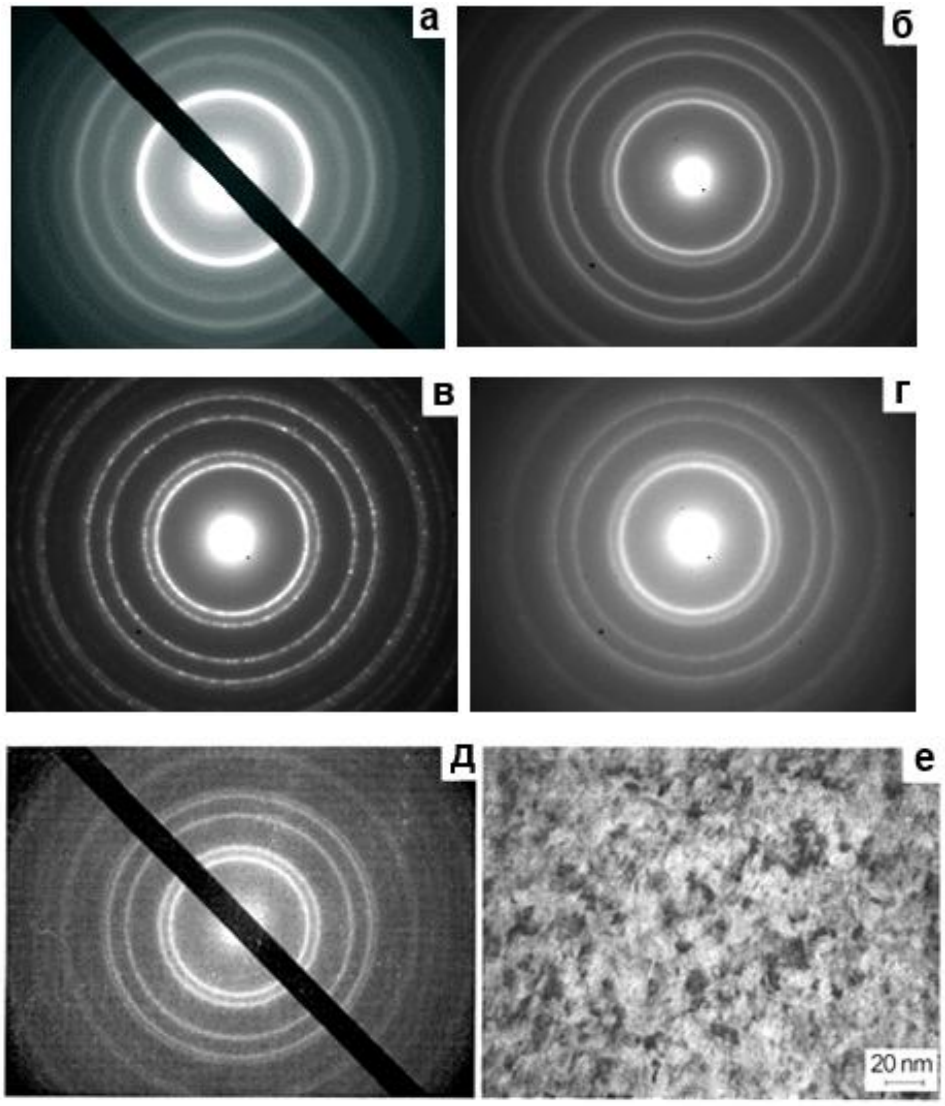


Рис. 3.1 Електронограми від одношарових плівок α - Fe (а), Ag (б), Au (в), т.р. Au (Fe) (г), т.р. сформованого на основі плівки Fe(5 ± 2)/Au(10 ± 2)/Fe(10 ± 2)/П (д) і відповідна мікроструктура (е)

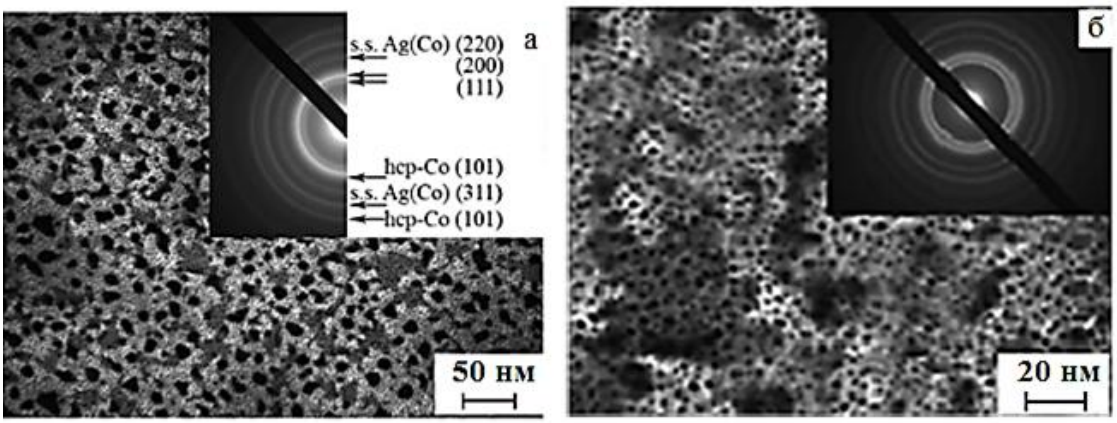


Рис.3.2 Мікроструктура і відповідні електронограми (вставки) від гранульованих плівкових сплавів, сформованих на основі двошарової Ag (35)/Co (15 ± 2)/П (а) та двокомпонентної [Ag (30) + Co (10 ± 2)]/П (б) плівки

У першому випадку як еталон використовувалася плівка Al товщиною до 30 − 40 нм і термооброблена при T ≅ 500 K. Відносно низька точність визначення параметра решітки (± 0,002 нм), пов'язана із тим, що дифракційні картини отримувалися від еталону і зразка незалежно, тобто не в одному режимі прискорюючої напруги. Для прецезійного аналізу дифракційна картина від еталона і зразка отримується в одному режимі (еталон із NaCl наноситься на поверхню зразка), що забезпечує точність Δa = ± 0,0005 нм. Відмітимо також, що розрахунок міжплощинних відстаней d_{hkl} здійснювали за стандартною методикою:

$$d_{hkl} = \frac{C}{D_{hkl}} = \frac{D^0_{hkl} d^0_{hkl}}{D_{hkl}},$$

де C − стала приладу;

D_{hkl} і d_{hkl} − відповідні величини для зразка.

D^0_{hkl} і d^0_{hkl} − діаметр кілець і міжплощинні відстані для еталону;

Таблиця 3.1

Фазовий склад плівок Au, Ag та Fe після конденсації та термовідпалювання до $T_в$ = 800 К

Плівка, товщина, нм	№ п/п	Після конденсації				$T_в$ = 800 К			
		I, в.о.	d_{hkl}, нм	hkl	*a*, нм	*I*, в.о.	d_{hkl}, нм	hkl	*a*, нм
Au(25)/C	1	Д С	0,235	111	0,407	Д С	0,235	111	0,407
	2	ср	0,202	200	0,404	ср	0,203	200	0,406
	3	ср	0,143	220	0,404	ср	0,144	220	0,407
	4	С	0,122	311	0,405	ср	0,123	311	0,408
	$\overline{a}$ = 0,405 ± 0,002 нм a_0= 0,408 нм					$\overline{a}$ = 0,407 ± 0,002 нм			
Ag(20)/C	1	Д С	0,235	111	0,407	Д С	0,236	111	0,409
	2	ср	0,204	200	0,408	ср	0,204	200	0,408
	3	ср	0,144	220	0,407	ср	0,144	220	0,407
	4	ср	0,123	311	0,408	ср	0,124	311	0,409
	$\overline{a}$ = 0,407 ± 0,002 нм a_0 = 0,408 нм					$\overline{a}$ = 0,408 ± 0,002 нм			
α-Fe(20)/C	1	Д С	0,203	110	0,287	Д С	0,203	111	0,287
	2	ср	0,143	200	0,286	ср	0,144	200	0,288
	3	С	0,118	211	0,289	С	0,118	220	0,289
	4	сл	0,102	220	0,288	сл	0,102	311	0,288
	$\overline{a}$ = 0,287 ± 0,001 нм a_0 = 0,287 нм					$\overline{a}$ = 0,288 ± 0,001 нм			
ДС – дуже сильна, С – сильна, ср – середня, сл – слабка									

Параметри решітки розраховувалися за співвідношеннями:

$\alpha_{hkl} = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ – кубічна сингонія;

$\alpha_{hk0} = 2d_{hk0}\sqrt{h^2 + hk + k^2}$, $C_{00l} = l \cdot d_{00l}$ – гексагональна сингонія.

Наприклад, параметр решітки т.р. Ag (Fe) має величину близьку до a = 0,4080 нм, що на 0,0006 нм менше, ніж у масивному Ag і добре відповідає результатам робіт [16, 27 – 29], в яких дифракційні дослідження проводились методом рентгенографії [28, 29] або дифракції електронів [16, 29].

Аналогічна ситуація має місце і у випадку двокомпонентних плівок на основі α - Fe і Au: a = 0,4084 нм ($c_{Fe} \cong$ 25 ат. %); 0,4021 нм (30 ат. %) та 0,4013 нм (45 ат. %) при величині параметра решітки у масивного Au a_0 = 0,4078 нм.тНаведені дані дають можливість зробити висновок про те, що на основі α - Fe і Ag або Au формуються обмежені т.р. Ag (Fe) або Au (Fe), що означає можливість неповного перемішування атомів. Це спричиняє концентраційні фазові переходи від ГЦК т.р. Au (Fe) до ОЦК т.р. α - Fe (Au) як було показано нами [99], а авторами [64] спостерігався подібний перехід у плівках на основі α - Fe і Ag. При надлишковій концентрації магнітної компоненти, як відомо, формується система гранул, кожна із яких має досить складну кристалічну будову і неоднорідний хімічний склад (Рис.3.3).

Необхідно зробити зауваження стосовно даного рисунка. Автори [29] розглянули як варіант сферичну або близьку до сферичної форму гранул. Поряд з цим, у літературних джерелах обговорюється можливість формування «гранул» у вигляді пластинчатого виділення.

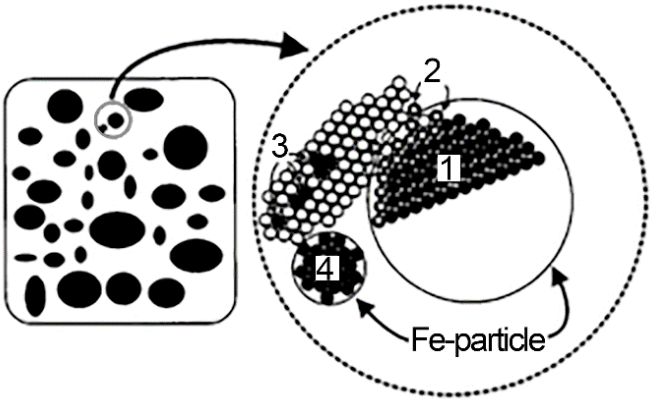


Рис.3.3 Модельне уявлення структури гранул α - Fe у т.р. Ag (Fe): 1 – розміщення атомів у масивному α - Fe; 2 – інтерфейс на межі гранули α - Fe і т.р. Ag (Fe); 3 – атоми Fe у решітці т.р. Ag (Fe); 4 – гранула γ - Fe. Адаптовано із роботи [29]

Можливо, що з точки зору термодинамічної «доцільності» пластинчата гранула може бути більш енергетично вигідною у порівнянні із гранулою еліпсоїдальної форми, але експериментально вони не спостерігаються (на рис. 3.3 лише одну із великої кількості схематичних гранул можна віднести до пластинчастих).

Скоріше за все, такі гранули є виключенням ніж правилом і вони можуть формуватися в товстих полікристалічних плівках як міжзеренні включення. Можливо це і є причиною того, що вони не спостерігаються на мікрознімках тонких (до 100 нм) плівок гранульованих сплавів. Супутньою проблемі формування пластинчатих гранул виступає інша проблема їх магнітного стану і ефективності СЗРЕ. Очевидно до певних розмірів вони будуть знаходитися в однодоменному стані, що буде спричиняти максимальну ефективність СЗРЕ і відповідну величину ГМО. Перехід до багатодоменного стану буде спричиняти неефективне СЗРЕ і ГМО буде трансформуватися у звичайне АМО. Описана вище методика електронографічного аналізу дозволяє визначити параметр решітки т. р., на

основі якого формується гранульований сплав. У той же час майже нікому не вдається виміряти параметри решітки гранул до їх коалесценції в об'ємі т. р. Рис. 3.4, на якому представлена залежність параметрів решітки т. р. Au (Fe) (після 40 ат. % Fe) і α-Fe (після 60 ат. % Fe, а в авторів [32] (Рис. 1.2) – після 80 ат. % Fe), до великої міри підтверджує попередні міркування. Фіксація слабких ліній від α-Fe може бути підставою для висновку про коалесценцію гранул α-Fe із формуванням квазіострівцевої плівки на основі гранул.

У випадку плівок на основі Ag і Co формується ГЦК т.р. Ag (Co), який стабільний до температур не менших $T_в \cong 500$ К, а при $T_в \cong 700$ К плівки мають двофазний склад: т.р. α - Co (Ag) + сліди Ag.

Описаний ефект двофазності гранульованих плівкових сплавів має просте пояснення: із атомів надлишкової концентрації, тобто після формування т.р. і системи гранул, можуть сформуватися кристаліти магнітної компоненти, від яких на електронограмах фіксуються слабкі лінії.

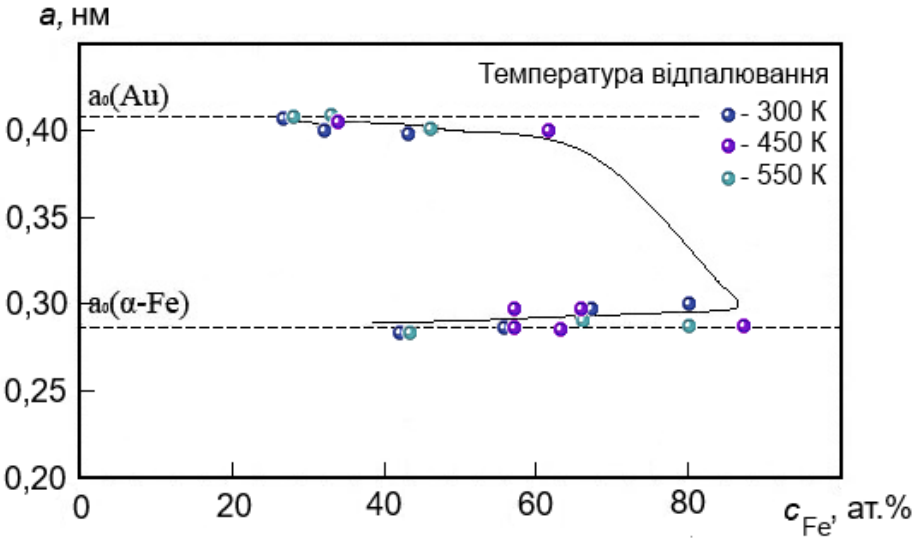


Рис.3.4 Залежність параметра решітки т.р. Au (Fe) і α - Fe від загальної концентрації атомів Fe

Число таких прикладів можна продовжити, і вони підтвердять нашу думку про необхідність упорядкувати систему металофізичних позначень фаз, які стабілізуються у плівкових матеріалах на основі феромагнітних і благородних металів.

На закінчення цього підрозділу ми акцентуємо увагу на тому, що в літературних джерелах має місце термінологічна плутанина стосовно позначення фазового складу плівкових зразків у вихідному і кінцевому стані. Наприклад, у роботі [78] гранульовані плівки позначаються символами Co - Ag (сплав) і $Co_x Ag_{1-x}$ (інтерметалід); у роботі [61] стверджується, що двошарова плівка Co/Ag – наногранульована система і позначається вона також Ag - Co із сегрегаціями Co; у роботі [81] нанокристалічні плівки на основі Co і Ag позначаються як Co - Ag, так і CoAg.

На наш погляд правильно буде дотримуватися таких позначень.

1. Позначення вихідного зразка:

а) $(Me_1 + Me_2)/П$ – одночасна конденсація двох металів; $Me_1/Me_2/П$ – двошарова система;

б) $[Me_1/Me_2]\,n/П$ – мультишар, фрагментом якого виступає двошарова плівка, *n* − число повторів фрагменту;

в) Me_1 або Д/ОП Me_2/Me_1 або Д/ОП острівцеві плівка $(Me_2)/Me_1(Д)/П$ – нанокомпозитний матеріал із окремим шаром магнітних острівців;

г) $(Me_1 + Me_2)/П$, $Me_1/Me_2/П$ – одно - чи двошарова система;

д) $[Me_1/Me_2]n/П$ – мультишар на основі компонент, які вступають у хімічний зв’язок.

2. Запропоновані нами позначення фазового складу зразків:

а) т.р. (Me_1) – гранульований неупорядкований твердий розчин на основі Me_1,− рівнозначне позначення т.р. Me_1 (Me_2), тобто т.р. на основі Me_1;

б) т.р. (Me_1, Me_2) – гранульований упорядкований т.р. на основі Me_1 або т.р. $Me_1(Me_2)$;

3. Нанокомпозитний матеріал із впровадженими в метал Me_1 або діелектрик Д острівцями Me_2;

а) $(Me_1)_x(Me_2)_y$ – інтерметалід, т.р. $Me_1(Me_2)$ або т.р. (Me_1, Me_2);

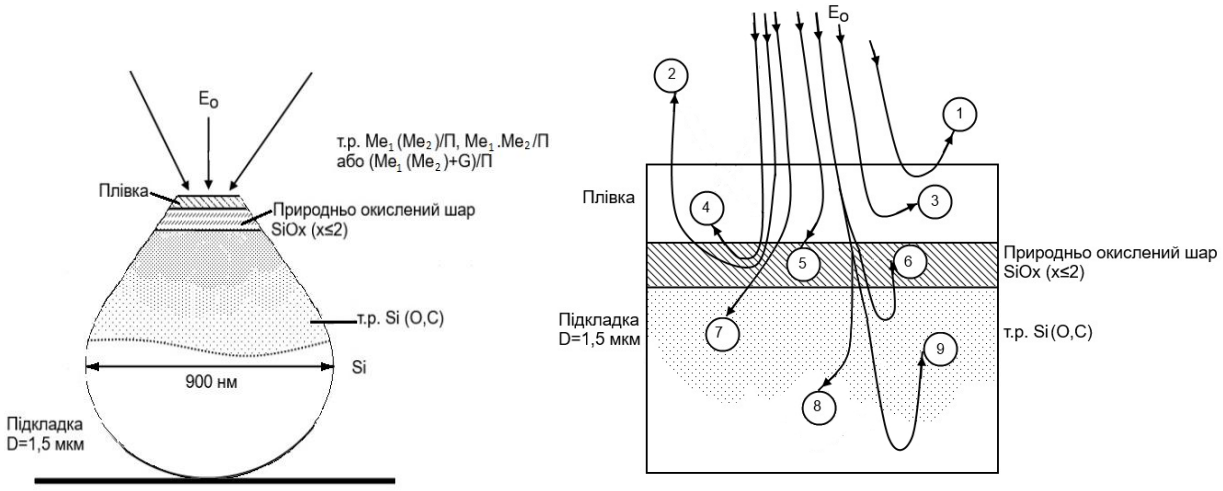
б) Д + ОП Ме – острівцева плівка в діелектричній матриці.

Важливо підкреслити, що упорядкована система позначень має не тільки уточнюючий характер, але і принципове значення, оскільки електрофізичні та магніторезистивні властивості дуже сильно корелюють із структурно - фазовим станом плівок. Якщо різні автори будуть означати його по-різному, то не буде можливості порівнювати їх результати і роботи узагальнення.

3.2 Елементний склад плівкових матеріалів, оцінка концентрації домішкових атомів [102]

У цьому підрозділі буде вивчене і обговорене питання, якому іншими дослідниками майже не приділялося уваги. Мова іде про якомога точніше визначення концентрації домішкових атомів (атомів O, N, C) доступними на сьогоднішній момент високоточними методами. Оскільки аналіз елементного складу тонких плівок на підкладці із підшаром (П − SiO_x/Si) відноситься до категорії дуже складних, то точність визначення концентрації елементів не висока. Рис.3.5 . ілюструє суть проблеми: оскільки товщина плівкових матеріалів у нашому випадку складає не більше 100 нм, то елементний склад плівок буде визначатися концентрацією вторинних електронів, які генеруються в області плівки і SiO_x, в той час як елементний склад підкладки в області, яка локалізується нижче SiO_x, визначається концентрацією рентгенівських фотонів.

Це призводить до того, що як сигнал від підкладки Si, так і його концентрація атомів Si мають максимальну величину. На рис.3.6 представлені приклади ЕДС спектрів (прилад РЕМ QUANTA 600FEI і спектрометр фірми EDAX), які отримані від плівки на основі Fe і Ni, до великої міри модельної у нашому випадку (Рис.3.6 а) та від підкладки (Рис.3.6 б). Інші приклади ЕДС спектрів представлені на рис. 3.7.



а б

Рис.3.5 Схематичне представлення області взаємодії первинного пучка електронів із зразком (а) та можливі їх траєкторії (б) у зразку на підкладці. E_0 – енергія первинних електронів, Г – гранула

Із цих даних можна зробити висновок, що в Si концентрація домішок незначна. Пік малої інтенсивності, який локалізується правіше від основного піку Si, появляється у тому випадку коли в детектор одночасно потрапляє два кванти, у результаті чого енергія піку подвоюється.

Оскільки формування плівок здійснюється у вакуумі 10^{-4} Па, то виникає проблема ступеня їх забруднення домішковими атомами, перш за все киснем, азотом, вуглецем.

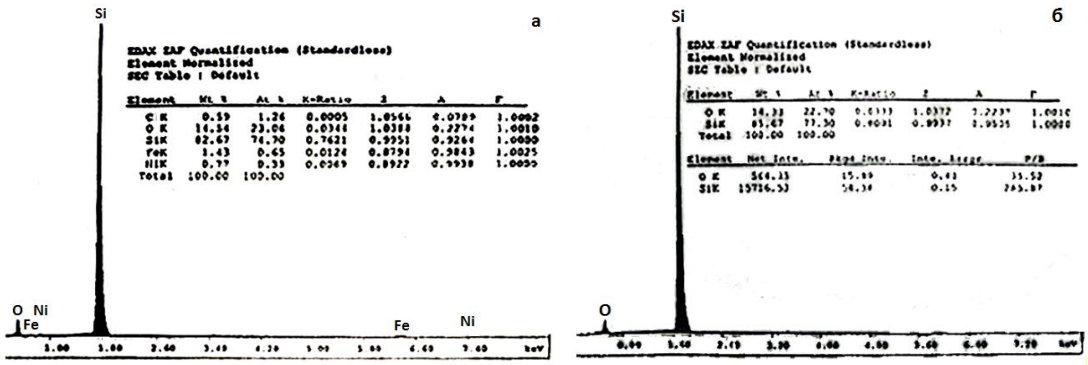


Рис.3.6 Спектр ЕДС від плівкового сплаву на основі Fe і Ni (а) та підкладки SiO_x/Si (б)

Для оцінки вмісту атомів кисню ми використали простий і досить надійний спосіб, суть якого зрозуміла із рис. 3.6: порівняння ЕДС спектрів від SiO_x/Si та плівка/SiO_x/Si дозволяє зробити висновок, що концентрація атомів кисню, які попадають у плівку із залишкової атмосфери та із підшару SiO_x (Рис.3.6 і Рис.3.7) лежить у межах 1 – 2 ат. %.

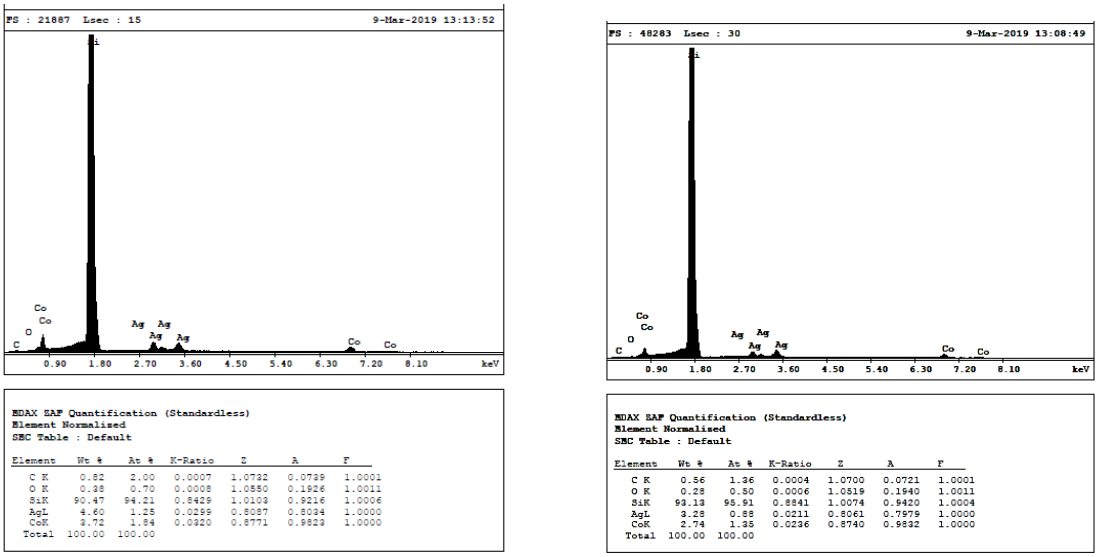


Рис.3.7 Спектр ЕДС від гранульованого плівкового сплаву, сформованого на основі двошарової плівки Co/Ag/П (а) та плівки (Co + Ag)/П (б)

Рис 3.8 ілюструє поперечний переріз підкладки SiO_x/Si, із якого видно, що товщина SiO_x має величину 22 – 67 нм. Порівнюючи співвідношення сигналу від атомів вуглецю до фону (в нашому випадку – 0,4), можна оцінити концентрацію цих атомів у межах не більше 1 ат. %.

Таблиця 3.2

Узагальнені дані стосовно величини параметрів решітки одношарових плівок

Плівка	d, нм	P, Па; T_n, К	a, нм	a_0, нм	a - a_0, нм	Примітка
α- Fe	40−50	10^{-4}, 320	0,2880	0,2866	0,0020	Величина Δa знаходиться в межах експеримен. похибки визначення a
ГЩП-Co	-	-	0,2517	0,2514	0,0003	
ГЦК-Ag	30−40	-	0,4100	0,4086	0,0024	
ГЦК-Au	40−50	-	0,4070	0,4078	-0,0008	

Звертає на себе увагу факт повної відсутності лінії від атомів азоту (E = 0,45 кеВ), що може бути аргументом на користь того, що лінії на спектрах ЕДС від атомів кисню і вуглецю можуть бути лише частково пов’язані із їх присутністю безпосередньо у плівкових зразках (наприклад, у результаті їх дифузії із підкладки SiO_x/Si)).

Додатковим аргументом на користь малого процентного вмісту домішкових атомів у плівкових зразках можуть служити узагальнені дані, представлені у підрозділі 3.1 (таблиця 3.2.).

Оскільки величина Δa знаходиться у межах точності експерименту ($\Delta a = \pm 0{,}001$ нм), то це служить досить переконливим аргументом на користь високої чистоти плівок, які досліджувалися нами. Однак,

необхідно зауважити, що величина $\Delta a = \pm 0{,}001$ нм занижена десь у 2 – 2,5 рази, оскільки ефект лапласового тиску $\Delta P_л = 2\,\sigma/r$ (σ – питома поверхнева енергія, r – радіус малої частинки) призводить до зменшення параметра решітки, що зменшує ефект домішкових атомів, який обумовлює навпаки збільшення параметра решітки.

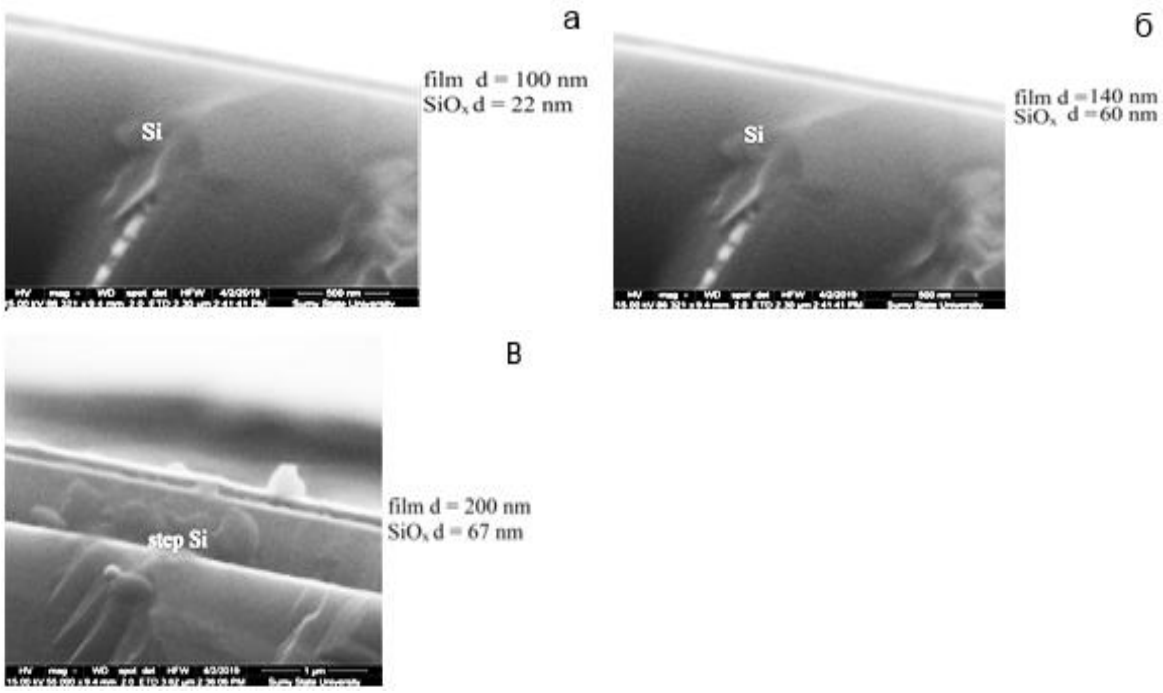


Рис. 3.8 Поперечний переріз підкладки SiO_x/Si

Якщо скористатися методикою Венда (див., наприклад, [101]), то можна зробити деякі висновки стосовно локалізації атомів легких газів у решітці твердого розчину. Для цього необхідно розрахувати функцію розподілу дефектів:

$$F_0(E) = -\frac{1}{kU} \cdot \frac{\partial \rho_i}{\partial T},$$

де $U = u(u+2)/(u+1)$, u – число термодинамічних ступенів вільності;

$$\frac{\partial \rho_{\text{i}}}{\partial \text{T}} = \frac{\partial \rho}{\partial \text{T}} - \left(\frac{\partial \rho}{\partial \text{T}}\right)_1;$$

ρ_i, ρ_1 – питомий опір при першому нагріванні та охолодженні;

E – енергія активації заліковування дефектів.

Параметр u розраховується за допомогою логарифмічного рівняння

$$u + \log u = \log\left(\frac{4nt\omega_{max}}{2\pi}\right),$$

де n − число атомів у дефекті (n ≅ 10);

t − час відпалювання плівки;

$\omega_{max} = \frac{k\theta_D}{\hbar}$ – дебаєвська частота.

У цьому випадку використовуються експериментальні залежності питомого опору від температури ρ (T). На рис. 3.9, як приклад, наведені такі залежності ρ (T) та розрахункові для F_0 (E), максимуми на яких відповідають енергії активації заліковування дефектів типу «вакансія - домішковий атом». У випадку плівок α - Fe E = 0,63; 0,67; 0,72; 0,78; 0,85 та 0,92 еВ, а у випадку плівки Ag E = 0,62 еВ.

Ці величини відповідають енергії активації заліковування дефектів типу «вакансія – атом газів O, N, H, Ar та ін.». Аналогічні результати для гранульованого плівкового сплаву, сформованого на основі двошарової плівки Fe/Ag/П, дають дуже подібні результати: E = 0,62; 0,70; 0,76; 0,87 та 0,92 еВ, що представляє собою суперпозицію функції F_0 (E) для одношарових плівок α-Fe і ГЦК – Ag. Відсутність піків, які можна було б приписати заліковуванню комплексу «атом Fe – атом Ag», можна пояснити або відносно великою величиною енергії заліковування (E > 1 – 2 еВ), або відсутністю таких процесів. Зроблені висновки стосовно плівок α-Fe, Ag та α-Fe/Ag/П очевидно можна розповсюдити і на випадок плівок на основі α-Fe і Au та Co і Ag або Au.

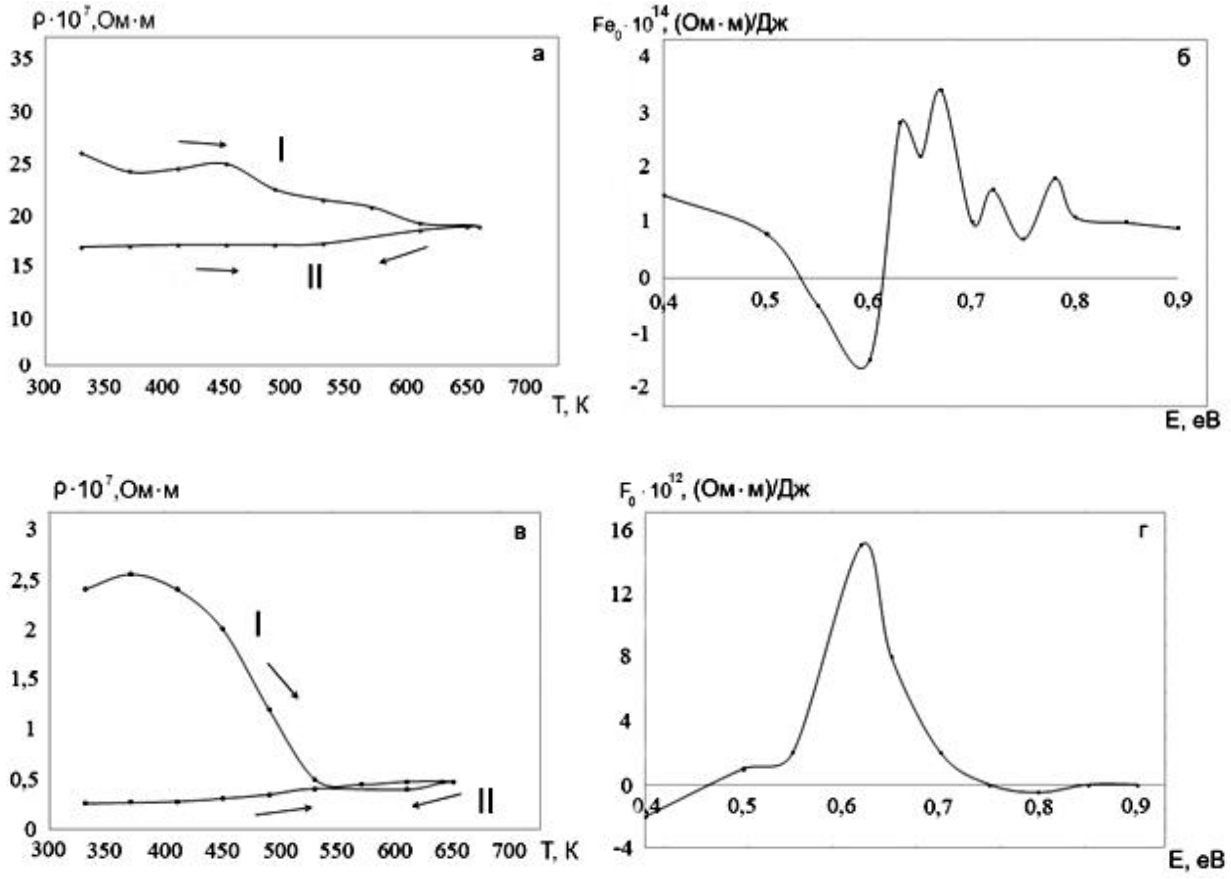


Рис. 3.9. Залежність питомого опору від температури (а, в) та функції розподілу дефектів (б, г) для плівок α-Fe (70)/П (а, б) і Ag(35)/П (в, г)

Сказане вище приводить до висновку, що вакансії у решітках Ag або Au виступають своєрідними пастками для легких атомів, оскільки вони знаходяться у зв'язаному стані, хоча і не утворюють хімічних з'єднань. Заліковування вакансійних комплексів типу «атом Ag чи Au – атом Fe чи Co» іде при більш високих значеннях енеогії активації і, можливо, це обумовлює формування розбавлених т.р. і гранульованого стану.

Наведені у цьому підрозділі результати дозволяють стверджувати про достатню чистоту плівкових матеріалів, властивості яких ми вивчали. Незначна кількість домішкових атомів не можуть помітно впливати на такі макроскопічні характеристики як питомий опір, ТКО та МО.

3.3 Електрофізичні властивості

3.3.1 Плівкові матеріали на основі Fe і Ag

Не дивлячись на те, що електрофізичні властивості плівок на основі Fe і Ag достатньо вивчені, ми акцентуємо увагу на деяких відсутніх в літературних джерелах результатах стосовно температурної залежності питомого опору гранульованих плівок, сформованих на основі дво- чи тришарової системи. На рис. 3.10 представлені типові залежності питомого опору і ТКО від температури для перших двох циклів термообробки «нагрівання ↔ охолодження». Розрахунок т. зв. диференціального та інтегрального ТКО здійснювався за співвідношеннями:

$$(\beta)_{dif} = \frac{d\ln\rho}{dT} = \frac{d\rho}{\rho dT}\,, (\beta)_{int} \equiv \beta = \frac{\rho(T) - \rho(300\ K)}{\rho(300\ K)(T - 300\ K)}\,.$$

При першому відпалюванні спостерігається нелінійна залежність як для питомого опору, так і ТКО, що пов’язано із заліковуванням дефектів кристалічної будови типу «вакансія – атом залишкової атмосфери» (більш детально у підрозділі 3.2). Якщо порівняти залежності ρ (T), які представлені на рисунках 3.9 і 3.10, то вони відрізняються лише кількісно: $\rho_{\text{тр}}$ менше ρ_{Fe} і більше ρ_{Ag}, тобто основний внесок у величину $\rho_{\text{тр}}$ дають атоми Fe.

Це також підтверджується і величинами ТКО: $\beta_{\text{тр}}$ менше β_{Ag} і більше β_{Fe}. Якщо розрахувати загальну концентраію атомів Fe у плівці, наприклад, за співвідношенням (2.1), то для плівок, електрофізичні властивості яких представлені на рис.3.10, з деякою точністю виконуються співвідношення:

$$\rho_{\text{тр}} \cong \mathrm{c}_{Fe}\rho_{Fe} + \mathrm{c}_{Ag}\rho_{Ag}\ ,$$

$$\frac{1}{\beta_{\text{тр}}} \cong \frac{\mathrm{c}_{Fe}}{\beta_{Fe}} + \frac{\mathrm{c}_{Ag}}{\beta_{Ag}} \tag{3.1}$$

при c_{Fe} = (50 – 75) ат.%.

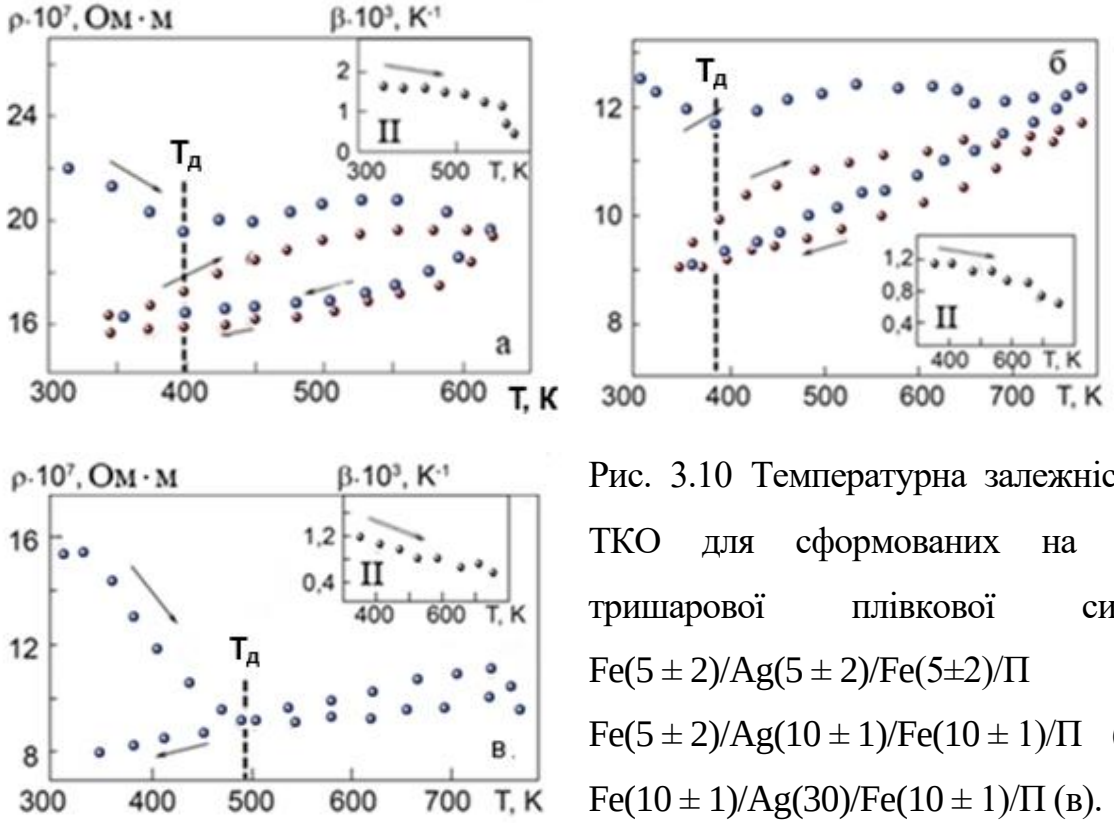


Рис. 3.10 Температурна залежність ρ і ТКО для сформованих на основі тришарової плівкової системи: Fe(5 ± 2)/Ag(5 ± 2)/Fe(5±2)/П (а); Fe(5 ± 2)/Ag(10 ± 1)/Fe(10 ± 1)/П (б) та Fe(10 ± 1)/Ag(30)/Fe(10 ± 1)/П (в).

$T_д$ – температура закінчення заліковування дефектів

Недолік співвідношення, яке пов’язує між собою β_{Fe} і β_{Ag}, обумовлений тим, що у співвідношенні для питомого опору не врахований внесок в його величину розсіювання електронів на гранулах.

Але при цьому треба мати на увазі, що точність розрахунків концентрації атомів дуже залежна від точності визначення товщини плівок окремих компонент. При товщинах плівок у вихідному стані

(Рис. 3.10) точність розрахунків концентрації атомів Fe складає 20 %, що і обумовить наближений характер емпіричних співвідношень (3.1).

Відмітимо також, що температура заліковування дефектів $T_д$, яка відмічена на рис. 3.10 пунктиром, змінюється від 390 до 500 К, якщо загальна концентрація атомів Fe у плівці змінюється від 75 до 50 % (відповідає рис. 3.10 а і в).

Якщо порівняти величину $T_д$ для одношарових плівок Fe і Ag (Рис. 3.9) і для т.р. (Рис. 3.10), то можна зробити висновок, що у випадку гранульованих плікових сплавів величина $T_д$ менша, ніж в одношарових плівках. Це можна пояснити тим, що вакансії у решітці т.р. частково заміщуються атомами Fe, а не атомами газів із залишкової атмосфери.

3.3.2 Плівкові матеріали на основі Co і Ag або Au

Результати отримані на прикладі плівкових зразків на основі Co і Ag або Au якісно відповідають результатам, отриманим для плівок на основі Fe і Ag, хоча має місце кількісна відміна. На рис. 3.11 – 3.13 представлені представлені найбільш типові залежності ρ (T) і β (T) при різних загальних концентраціях атомів Co (табл. 3.3.).

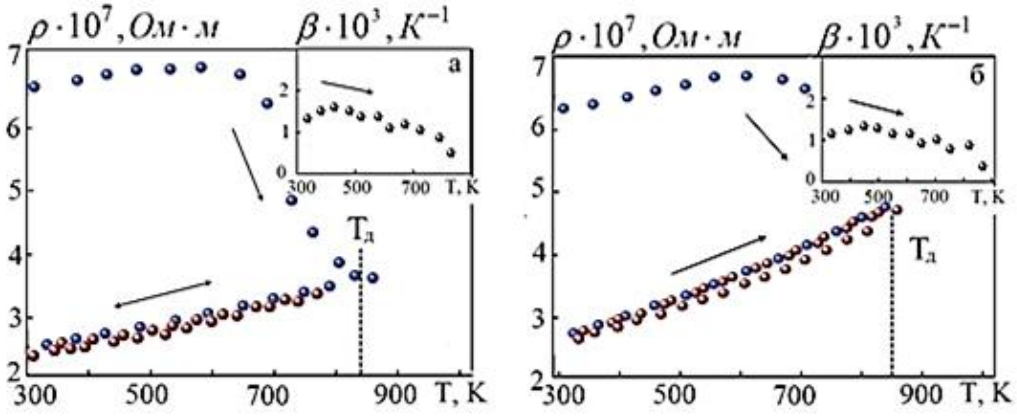


Рис. 3.11. Залежність питомого опору та термічного коефіцієнта опору (на вставках) від температури для гранульованих плівок, сформованих на основі систем Ag (20)/Co (15)/П (а) та [Ag (22) + Co (15)]/П (б)

Таблиця 3.3

Електрофізичні властивості гранульованих плівок

№	Плівка у вихід. стані (нм)	D, нм	ат.% Fe, Co	$T_{вим}$, К	$T_в$, К	$\rho_{т.р.}\cdot10^7$, Ом·м	$\beta_{int}\cdot10^3$,K^{-1}
1	Fe/Au/Fe/П	25-30	80	300	до 700	–	1,30
	Fe/Au/Fe/П	25-30	60	300		–	1,25
	Fe/Au/Fe/П	25-30	40	300		–	1,23
	Fe/Au/Fe/П	25-30	20	300		–	1,18
2	Ag/Co/П	20-25	40	300	до 700	6,41	1,15
3	(Ag + Co)/ П	42	30	300	до 700	5,90	1,12
	(Ag + Co)/ П	60	60	300		3,48	1,25
4	Au/Co/П	20	85	300	до 700	4,52	1,56
	Au/Co/П	25	73	300		3,70	1,50
	Au/Co/П	45	42	300		1,90	1,37
	Au/Co/П	60	23	300		1,00	1,27
5	Fe(5)/Ag(5)/Fe (5)/П	15		300	300	15,64	1,60
				500	500	16,52	1,42
				800	800	19,41	0,43
6	Fe(5)/Ag(10)/Fe (10)/П	25		300	300	9,03	1,22
				500	500	9,65	1,13
				800	800	11,25	0,71
7	Fe(10)/Ag(30)/ Fe(10)/П	30		300	300	7,96	1,20
				500	500	8,84	1,11
				800	800	9,95	0,60
8	Fe/Ag/П	200-1000	20	300	320	3,13	[11]
					470	1,60	
					620	1,03	
					720	0,82	

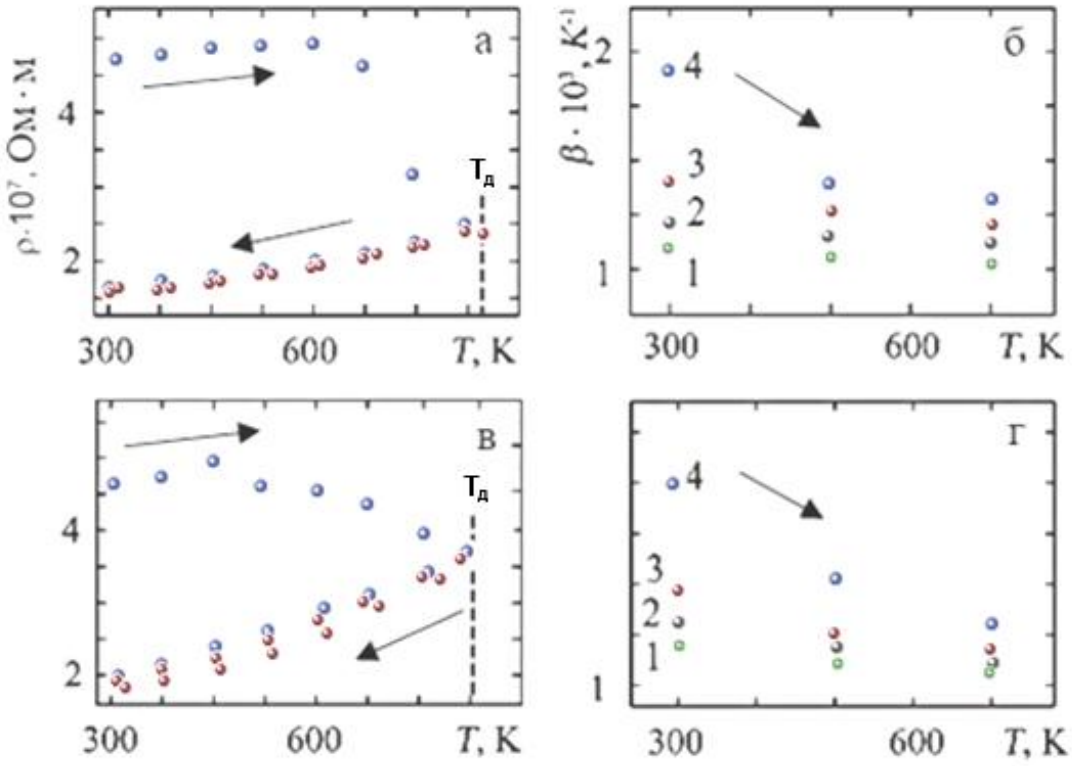


Рис.3.12. Температурна залежність питомого опору (а, в) та ТКО (б, г) для гранульованих плівкових сплавів, сформованих на основі двошарових плівок Ag (25)/Co (15 ± 1)/П (а, б) та Ag (45)/Co (15 ± 1)/П (в, г). Концентрація, ат.% Co: 75 (а); 1 – 20, 2 – 30, 3 – 50, 4 – 75 (б); 55 (в); 1 – 25, 2 – 30, 3 – 55, 4 – 80 (г)

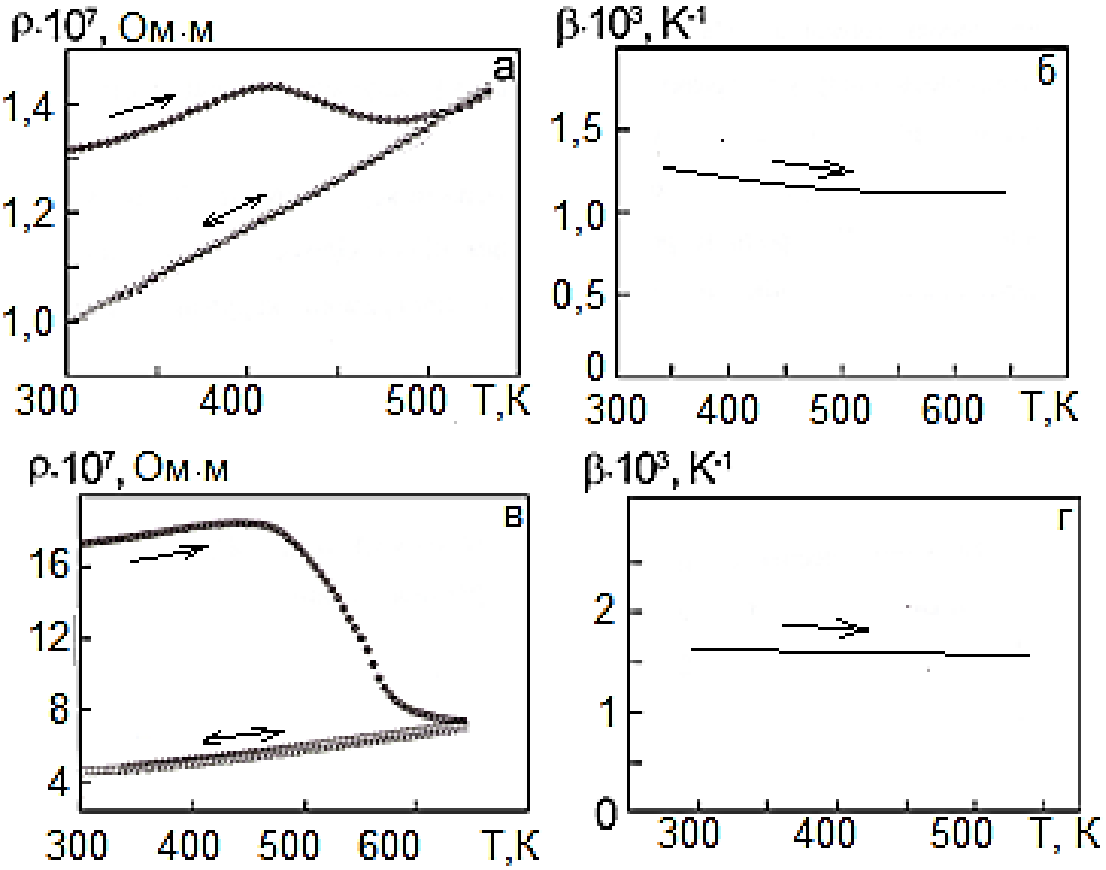


Рис 3.13. Температурна залежність ρ і ТКО гранульованих плівок т.р. Au (Co), сформованих при термообробці двошарових плівок: Au (48 − 50)/Co (10)/П, *c* = 23 ат. % Co (а, б) та Au (4 − 6)/Co (14)/П, *c* = 84 ат. % Co (в,г)

У випадку плівок на основі Fe/Au/Fe/П із сталою загальною товщиною $d = 25 – 30$ нм можна говорити про деяку концентраційну залежність ТКО.

Поряд з цим, у випадку зразків, які сформовані на основі двошарових плівок Au/Co/П, на вказану концентраційну залежність накладається ще і розмірна (від загальної товщини зразка) залежність ТКО (табл. 3.2.), яка може впливати на величину ТКО в сторону її зменшення при загальних товщинах до 50 – 60 нм.

Дослідження мікроструктури гранульованих сплавів (Рис. 3.14) дають підставу стверджувати, що внутрішній розмірний ефект (тобто зерномежове розсіювання електронів провідності) впливає більш суттєво на величину питомого опору, а, значить, і ТКО, оскільки зміна загальної товщини (табл. 3.2) практично не впливає на ці характеристики.

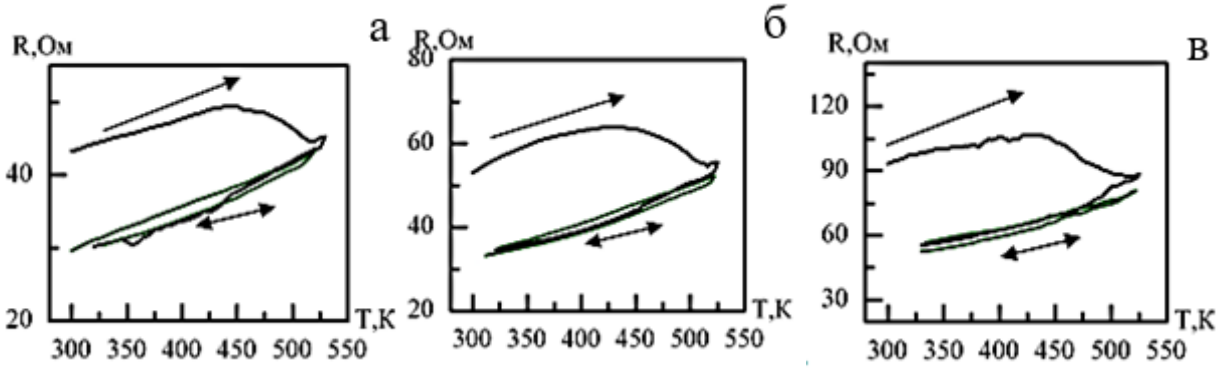


Рис. 3.14 Температурно-концентраційна залежність електричного опору плівок на основі атомів Co і Au. Концентрація, ат. % Co: 72 (а); 78 (б) та 83 (в)

Рис. 3.14 ілюструє дещо іншу ситуацію у порівнянні із рис. 3.13, а саме температурно-концентраційну залежність електричного опору для гранульованих плівок на основі атомів Co і Au при одночасній їх конденсації (товщина зразків у всіх трьох випадках складає 50 − 60 нм).

Стосовно температурної залежності ТКО, то вона має однаковий характер як для залежностей $\rho(T)$ на рис. 3.13, так і для залежностей $R(T)$ на рис. 3.14. Хоча порядок величини ТКО однаковий, але із даних на рис. 3.14 витікає, що при збільшенні концентрації атомів Co, він поступово зменшується.

Дослідження мікроструктури гранульованих сплавів (Рис. 3.15) дають підставу стверджувати, що внутрішній розмірний ефект (тобто зерномежове розсіювання електронів провідності) впливає більш суттево на величину питомого опору, а, значить, і ТКО, оскільки зміна загальної товщини (табл.3.2) практично не впливає на ці характеристики. Рисунок 3.15 ілюструє зеренну структуру гранульованих плівкових сплавів на основі атомів Co і Au, що підтверджує їх високу дисперсність (середній розмір кристалітів близько 10 нм).

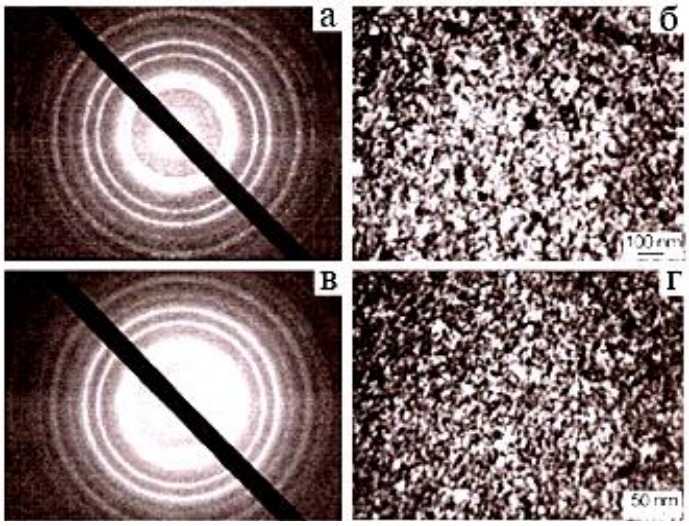


Рис 3.15 Електронограми і мікроструктура гранульованого плівкового справу, сформованого на основі двошарових плівок: Au(50)/Co(10)/П (а) та Au(10)/Co(15)/П (б)

Аналіз літературних даних і результатів власних досліджень дозволяють зробити, на перший погляд очевидний, але у всіх відношеннях новий висновок стосовно елетрофізичних властивостей.

Мала величина ТКО, його практична незалежність від загальної концентрації магнітної компоненти (табл. 3.2) можливі у випадку залежності питомого опору плівки лише від електронних властивостей т.р. і виключення із механізму електроперенесення феромагнітних гранул.

Іншим словами гранули спрягаються когерентно або майже когерентно із решіткою т.р., що зводить до мінімуму роль інтерфейсного розсіювання електронів на межі гранула/т.р. В об'ємі самої гранули середнього розміру близько 10 нм із великою ймовірністю буде реалізуватися балістичний механізм провідності, який не впливає на електрофізичні властивості.

3.3.3 Порівняння експериментальних результатів із феноменологічною теорією

Наведені в [86] співвідношення феноменологічної моделі для електрофізичних властивостей шаруватої гранульованої плівки, які при всій своїй простоті, дозволяють здійснювати порівняння із експериментом та прогнозуванням величини ТКО без досить таки складних вимірювань.

Суть шаруватої моделі зрозуміла із рис. 2.4. Гранульована плівка моделюється як паралельне з' єднання n шарів, товщина яких дорівнює середньому діаметру гранули. Кожний із окремих шарів також моделюється як паралельне з'єднання магнітних N трубок струму, які складаються із послідовно з'єднаних магнітних гранул і фрагментів $\Delta l_{т.р.}$ твердого розчину.

Із рис. 2.4 б видно яким чином моделюється трубка струму при її поперечному перерізі. Записавши співвідношення, дуже легко перейти до ТКО після диференціювання логарифмічного співвідношення для електричного опору.

Основне співвідношення для ТКО гранульованого сплаву можна подати у такому вигляді:

$$\beta = \beta_{тр} - \frac{4\beta_{\text{г}}\rho_{\text{г}}}{4\rho_{\text{г}}+\alpha\rho_{\text{тр}}} - \frac{\alpha\beta_{\text{тр}}\rho_{\text{тр}}}{4\rho_{\text{г}}+\alpha\rho_{\text{тр}}} + \frac{\beta_{\text{г}}\rho_{\text{г}}+\alpha\beta_{\text{тр}}\rho_{\text{тр}}}{\rho_{\text{г}}+\alpha\rho_{\text{тр}}} \qquad (3.2)$$

де $\alpha = \frac{\Delta l_{\text{тр}}}{r_0}$ ступінь гранулярності зразка ($\Delta l_{\text{тр}}$ – середня величина фрагменту т.р. в трубці струму);

$\rho_{Г}$ і $\rho_{\text{тр}}$ – питомий опір матеріалу гранул і фрагментів т.р.;

$\beta_{Г}$ і $\beta_{\text{тр}}$ – ТКО матеріалу гранул і фрагментів т.р. відповідно.

У граничних випадках величини α співвідношення (3.2) може бути представлена так [86]:

$$\beta \cong \beta_{\text{тр}} - \frac{4\beta_{\text{г}}\rho_{\text{г}}}{\alpha\rho_{\text{тр}}},\ \alpha \gg 1;\ \beta \cong \beta_{\text{тр}} - \frac{\alpha\beta_{\text{г}}\rho_{\text{г}}}{4\rho_{\text{тр}}},\ \alpha \ll 1; \qquad (3.3)$$

$$\beta \cong \beta_{\text{тр}} - \frac{4\beta_{\text{г}}\rho_{\text{г}}+\beta_{\text{тр}}\rho_{\text{тр}}}{4\rho_{\text{г}}+\rho_{\text{тр}}} + \frac{\beta_{\text{г}}\rho_{\text{г}}+\beta_{\text{тр}}\rho_{\text{тр}}}{\rho_{\text{г}}+\rho_{\text{тр}}},\ \alpha \cong 1 \qquad (3.4)$$

Оскільки модель має феноменологічний характер, то усі параметри, які входять у формули (3.3), отримуються експериментально за виключенням величин $\rho_{\text{тр}}$ і $\beta_{\text{тр}}$, які розраховуються, знову таки ж, на основі експериментальних результатів за формулами:

$$\rho_{\text{тр}} = \mathrm{c}_1\rho_1 + \mathrm{c}_2\rho_2, \qquad (3.5)$$

$$\beta_{\text{тр}} = \frac{\beta_1}{1+\frac{\mathrm{c}_2\beta_2}{\mathrm{c}_1\beta_1}} + \frac{\beta_2}{1+\frac{\mathrm{c}_1\beta_1}{\mathrm{c}_2\beta_2}}.$$

Параметр α отримується шляхом обробки мікрознімків гранульованого сплаву, приклади яких наведені на рисунку 3.2. У випадку мікроструктури на рис. 3.2 а середній радіус гранул $r_0 = 6{,}2$ нм при їх концентрації $n_г = 2{,}4 \cdot 10^{15}$ м$^{-2}$, а у випадку на рис. 3.2 б $r_0 = 1{,}1$ нм при $n_г = 8{,}0 \cdot 10^{14}$ м$^{-2}$. Відмітимо, що наведені величини $n_г$ і r_0 можна вважати типовими. Наприклад, якщо обробити мікрознімок (на рис. 1 б), наведений у роботі [5] для гранульованого сплаву на основі Fe і Au, то отримаємо $r_0 \cong 3{,}1$ нм при $n \cong 2{,}2 \cdot 10^{14}$ м$^{-2}$. Визначивши середню відстань між гранулами $\Delta l_{тр}$, можна розрахувати параметр α. При апробації моделі ми використовували зразки, для яких $\alpha \cong 1$ (табл. 3.4).

Таблиця 3.4

Апробація феноменологічної моделі

Вихідний стан, c_{Co}, ат.%; d, нм.	$\rho_{г.}\cdot 10^7$, Ом. м	$\rho_{тр}\cdot 10^7$, Ом. м	$\beta_г \cdot 10^7$, К$^{-1}$	$\beta_{тр}\cdot 10^3$, К$^{-1}$	$\beta_{екс.}\cdot 10^3$, К$^{-1}$	$\beta_{роз.}\cdot 10^3$, К$^{-1}$, (3.2)	$(\lvert\Delta\beta\rvert)/\beta_{екс}$, %
(Ag + Co)/П 30%; 42 нм	6,90	5,8	1,00	1,20	1,12	1,21	8,0
(Ag + Co)/П 60%; 60 нм	5,20	3,4	1,28	1,30	1,25	1,14	8,8
(Ag/Co)/П 22%; 41 нм	7.00	6,41	0,90	1,13	1,20	1,15	4,3 [86]
(Pd/Co)/П 23%; 55 нм	6,80	5,8	–	–	1,05	1,17	11,4 [87]
(Pt/Fe)/П 47%;35 нм	–	–	–	–	1,08	1,18	9,2

Маючи на увазі дуже задовільну відповідність експериментальних і розрахункових даних, необхідно особливо підкреслити, що така ситуація має місце не завжди.

У таблиці 3.3 нами наведені лише ті результати, які можна характеризувати як коректні і гарантовані. Наприклад, у роботі [87] наводяться величини $\Delta\beta/\beta_{\text{екс}}$ до 50 %. Причина такої невідповідності пов'язана не тільки і не стільки із наближеним характером співвідношення (3.5). Найбільше проблем створює велика кількість прямих (товщина, концентрація, $\Delta l_{\text{тр}}$ і r_0, ρ) вимірювань і розрахунку на їх основі величин (α, $\rho_{\text{тр}}$, $\beta_{\text{тр}}$, $\beta_{\text{екс}}$). Відмітимо також, що умови $\alpha >> 1$ і $\alpha << 1$ у формулах (3.3) і (3.4) на практиці не настільки жорсткі, що дозволяють проводити оцінку β для гранульованого т.р. при $\alpha \leq 1$, або при $\alpha \geq 1$.

У той же час найбільш невизначеним параметром залишалася величина $\rho_{\text{г}}$ (питомий опір матеріалу гранул). Проблема у тому, що гранули не можна уявляти як нанокульку вирізану із об'єму масивного зразка Co або α - Fe. Скоріше за все це кулька, яка вирізана із об'єму плівки товщиною мінімум $2\,r_0$, оскільки проста логіка наводить на думку, що формування гранул дифузійним шляхом подібне до формування тонких плівок на підкладці.

Тобто у гранулах формуються дефекти, концентрація і тип яких відповідає плівковому матеріалу, а це означає, що $\rho_г$ буде завжди більше ρ_0 для масивних зразків Co або α - Fe. У той же час наша ідея про балістичний механізм електроперенесення, коли $\lambda_0 > 2\,r_0$, в об'ємі гранул виключає фуксовський механізм розсіювання електронів, типовий для плівок, на внутрішній поверхні гранули, хоча на зовнішній поверхні цей механізм реалізується. Через неможливість поміряти питомий опір гранул нами було прийнято допущення, що буде досить коректним вважати $\rho_{\text{г}} \cong \rho_{\text{пл}}$ із ефективною товщиною $d' \cong 2\,r_0$.

Обговоривши особливості феноменологічної моделі, особливо

підкреслимо, що вона сама по собі не може претендувати на високу точність з формальної сторони, оскільки базується на архітектурі гранульованого плівкового сплаву у вигляді шаруватої структури. З цією обставиною до деякої міри можна змиритися, якщо буде мова ТКО плівкового сплаву. Але наша задача більш складна, оскільки кінцевою метою є розрахунок т. зв. термічного коефіцієнту питомого магнітного опору $TK\rho_{\text{m}}$ (ρ_{m} – внесок у питомий опір плівки електронів, які розсіюються на магнітних гранулах) або у наших позначеннях (таблиця 3.4) $\Delta\beta = \beta_{\text{екс}} - \beta_{\text{роз}} = \beta_{\text{mT}}$. Можливі неточності феноменологічної моделі будуть підсилюватися також деякою неточністю співвідношення для $\Delta\beta = \beta_{\text{mT}}$, оскільки допускається, що $\rho_{\text{екс}} = \rho_{\text{тр}} + \rho_{\text{m}}$ або $\beta_{\text{екс}} = \beta_{\text{тр}} + \beta_{\text{mT}}$. При такому підході не враховується багато факторів, можливо і важливих у не однаковій мірі, наприклад, зовнішній і внутрішній розмірні ефекти, залежна від температури концентрація деяких дефектів, коалесценція магнітних гранул та ін.

Здійснена нами апробація феноменологічної моделі була спрямована не стільки на перевірку її точності, як на виявлення можливості проведення на її основі розрахунків β_{mT} і подальшого визначення середньої величини спіну гранул (див. співвідношення 4.15).

Висновки до розділу 3

1. Запропонована система позначень фазового складу гранульованих плівкових сплавів у вихідному (після конденсації) та кінцевому (після гомогенізації) стані для плівок отриманих:

– одночасною або пошаровою конденсацією;

– мультишарів на основі магнітних і немагнітних шарів;

– невпорядкованих або впорядкованих твердих розчинів;

– двошарових плівок або мультишарів, в яких утворюються інтерметаліди;

– нанокомпозити із впровадженими у метал або діелектрик металевих гранул.

2. Дослідження температурної і концентраційної залежності питомого опору і ТКО гранульованих плівкових сплавів на основі Fe або Co і Ag або Au підтверджують у принципі відомий висновок про відносно велике значення ρ (порядка 10^{-7} Ом · м, але близьке до 10^{-6} Ом·м) і малу величину ТКО (близько $(1-2)\cdot10^{-3}$ K^{-1}); при збільшенні концентрації магнітної компоненти до величин, які відповідають умові формування системи гранул, величина ТКО змінюється в дуже вузькому інтервалі $(1-2)\cdot10^{-3}$ K^{-1}).Аналіз літературних даних і результатів наших досліджень дозволяє зробити вперше висновок, що практичну незалежність величини ТКО гранульованого сплаву від загальної концентрації магнітної компоненти можна пояснити дуже незначним впливом магнітних гранул на кінетичні властивості гранульованих плівкових сплавів; виключення гранул із механізму електроперенесення можна пояснити слабким інтерфейсним розсіюванням електронів на поверхні гранул та реалізацією балістичного механізму провідності у об’ємі гранул.

4. Вперше стосовно гранульованих плівкових сплавів проведені дослідження високоточними методами можливого забруднення плівок газами із залишкової атмосфери (вакуум 10^{-4} Па, підкладки SiO_x/Si); зроблено висновок, що концентрація атомів азоту близька нулю, вуглецю – менше 1 ат. %, а кисню знаходиться на рівні до 2 ат. %, що не впливає на електрофізичні властивості; останній висновок підтверджений методом спектроскопії Венда.

5. Застосування спектроскопії Венда стосовно вакансійних комплексів «вакансія – інорідний атом» дозволяє отримати важливі

енергетичні характеристики вказаних комплексів – енергії активації заліковування дефектів, величина яких менше 1 еВ. Це вказує на те, що інорідними атомами виступають легкі атоми (O, N, C, H та ін.), для яких вакансія виступає своєрідною пасткою, що блокує їх участь у дифузії в об’ємі плівки і, до великої міри, не дає можливість вступати у хімічний зв'язок із атомами плівкового сплаву.

6. На основі феноменологічної моделі для ТКО гранульованих плівкових сплавів (єдиної на даний момент) із використанням найбільш коректних експериментальних і розрахункових даних стосовно ТКО твердих розчинів, матеріалу гранул, гранульованих твердих розчинів здійснено розрахунок величин $\Delta\beta = \beta_{\text{екс}} - \beta_{\text{роз}}$, що дорівнює термічному коефіцієнту питомого магнітного опору ($ТК\rho_m$), які будуть використані при розрахунках середньої величини спіну гранул (співвідношення (4.15)).

Результати експериментальних досліджень даного розділу наведені у таких публікаціях:

1. Electrophysical properties of granular film alloys/ Koltunowicz T. N., Bondariev V., Odnodvorets L.V., Protsenko S.I., **Shumakova M.,** Tkach O.P.// *Vacuum* V**.** 164**,** P. 165-169 (2019) − **Q2**.

2. Physical properties of film alloys based on ferromagnetic and noble metals (Review). I. Film materials based on Fe and Ag or Au /Odnodvorets L.V., Protsenko I.Yu., Shabelnyk Yu.M., **Shumakova M.O.,** Tkach O.P. // J.Nano- Electron. Phys. V.8, №3. – P. 03034-1 – 03034-11 (2016) – **Q3**.

3. Physical Properties of Film Alloys Based on Ferromaagnetic and Noble Metals (review). II. Film Materials Based on Co and Ag or Au

/Cheshko I.V., Odnodvorets L.V., Protsenko I.Yu., **Shumakova M.O.,** Tkach O.P. // J.Nano- Electron. Phys. V.8, №4. – P. 04028-1 – 04028-7 (2016) − **Q3**.

4. The concentration anomaly of strain coefficient binary film system based on Au and Fe atoms/ Pylypenko O.V., Odnodvorets L.V., **Shumakova M.O**., Protsenko I.Yu. //Probl. Atomic Sci. Technol. №5 (105), P. 131-135 (2016) − **Q3**.

7. **Shumakova M.,** Odnodvorets L.V. Electrophysical Properties of Granular Film Alloys as Elements of Sensor Electronics//LIV Zakopane School of Physics International Symposium, May 21-25, 2019, Zakopane, Poland (2019).

8. **Shumakova M.,** Odnodvorets L.V. Electrophysical Properties of Granular Film Alloys as Elements of Electronics//International Conference Nanomateriaks: Applications and Properties'2019, Septembe 15-20, 2019, Odesa, Ukraine. (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень та розрахунків).

9. Approbation of the Semiphenomenological Model for Magnetoresistance of Films Based on Magnetic and Noble Metals/ **Shumakova M.O.,** Odnodvorets L.V., Protsenko S.I., Rylova A.K. // XVII International Freik Conference on physics and technology of thin films and nanosystems. Ivano-Frankivsk, May 20-25, 265 (2019). (Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень та розрахунків).

10. Features Strain Properties Anomalous Small of Strain Coefficient/ Protsenko I.Yu, Tyschenko K.V., Odnodvorets L.V., **Shumakova M.O.** //J. Mech. Eng. Technol.- V. 1, № 1, P. 34-39 (2013).

11. Strain Effect on Magneto-optical and Magnetic Properties of Film System Based on Fe and Pt/ Cheshko I.V., Makukha Z.M., Odnodvorets L.V., **Shumakova M.O.,** Velykodnyi D.V., Protsenko I.Yu. // Universal J. Mater. Sci.- № 1(2).- P. 13-17 (2013).

РОЗДІЛ 4
МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ ГРАНУЛЬОВАНИХ СПЛАВІВ

4.1 Плівкові матеріали на основі Fe і Ag або Au [97, 98, 108, 109]

У нашому авторському огляді [97] проаналізовані і узагальнені практично усі відомі на той момент роботи стосовно магніторезистивних властивостей гранульованих плівкових сплавів на основі атомів Fe і Ag або Au. Виходячи із даних, представлених у таблиці 1.2, на рис. 1.2 і 1.3, можна прийти до висновку, що найбільший вплив на величину МО і ГМО виявляє температура вимірювання. У цьому відношенні дуже показові результати роботи [11]: при збільшенні $T_{вим}$ від 77 до 300 К амплітуда ГМО при сталій концентрації 20 ат. % Fe і товщинах 20 – 1000 нм зменшується від 10,2 до 0,7 %. У цій же роботі [11] наводиться залежність амплітуди ГМО від концентрації атомів Fe при сталій температурі $T_{вим}$ = 4,2 К: ГМО = 30,3 % при c_{Fe} = 17 ат. % і зменшується до 1,18 % при c_{Fe} = 71 ат. %. Згідно даних [17 – 19] у мультишарах можуть спостерігатися величини ГМО від 0,2 до 1,6 %, хоча, згідно рис.1.2, при товщині шару d_{Fe} = (1 – 3,5) нм ГМО ≤ 1 %. Таким чином при Твим ≥ 300 К амплітуда ГМО має дуже малу, за рідким виключенням, величину порядка (0,1 – 1) %. Деяким підтвердженням концентраційної залежності, описаної у роботі [11], отримано нами (табл 4.1). Відмітимо, що наші вимірювання здійснювалися на ультратонких плівках загальною товщиною 30 – 40 нм, що сприяло більш ефективному перемішуканні компонент, але не дозволяло отримувати величини ГМО більше 0,08 %.

Наведені дані показують, що при кімнатній і вище температурі практично неможливо забезпечити велику амплітуду (більше 2 %) ГМО і

поле насичення. Ми не можемо як доконаний факт сприймати результати робіт [23] і [25], оскільки у першій роботі навіть при $T_{вим}$ = 10 К ГМО = 0,30 % а, у відповідності із [25], навіть при $T_{вим}$ = 290 К ГМО = 5,55 %, що дуже сумнівно (більш детально див. Таблицю 1.2).

Таблиця 4.1

Магніторезистивні характеристики гранульованих плівкових сплавів на основі Fe і Ag при $T_{вим}$ = 300 К

N/N	Зразок у вихідному стані	ГМО, %					
		Після конденсації			Після відпалювання до 700 К		
		∥	+	⊥	∥	+	⊥
1	Fe(15)/Ag(25)/П	0,02	–	–	0,08	0,08	0
2	Ag(15)/Fe(25)/П	0,03	–	0,01	0,042	–	0,012
3	(Ag + Fe)/П c_{Fe} = 50 ат.%	–	0,06	0,02	0,02	0,05	–
4	(Ag + Fe)/П c_{Fe} = 58 ат.%	0	0,06	0	0,06	0,06	0
5	(Ag + Fe)/П, 10, 20 і 30	–	–	–	0,06	–	–

Наш висновок до великої міри підтверджується результатами інших авторів на прикладі систем на основі Co і Pd [105] і Fe і Cr [106]. У першому випадку в невідпалених плівках на основі Co і Pd формується неупорядкований т.р. із ГЦК решіткою, в якому реалізується анізотропний МО. При відпалюванні до 600 К відбувається упорядкування т.р. (фаза $L1_0$ – CoPd), що обумовлює реалізацію ГМО із амплітудою, як і у випадку АМО, до максимум 0,3 %. Точно така ж ситуація у випадку плівкових сплавів на основі феромагнітного Fe та парамагнітного Cr.

4.2 Плівкові матеріали на основі Co і Ag або Au [98]

Узагальнення літературних даних стосовно магніторезистивних властивостей гранульованих плівкових сплавів на основі Co і Ag або Au представлено у таблицях 1.3 – 1.5. Вцілому величина ГМО, за дуже малим виключенням [72, 80, 67, 63], у порівнянні із плівками на основі Fe і Ag, має дуже великі значення: (50 – 84) % [66]; (40 – 90) % [61]; 16 % [81] та 15 % [68]. Поряд із цим необхідно вказати на результати роботи [107], згідно якої ГМО у плівках на основі Co і Ag при $T_{\text{вим}}$ = 300 К змінюється від 0,5 % (c_{Co} = 11,8 ат. %) до 5 % (c_{Co} = 21,1 ат. %) при паралельному збільшенні r_0 від 4 до 6,5 нм.

Ці дані добре корелюють із результатами таблиці 1.2 для плівкових зразків на основі Fe і Ag.

На рис.4.1 представлена серія залежностей МО для гранульованих плівок на основі атомів Co і Au, які отримувалися при одночасній конденсації компонент. У цьому випадку, як і на рис. 4.4, величина МО для наглядності розраховувалася за співвідношенням:

$$\text{МО} = \frac{\Delta R}{R(Bs)} = \frac{R(B) - R(Bs)}{R(Bs)},$$

де $R(B)$ і $R(Bs)$ – електричний опір плівки у полі B та у полі насичення Bs.

Проаналізуємо результати вимірювання МО, які представлені на рис.4.1.

По-перше, звертає на себе увагу мала величина амплітуди МО, що є типовою ситуацією у проведених нами дослідженнях.

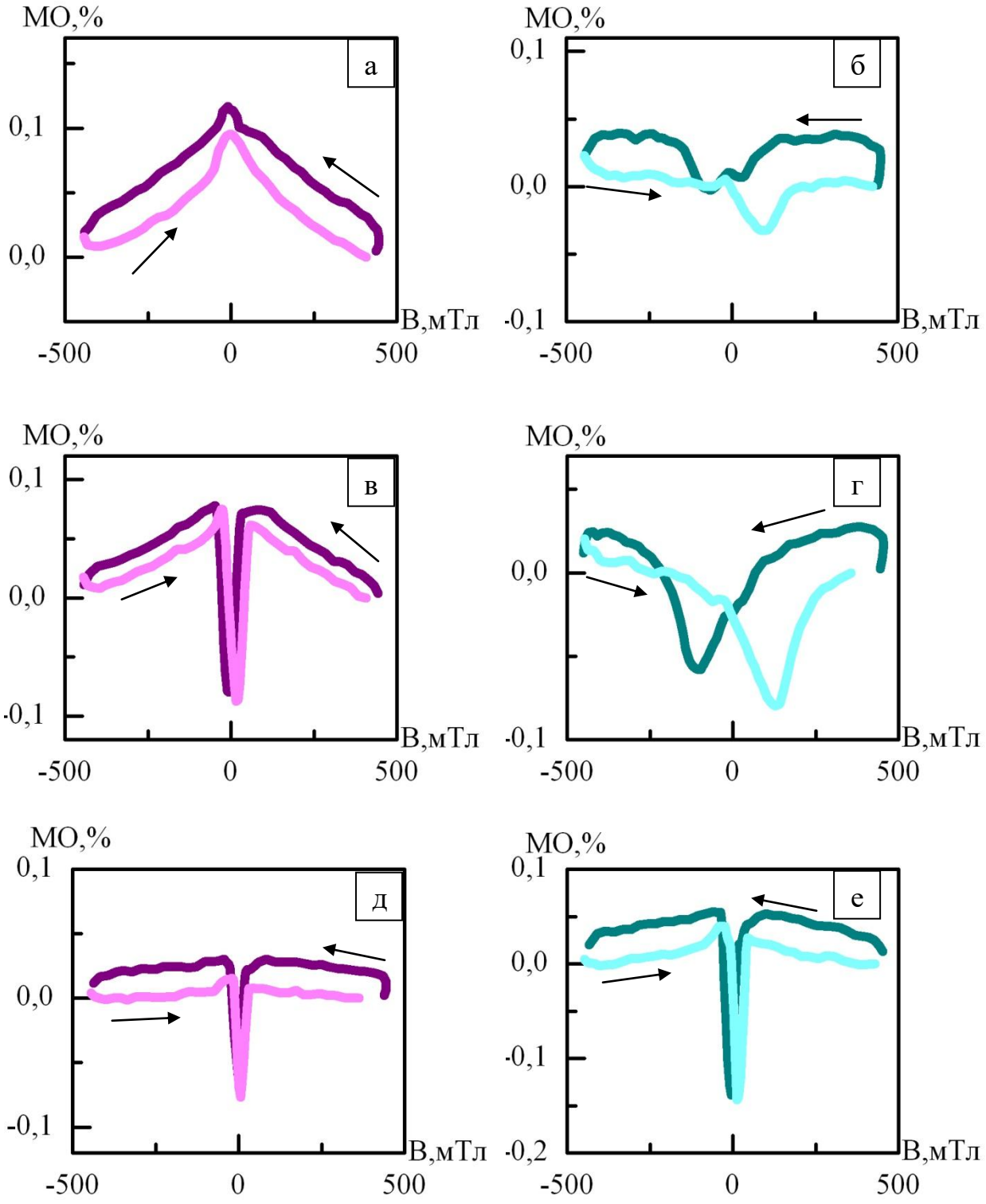


Рис. 4.1 Залежність величини МО при поздовжній орієнтації струму і поля до (а, в, д) та після (б, г, е) відпалювання до 700 К зразків на основі Co і Au. Концентрація, ат. % Co: 32 (а, б); 40 (в, г) та 78 (д, е)

Одна із причин цього – це малі товщини зразків і, відповідно, мала концентрація гранул із атомів Fe або Co, на яких реалізується СЗРЕ.Це, можна сказати, технологічна причина, аналіз же фізичної причини буде здійснено у підрозділі 4.5.

По-друге, концентрація атомів Co відіграє вирішальну роль при трансформації ізотропного МО (у нашому випадку − це ГМО) в анізотропний АМО (необхідно порівняти позиції рис. 4.1 а із позиціями рис. 4.1 в, г). У відпалених до 700 К зразках ця трансформація частково відбувається навіть при малих концентраціях (32 ат. % Co).

Зрозуміло, що перехід ГМО → АМО пов'язаний із зміною механізму розсіювання електронів: від СЗРЕ на магнітних гранулах (відносно мала концентрація атомів Co) до спін - орбітальної взаємодії, коли «руйнується» система гранул і формуються на їх основі великі зерна Co або, навіть, прошарки із атомів Co.

Ще можна навести результати роботи [92], в якій наведені величини АМО у невідпалених і відпалених до 600 К плівках, які формувалися на основі тришарових зразків Au/Co/Fe/П. Максимальна амплітуда АМО мала величину 0,4 % при загальній товщині зразків близької до 60 нм.

У роботі [98] представлені наші результати стосовно величини ГМО, яка у плівках на основі Co і Ag змінюється від 2 % (c_{Co} = 45 ат.%) до 0,5 % (c_{Co} = 60 ат. %). У цій роботі також була здійснена спроба установити кореляцію між величиною ГМО і r_0 гранул. Хоча строгої кореляції не існує, але можна стверджувати, що при розмірі гранул r_0 = 5 – 10 нм величина ГМО лежить в межах від 0,5 % (наші дані) до 10 % (дані інших авторів) при інтервалі товщин 40 – 310 нм. Оскільки деякі автори (більш детально див. [98]) спостерігали ГМО = (10 – 20) % при $r_0 \leq 2$ нм, напрошується висновок, що величина r_0 =5 – 10 нм не є оптимальною і на таких гранулах СЗРЕ менш ефективне, ніж на гранулах

із $r_0 \cong 2$ нм (попросту, збільшення r_0 гранули призводить до зменшення їх концентрації). У цьому випадку велика кількість електронів провідності розсіюється у відносно більшому об'ємі т.р. за звичайним механізмом (спін-орбітальна взаємодія), який обумовлює АМО і, в цьому смислі, виступає конкурентним механізмом для СЗРЕ.

Таким чином можна пояснити реалізацію малих (менше 1 %) величин ГМО. Але ж знову підкреслимо, що величина АМО має величину до 4 % і при ефективному СЗРЕ ГМО «не відчує» конкурентної ролі АМО, тобто основна причина пов'язана із обмеженою товщиною плівкових зразків, суперпарамагнітними властивостями відносно малих гранул і неефективностю СЗРЕ. Це підтверджують до великої міри результати, отримані на мультишарах (таблиці 1.2 – 1.5). З точки зору архітектури плівкового зразка найменшу величину МО слід очікувати від квазігранульованих плівкових сплавів [7], один із варіантів яких може бути тришарова плівка ПМ/ФМ/ПМ/П (ПМ – парамагнетик, ФМ – феромагнетик) із тонким (острівцевого характеру) шаром ФМ. У цьому випадку атоми ФМ можуть продифундувати у нижній і верхній шари ПМ і призвести до утворення гранульованого т.р.

З точки зору кількісної величини МО більш ефективними можуть виявитися плівки із архітектурою ФМ/ПМ/ФМ/П, в яких реалізується антипаралельна орієнтація магнітних моментів у ПМ шарах і, як наслідок, СЗРЕ при відповідній товщині ПМ шару. І, насамкінець, найбільш ефективні плівки з точки зору підвищенних величин ГМО можна отримати при одночасній конденсації компонент і, саме основне, при проведенні технологічно правильної гомогенізації зразків. Це частково підтверджується результатами для 3 і 5 зразків у таблиці 4.1.

4.3 Напівкласична теоретична модель магніторезистивних властивостей твердих розчинів – основи гранульованих плівкових сплавів

В одній із ранній робіт [111] була представлена класична теорія поздовжнього магнітоопору тонких металевих або напівметалевих плівок у слабких полях, тобто при умові

$$r_B > \sqrt{\lambda_0 \cdot d}\ ,$$

де r_B – радіус спіральної траекторії електрона у магнітному полі.

По своїй суті в основі моделі [111] лежить теорія Фукса, в якій основними параметрами виступають СДВП λ_0 або d/λ_0 і коефіцієнт дзеркальності електронів (p). Недоліком цієї моделі є те, що вона розглядає монокристалічні або крупнозернисті плівки. Зрозуміло, що у випадку високодисперсних плівок на перший план виходить зерномежове розсіювання електронів, а потім поверхневе і СЗРЕ. Нами запропонована ніпівфеноменологічна модель для МО немагнітних тришарових плівок, яка може бути застосована і для розбавлених т.р. магнітної компоненти у немагнітній матриці. В основі моделі покладена ідея роботи [112], в якій була запропонована напівфеноменологічна модель для ефекту тензочутливості у дво- чи тришарових плівкових систем. У роботі [112] підкреслюється основне положення моделі, яке полягає в тому, що від деформації зразка (ε) залежить не тільки величина СДВП, але і коефіцієнт дзеркальності і проходження межі зерен (r) та інтерфейсів ($Q_{ік}$). Крім того, в [112] розглядається випадок, коли відсутня взаємна дифузія елементів (такій умові задовольняють стстеми V/Ni/V: Cr/Cu/Sc та ін.). У роботі [113] була здійснена вдала апробація моделі [112], що дало підставу розповсюдити її і на випадок МО. Оскільки вона має

математичний характер, то ми приходимо до висновку про її універсальність і можливість формально перенести на магніторезистивні властивості шляхом формальної заміни параметра ε на індукцію зовнішнього магнітного поля. Як і в [112] дво- чи тришарової плівки моделюються як паралельне з'єднання плівок із товщиною d_i (i = 1, 2, 3) та опором R_i:

$$\frac{1}{\mathrm{R}} = \frac{a}{l} \cdot (d_1\sigma_{01}F_1 + d_2\sigma_{02}F_2 + d_3\sigma_{03}F_3), \qquad (4.1)$$

де a, l – ширина і довжина плівкової системи;

σ_{0i} – питома провідність масивного матеріалу;

$F_i \equiv \sigma_i/\sigma_{0i}$ – функція Фукса (σ_i – питома провідність плівки).

Звернемо особливу увагу на деяку некоректність нашого моделювання плівки як паралельне з'єднання окремих шарів, хоча воно є загальноприйнятим (див. цитовану в [112] літературу). Суть похибки полягає у тому, що суміжні шари у багатошаровій плівці практично контактують по усій поверхні і в результаті цього процеси міжшарових переходів електронів можуть впливати на електрофізичні властивості. Коректність нашого моделювання буде лише у випадку, коли при міжшарових переходах величини СДВП (λ_{0i}) будуть змінюватися (зменшуватися або збільшуватися) до відновного значення СДВП у тому шарі, в який перейшли електрони із сусідних шарів. Оскільки така ситуація майже очевидна (внутрішній потенціал решітки даного шару буде вирівнювати СДВП), то основну роль буде відігравати різниця Δn_{ik} у кількості електронів (n_i), якими обмінялися сусідні шари (ми виключаємо із нашого якісного аналізу міжшарові переходи типу 1→ 3 або 3→1). Чим менше буде різниця $\Delta\lambda_{ik}$ і Δn_{ik}, тим більш точним буде наше моделювання. Із порівняння експериментальних і розрахункових даних можна зробити висновок, що похибка теоретичної моделі може досягати

до 15%. Але, на жаль, запропонувати інше моделювання неможливо, навіть у варіанті, коли окремі шари реальної плівки будуть розділятися діелектричними шарами, оскільки це також буде пов'язано із своїми похибками.

Кількісною характеристикою дії магнітного поля виступають відповідні, назвемо так, магнітні коефіцієнти:

$$\beta_{\text{B}}^{\text{K}} = \frac{\partial \ln R^K}{\partial B}, \beta_{0i}^{\text{K}} = \frac{\partial \ln \lambda_{0i}}{\partial B}, \beta_{pi} = \frac{\partial \ln p_i}{\partial B}$$

$$\beta_{r_i}^K = -\frac{\partial \ln r_i}{\partial B} \text{ та } \beta_{Q_{ij}} = -\frac{\partial \ln Q_{ij}}{\partial B}$$

де індекс «К» відповідає одній із трьох взаємних орієнтацій електричного струму і зовнішнього магнітного поля: 1(∥), 2 (┼) і 3 (⊥);

R – електричний опір;

$\lambda_{0\text{i}}$ – величина СДВП в і-му шарі;

P_i – коефіцієнт дзеркальності зовнішніх поверхонь і-го шару;

r_i та Q_ij – коефіцієнти проходження межі зерен в і-му шарі та інтерфейсу на межі і-го та J-го шарів.

Фізична природа магнітних коефіцієнтів полягає в тому, що сила Лоренца обумовлює зміну СДВП, а магнітострикційні ефекти – зміну p, r і Q_ij.

У відповідності із співвідношенням (4.1) магнітний коефіцієнт опору можна у напівфеноменологічному наближенні представити так:

$$\beta_B^K \equiv \frac{d ln R^K}{dB} = A_1 \left(-\alpha_{B_1}^K - \frac{\partial \ln \alpha_{0_1}^K}{\partial B} - \frac{\partial \ln F_1^K}{\partial B} \right) + \cdots \qquad (4.2)$$

$$+A_3\left(-\alpha_{B_3}^K-\frac{\partial \ln \alpha_{0_3}^K}{\partial B}-\frac{\partial \ln F_3^K}{\partial B}\right)$$

де $A_i=\frac{d_i\sigma_{0i}F_i}{d_1\sigma_{01}F_1+d_2\sigma_{02}F_2+d_3\sigma_{03}F_3}$;

$\alpha_{\text{Bi}}^{\text{K}}=\frac{\partial \ln d_i}{\partial B}\cong 0$ – магнітострикційний коефіцієнт;

$-\frac{\partial \ln \sigma_{0i}^K}{\partial B}=\beta_{\text{0Bi}}^{\text{K}}$, де індекс «0» означає масивний зразок.

Похідну функції Фукса по індукції магнітного поля (наприклад, F_1^K), можна представити так:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln F_1^K}{\partial B}&=\frac{\partial \ln F_1^K}{\partial \ln k_1}\frac{\partial \ln k_1}{\partial B}+\frac{\partial \ln F_1^K}{\partial \ln m_1}\frac{\partial \ln m_1}{\partial B}+\\&+\frac{\partial \ln F_1^K}{\partial \ln k_1}\frac{\partial \ln k_i}{\partial \ln \rho_i}\frac{\partial \ln \rho_1}{\partial B}+\frac{\partial \ln F_1^K}{\partial \ln k_1}\frac{\partial \ln k_1}{\partial \ln k_2}\frac{\partial \ln k_1}{\partial B}+\\&+\frac{\partial \ln F_1^K}{\partial \ln k_1}\frac{\partial \ln k_i}{\partial \ln r_i}\frac{\partial \ln r_1}{\partial B}+\frac{\partial \ln F_1^K}{\partial \ln m_1}\frac{\partial \ln m_i}{\partial \ln r_i}\frac{\partial \ln r_1}{\partial B}+\\&+\frac{\partial \ln F_1^K}{\partial \ln m_1}\frac{\partial \ln m_1}{\partial \ln m_2}\frac{\partial \ln m_2}{\partial B}+\frac{\partial \ln F_1^K}{\partial \ln m_1}\frac{\partial \ln m_1}{\partial \ln m_2}+\\&\frac{\partial \ln m_2}{\partial \ln r_2}\frac{\partial \ln r_2}{\partial B}+\frac{\partial \ln F_1^K}{\partial \ln k_1}\frac{\partial \ln k_1}{\partial \ln Q_{12}}\frac{\partial \ln Q_{12}}{\partial B}+\\&+\frac{\partial \ln F_1^K}{\partial \ln m_1}\frac{\partial \ln k_1}{\partial \ln k_2}\frac{\partial \ln k_2}{\partial \ln Q_{12}}\frac{\partial \ln Q_{12}}{\partial B},\end{aligned}\tag{4.3}$$

де $k_i=\frac{d_i}{\lambda_{0i}}$ і $m_i=\frac{L_i}{\lambda_{0i}}$ зведені товщина і-го шару і зведений середній розмір кристалітів і-того шату (L_i), а доданки пов’язані із інтерфейсним проходженням електронів враховуються при частковому або повному збереженні окремих шарів.

У співвідношенні (4.3) можна зробити перетворення деяких доданків і здійснити їх макроскопічну апроксимацію. Наприклад, логарифмічні похідні функції Фукса можна записати так:

$$\frac{\partial \ln F_i}{\partial \ln m_i} = \frac{\frac{\partial \ln F_i^K}{\partial B}}{\frac{\partial \ln m_i}{\partial B}} = \frac{\frac{\partial \ln F_i^K}{\partial B}}{\frac{\partial}{\partial B}(\ln L_i - \ln \lambda_{0i})} \cong \frac{\frac{\partial \ln F_i^K}{\partial B}}{\beta_{0Bi}^K + \alpha_{Bi}^K}$$

$$\frac{\partial \ln F_i{}^K}{\partial \ln k_i} = \frac{\frac{\partial \ln F_i^K}{\partial B}}{\frac{\partial \ln k_i}{\partial B}} = \cdots = \frac{\frac{\partial \ln F_i^K}{\partial B}}{\beta_{0Bi}^K + \alpha_{Bi}^K}$$

Якщо врахувати, що $\alpha_{\text{Bi}} << \beta_{0\text{Bi}}$, то отримуємо, що $\frac{\partial \ln F_i}{\partial \ln m_i} = \frac{\partial \ln F_i{}^K}{\partial \ln K_i}$. У свою чергу ці похідні можна перетворити до виду:

$$\frac{\partial \ln F_i}{\partial \ln k_i} = \frac{\frac{\partial \ln F_i^K}{\partial B}}{\frac{\partial \ln k_i}{\partial B}} = \frac{\frac{\partial}{\partial \text{B}}\left(\ln \sigma_{\text{i}}^{\text{K}} - \ln \sigma_{0\text{i}}^{\text{K}}\right)}{\frac{\partial}{\partial B}(\ln \alpha_i - \ln \lambda_{0i})} = \frac{\beta_{0\text{Bi}}^{\text{K}} - \beta_{\text{Bi}}^{\text{K}}}{\beta_{0\text{Bi}}^{\text{K}}} \cong 1 - \frac{\beta_{\text{Bi}}^{\text{K}}}{\beta_{0\text{Bi}}^{\text{K}}},$$

де враховано що $\beta_{\text{B}}^{\text{K}} = -\frac{\partial \ln \lambda_0}{\partial \text{B}}$.

По аналогії можна записати, що $\frac{\partial \ln F_i^K}{\partial \ln m_i} = 1 - \frac{\beta_{\text{Bi}}^{\text{K}}}{\beta_{0\text{Bi}}^{\text{K}}}$. Стосовно похідних $\frac{\partial \ln k_i}{\partial \ln \text{B}}$ і $\frac{\partial \ln m_i}{\partial \ln \text{B}}$, то вони були розглянуті вище, і тому можна записати:

$$\frac{\partial \ln k_i}{\partial \ln \text{B}} = \frac{\partial \ln m_i}{\partial B} = \alpha_{Bi}^K + \beta_{0Bi}^K \cong \beta_{0Bi}$$

Елементарні перетворення дозволяють записати:

$$\frac{\partial \ln m_i}{\partial \ln m_K} = \frac{\partial \ln k_i}{\partial \ln k_K} \cong \frac{\beta_{0Bi}^K}{\beta_{0BK}^K}$$

Після підстановки в (4.2) здійснених перетворень і апроксимацій отримуємо робочу формулу для магнітного коефіцієнту опору тришарової плівкової системи:

$$\beta_B^K = A_1 \left\{ \beta_{0B_1}^K - \left(1 - \frac{\beta_{B_1}^K}{\beta_{0B_1}^K}\right) \cdot \right.$$
$$\cdot \left[\left(2\beta_{0B_1}^K + \beta_{\rho_1}^K \frac{\partial \ln k_1}{\partial \ln \rho_1} + \beta_{r_1}^K \frac{\partial \ln m_1}{\partial \ln r_1} + \beta_{Q12}^K \frac{\partial \ln k_1}{\partial \ln Q_{12}} \right) \right.$$
$$\left. \left. + \left(2\beta_{0B_2}^K + \beta_{\rho_2}^K \cdot \frac{\partial \ln k_2}{\partial \ln \rho_2} + \beta_{r_2}^K \cdot \frac{\partial \ln m_2}{\partial \ln r_2} + \beta_{Q_{21}}^K \frac{\partial \ln k_2}{\partial \ln Q_{21}} \right) \cdot \frac{\beta_{0B_1}^K}{\beta_{0B_2}^K} \right] \right\} +$$
$$\ldots + \mathrm{A}_3 \left\{ \beta_{0B_1}^K - \left(1 - \frac{\beta_{B_3}^K}{\beta_{0B_3}^K}\right) \cdot \left[\left(2\beta_{0B_3}^K + \beta_{\rho_3}^K \cdot \frac{\partial \ln k_3}{\partial \ln \rho_3} + \beta_{r_3}^K \cdot \frac{\partial \ln m_3}{\partial \ln r_3} + \right. \right. \right.$$
$$\left. \left. \left. \beta_{Q_{32}}^K \frac{\partial \ln k_3}{\partial \ln Q_{32}} + 2\beta_{0B_2}^{\mathrm{K}} + \beta_{\rho_2}^K \cdot \frac{\partial \ln k_2}{\partial \ln \rho_2} + \beta_{r_2}^K \cdot \frac{\partial \ln m_2}{\partial \ln r_2} + \beta_{Q_{23}}^K \frac{\partial \ln k_2}{\partial \ln Q_{23}} \right) \cdot \frac{\beta_{0B_3}^K}{\beta_{0B_2}^K} \right] \right\} \quad (4.4)$$

Для проведення кількісних розрахунків необхідно отримати дві групи параметрів λ_0 , p, r і Q_{ij} при двох величинах магнітного поля B_1 і B_2 (можна взяти $B_1 = 0$). Для цього можна скористатися експериментальними залежностями ТКО від товщини одношарових плівок при B_1 і B_2 (рис. 4.2).

Експериментальні результати обробляються в рамках лінеаризованого співвідношення і моделі ізотропного розсіювання електронів Тельє, Тоссе і Пішар (більш детально, див. [120]).

У першому випадку робочим співвідношенням виступає наступне:

$$\beta d \cong \beta_g d - \beta_g \lambda_0 (1-p) H(\alpha), \qquad \alpha = \frac{\lambda_0}{L} \cdot \frac{R}{1-R},$$

де β_g – ТКО окремого шару, який обумовлений розсіюванням електронів провідності на межах кристалічних зерен;

β_0 – ТКО монокристалічного масивного зразка такого ж хімічного складу як і окремого шару;

H (α) – відома і протабульована функція, яка монотонно зменшується при збільшенні параметра α (наприклад, H (0) = 0,370, а H (10) = 0,022);

R – коефіцієнт розсіювання електронів на межі зерен.

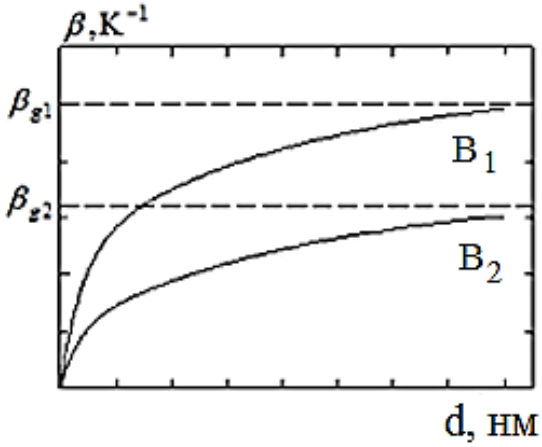


Рис. 4.2 Якісні розмірні залежності ТКО при різних величинах індукції магнітного поля

Оскільки параметр β_g до великої міри невизначений, то йому можна дати таку інтерпретацію. Мова іде про те, що у загальному випадку питомий опір плівки можна записати таким чином:

$$\rho = \rho_{ph} + \rho_g + \rho_d + \rho_{rez},$$

де ρ_d відповідає за розмірний ефект Фукса в електропровідності;

ρ_{rez} – залишковий питомий опір;

фізичний зміст інших величин зрозумілий із попередніх пояснень.

Якщо здійснити екстраполяцію залежності $\rho(d)$ на нескінченність, то асимптотичне значення ρ_∞ буде дорівнювати сумі $\rho_{ph} + \rho_g + \rho_{rez}$, оскільки $\rho_d \to 0$ при $d \to \infty$. Враховуючи, що ρ_{ph} має порядок $10^{-7} - 10^{-8}$ Ом·м, ρ_{rez} має ще меншу величину, а $\rho_\infty \sim (10^{-6} - 10^{-7})$ Ом·м, то можна вважати, що $\rho_g \cong \rho_\infty$, а значить $\beta_g \cong \beta_\infty$, оскільки $\beta_g = \frac{d \ln \rho_g}{\mathrm{dT}}$, а $\beta_\infty = \frac{d \ln \rho_\infty}{\mathrm{dT}}$.

У випадку моделі ізотропного розсіювання електронів використовуються три основні співвідношення:

$$\beta^{-1} \cdot d \cong \beta_g^{-1} \cdot d + \frac{3}{8}\beta_0^{-1}\lambda_0 \ln\left(\frac{1}{p}\right),$$

$$\beta_g \cdot \beta_0^{-1} \cong \left[1 + 1{,}45\frac{\lambda_0}{L}\ln\left(\frac{1}{r}\right)\right]^{-1}, \qquad \frac{R}{1-R} \cong 0{,}97 \ln\left(\frac{1}{r}\right).$$

де L – середній розмір зерен в окремому шарі дво- чи тришарової плівки.

Методика застосування основних співвідношень розглянутих теоретичних моделей полягає в наступному. Залежності термічних коефіцієнтів *β(0)* і *β(B)* перебудовують в лінеризованих координатах $\beta \cdot d$ від d і $\beta^{-1} \cdot$d від d. За тангенсом кута нахилу прямих ліній і величиною відрізків, які відсікаються по осі ординат, розраховуються параметри λ_0, p, r і Q_{ij}. Підкреслимо, що величину Q_{ij} можна прирівняти до величини r, оскільки межа зерен і інтерфейси з точки зору кристалічної структури дуже подібні. Крім того, на даний момент не запропоновано жодного іншого метода розрахунків величини Q_{ij} і, при цьому, її неможливо розрахувати виходячи із перших принципів. Зазначені процедури дозволяють розрахувати ряд доданків і множників у правій частині (4.4), зокрема:

$$\beta_p^K = -\frac{1}{p(B_1)}\frac{p(B_2)-p(B_1)}{(B_2-B_1)}\,,\beta_r^K = -\frac{1}{r(B_1)}\frac{r(B_2)-r(B_1)}{(B_2-B_1)}$$

$$\frac{\Delta \ln k}{\Delta \ln p} = -\frac{p(B_1)}{p(B_2)-p(B_1)}\frac{\frac{d}{\lambda_0(B_2)}-\frac{d}{\lambda_0(B_1)}}{\frac{d}{\lambda_0(B_1)}},$$

$$\frac{\Delta \ln m}{\Delta \ln r} = -\frac{r(B_1)}{r(B_2)-r(B_1)}\frac{\frac{L}{\lambda_0(B_2)}-\frac{L}{\lambda_0(B_1)}}{\frac{L}{\lambda_0(B_1)}}$$

Відмітимо, що викладена методика розрахунків величини β_B аналогічна розрахунку на основі напівфеноменологічних моделей для тензочутливості [113] і із експериментальної точки зору досить складна. Поряд із цим, перевірка правильності співвідношення (4.4) буде більш складною, якщо у плівкову систему будуть входити шари магнітних металів або сплавів, оскільки наявність меж доменів обумовить появу нових доданків у правій частині формули (4.4), пов'язаних із додатковим механізмом розсіювання електронів.

Якщо скористатися літературними даними [106, 115] для розрахунків за співвідношенням (4.4), то можна достатньо точно оцінити величину β_B для двошарових плівок Pd/Fe/П і для мультишарів [Fe/Cu/Fe]n/ П (n = 3 – 9): β_B (Pd/Fe) = - 2 · 10^{-2} T^{-1} і β_B ([Fe/Cu/Fe]n) = - (3,0 – 8,7) · 10^{-2} T^{-1} (температура вимірювання – 300 К). Якщо скористатися даними роботи [116] для розбавлених гранульованих т.р. атомів Co у матриці із плівки Cu (c = 13 – 19 ат. % Co), то можна отримати, що β_B = - (0,5 – 3,7)·10^{-3} T^{-1}, що дещо відрізняється від величин β_B (Pd/Fe) і β_B ([Fe/Cu/Fe]n). Це пояснюється різним структурно-фазовим станом плівок: у мультишарі ([Fe/Cu/Fe]n)/П зберігається до великої міри індивідуальність окремих шарів, у двошарових плівках Pd/Fe має місце часткове перемішування атомів, а в

т.р. Cu (Co) може сформуватися система гранул. Це обумовить СЗРЕ і деяке зменшення питомого опору і, як наслідок цього, − збільшення величини β_B.

Відмітимо також, що числове значення β_B можна оцінити на основі даних таблиці 3.3 для гранульованих т.р. Його величина складає $-(0{,}1-0{,}2))\cdot 10^{-3}\ \text{Т}^{-1}$, що наближено відповідає даним [117] для розбавлених т.р. Cu (Co) і добре узгоджується із величиною $\beta(0)-\beta(B)\approx 0{,}1\cdot 10^{-3}\ \text{К}^{-1}$ [40] при $\beta_B = -3{,}6\cdot 10^{-3}\ \text{К}^{-1}$.

У підрозділі 4.5 буде проведено узагальнення результатів підрозділів 4.1 і 4.2, використовуючи феноменологічну і напівкласичну моделі стосовно магніторезистивних властивостей та ідеї роботи [25] при розрахунках середньої величини магнітного моменту (спіну) гранул.

4.4 Температурна і концентраційна залежність ГМО і АМО [117, 119]

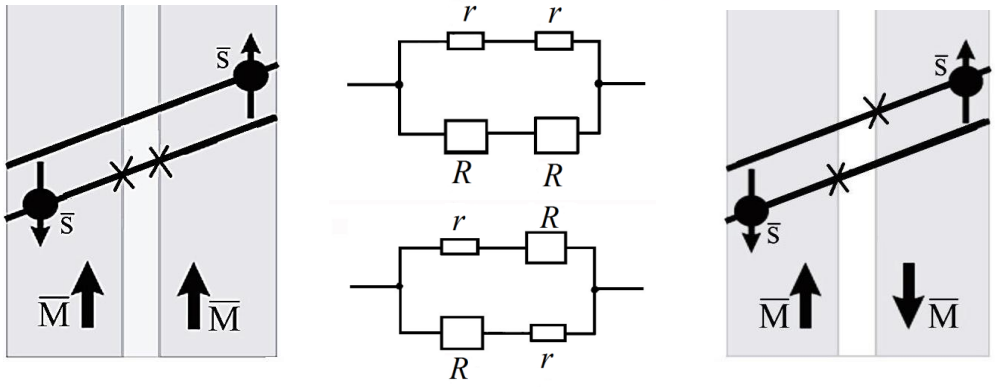
Результати робіт [57, 67], в яких автори спостерігали у плівках т.р. Ag (Co) збільшення амплітуди ГМО при переході від T = 300 К до 500 К у 1,4 – 1,5 разів, породжують ілюзію не виконання стандартної залежності ГМО пропорційний $1/T$. Нами здійснений аналіз принципової можливості такої ситуації, коли ГМО (T_1) буде меншим ГМО (T_2), де $T_2 > T_1$. Для цього була використана стандартна модель ГМО − матеріалу (див., наприклад, [118]) із низько- і високоомним спіновими каналами (Рис. 4.3).

Виходячи із еквівалентних схем, можна записати рівняння для опору плівкової системи при паралельній (R_P) і антипаралельній (R_{AP}) орієнтації магнітних моментів $(\vec{M})$:

$$\frac{1}{R_P}=\frac{1}{2r}+\frac{1}{2R} \qquad \text{та} \qquad \frac{1}{R_{AP}}=\frac{1}{R+r}+\frac{1}{r+R},$$

або після простих перетворень запишемо:

$$R_p = \frac{2Rr}{R+r} \text{ та } R_{AP} = \frac{R+r}{2}$$



а б

Рис. 4.3 Механізм виникнення ГМО на межі поділу шарів ФМ/НМ і НМ/ФМ та відповідні еквівалентні схеми провідності по низькоомному (r + r) та високоомному (R + R) спінових каналах: феромагнітна (а) та антиферомагнітна (б) орієнтації магнітних моментів

Оскільки ГМО означається як ГМО$=\frac{R_{AP}-R_P}{R_{AP}}$, або

$$\text{ГМО} = \frac{(R-r)^2}{4Rr}, \tag{4.5}$$

то для термічного коефіцієнту ГМО можна записати:

$$\beta_{\text{ГМО}} = \frac{2\left(R^2\beta_R - R\cdot r\cdot\beta_R + r^2\beta_R\right)}{(R-r)^2} - \left(\beta_R + \beta_r\right). \tag{4.6}$$

У граничному випадку $r << R$ співвідношення (4.6) спрощується до вигляду, зручного для аналізу:

$$\beta_{\text{ГМО}} \cong \beta_R \left(1 - \frac{r}{R}\right) - \beta_r \,, \qquad (4.7)$$

тобто температурна залежність ГМО визначається конструкцією величини β_R і β_r оскільки $\frac{r}{R} \ll 1$. Якщо $\beta_R > \beta_r$, то амплітуда ГМО буде збільшуватися при зростанні температури, але це малоймовірна ситуація, оскільки $r << R$. При умові $\beta_R < \beta_r$ має місце експериментально спостережувана ситуація, коли зростання температури вимірювання призводить до зменшення ГМО. Відмітимо , що малоймовірною є також ситуація, коли $\beta_R \approx \beta_r$, що означає незалежність ГМО від температури.

Для узгодження співвідношення (4.7) із експериментальними даними β_r повинен мати величину $(10^{-3} - 10^{-4})\,\text{K}^{-1}$ за виконанням умови $|\beta_r| > |\beta_R|$. Це може бути реалізовано за рахунок більшої чутливості до температури низькоомного спінового каналу.

Таким чином, ми акцентуємо увагу лише на принциповій можливості реалізації аномальної температурної залежності ГМО. Для цього повинні виконуватися дві умови: $\frac{\Delta R}{\Delta T} < \frac{\Delta r}{\Delta T}$ і $|\beta_r| < |\beta_R|$ які реалізувати експериментально ще не вдавалося нікому.

У роботі [119] на тому ж феноменологічному рівні було проаналізовано питання про температурну і концентраційну залежність АМО плівок. На рис. 4.4 (див. також рис. 4.1 в − е) представлені типові польові залежності МО при реалізації АМО (на рис.4.1 у процесі конденсації, а на рис. 4.4 – у процесі відпалювання).

Деяка відміну залежностей МО від В на рис. 4.4 а і на рис.4.1 д слід повязувати не із різницею концентрації атомів Со в 5 ат. %, а, скоріше за все, із технологією процесу конденсації, коли розміри гранул та їх концентрація мають деяке проміжне значення між ізотропністю та анізотропністю МО. Якісно це можна пояснити із подальшого аналізу концентраційної залежності АМО.

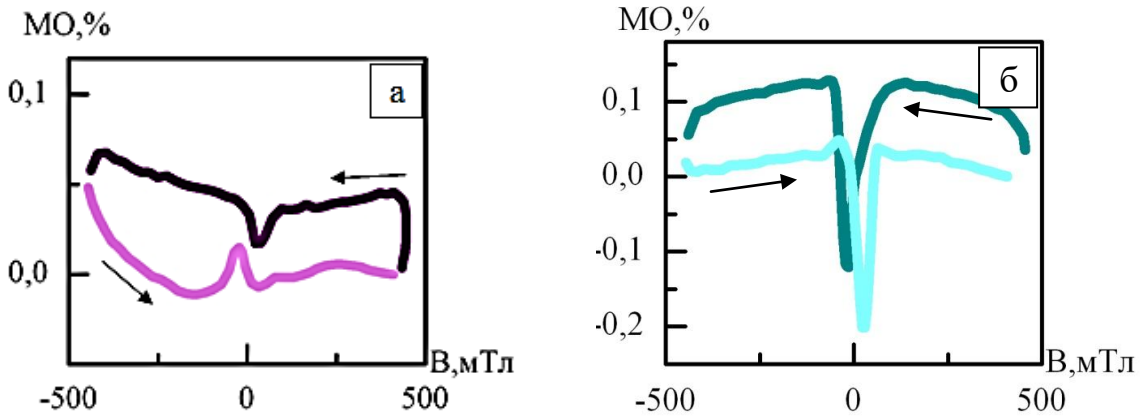


Рис.4.4.Залежність величини МО при поперечній орієнтації струму і поля до (а) та після (б) відпалу зразків на основі атомів Co і Au при концентрації 83 ат. % Co

Згідно означення (див., наприклад, [118]) величина АМО виражається через електричний опір (R) чи питомий опір таким співвідношенням:

$$\text{АМО} = \frac{3\Delta R}{(R_{II}+2R_{+})} = \frac{3\Delta\rho}{(\rho_{II}+2\rho_{+})}, \tag{4.8}$$

де $\Delta R = (R_{II} - R_{+})$, $\Delta\rho = (\rho_{II} - \rho_{+})$.

Не обмежуючи загальність аналізу, можна вважати, що $\rho = \rho$ (T, B = const, c = const).

Тоді вираз для β_T^{AMO} у самому загальному вигляді можна представити таким чином:

$$\beta_T^{AMO} = \frac{1}{\text{АМО (Т,В)}} \frac{\partial \text{АМО(Т,В)}}{\partial \text{Т}} \tag{4.9}$$

Після підстановки (4.8) в (4.9) отримуємо:

$$\beta_T^{AMO} = \left(\frac{[(\rho_{II}-\rho_+)]}{[\rho_{II}+2\rho_+]}\right)^{-1} \cdot \frac{\left[\frac{\partial\rho_{II}}{\partial T}-\frac{\partial\rho_+}{\partial T}\right]\cdot[\rho_{II}+2\rho_+]}{[\rho_{II}+2\rho_+]^2} - \frac{[\rho_{II}-\rho_+]\left[\frac{\partial\rho_{II}}{\partial T}+2\frac{\partial\rho_+}{\partial T}\right]\cdot}{[\rho_{II}+2\rho_+]^2} \qquad (4.10)$$

Домноживши і розділивши похідні $\frac{\partial\rho_{II}}{\partial T}$ і $\frac{\partial\rho_+}{\partial T}$ відповідно на ρ_{II} і ρ_+ , співвідношення (4.10) можна представити у такому вигляді:

$$\beta_T^{\text{AMO}} = \frac{[\beta_{\text{II}}\rho_{\text{II}}-\beta_+\rho_+]\cdot[\rho_{\text{II}}+\rho_+]-[\beta_{\text{II}}\rho_{\text{II}}+2\beta_+\rho_+]}{[\rho_{\text{II}}+\rho_+]\cdot[\rho_{\text{II}}+2\rho_+]} \qquad (4.11)$$

яке спрощується до виду:

$$\beta_T^{\text{AMO}} = \frac{\rho_{\text{II}}\rho_+(\beta_{\text{T}}^{\text{II}}+\beta_{\text{T}}^+)}{(\rho_{\text{II}}^2-\rho_+^2)+\rho_+(\rho_{\text{II}}-\rho_+)} \cong \frac{\rho_{\text{II}}(\beta_{\text{T}}^{\text{II}}+\beta_{\text{T}}^+)}{(\rho_{\text{II}}-\rho_+)}. \qquad (4.11')$$

Якщо взяти типові значення ρ_{II}, ρ_+, β_T^{II} і β_T^+, то можна оцінити за формулою (4.11) величину β_T^{AMO} У випадку, коли $\rho_{II} > \rho_+$, β_T^{AMO}має величину порядка 10^{-3} $К^{-1}$. Якщо ж різниця $(\rho_{II} - \rho_+) \sim 10^{-8}$ Ом.м, тобто ρ_{II} і ρ_+ мають близькі значення, то величина β_T^{AMO} буде мати величину порядка 10^{-2} $К^{-1}$, що говорить про відносно високу чутливість до температури чутливого елементу АМО сенсора у другому випадку. Крім цього, у другому випадку β_T^{AMO} буде на порядок більше β_T^{II} і β_T^+.

Дослідження магніторезистивних властивостей плівкових твердих розчинів (т.р.) вказують на те, що при відносно високих концентраціях атомів магнітної компоненти може стабілізуватись спін-залежне розсіювання електронів, що спричиняє ефект ГМО (більш детальне поясненння див. в [8]). У той же час, при відносно малих концентраціях стабілізуються лише неупорядковані або упорядковані тверді розчини, в

яких має місце ефект АМО. Феноменологічний підхід при визначенні β_c^{AMO} аналогічний тому, що був застосований при аналізі температурної залежності АМО. Виходячи із умови $\rho = \rho$ (c, T = const, B = const), ми записуємо базове рівняння таким чином:

$$\beta_c^{AMO} = \frac{1}{AMO}\frac{\partial AMO}{\partial c} = \left(\frac{3(\rho_{II}-\rho_+)}{(\rho_{II}+2\rho_+)}\right)^{-1} \cdot \frac{\partial}{\partial c}\left(\frac{3(\rho_{II}-\rho_+)}{\rho_{II}+2\rho_+}\right). \qquad (4.12)$$

Після диференціювання і деяких перетворень отримуємо:

$$\beta_c^{AMO} = \frac{\rho_{II}\rho_+(\beta_c^{II}+\beta_c^+)}{(\rho_{II}^2-\rho_+^2)+\rho_+(\rho_{II}-\rho_+)} \cong \frac{\rho_{II}(\beta_c^{II}+\beta_c^+)}{\rho_{II}-\rho_+} \qquad (4.13)$$

де концентраційні коефіцієнти β_C^{II} і β_C^+ у загальному вигляді можна представити таким чином:

$$\beta c = \frac{1}{\rho(c)}\frac{\partial \rho(c)}{\partial c}$$

У свою чергу, згідно формули (3.4), можна записати ρ (с) = $c_1\rho_1$ + (1 - c_1) ρ_2 де індекси 1 і 2 позначають компоненти твердого розчину. Як і у випадку β_T^{AMO}, величина β_c^{AMO}визначається як величиною β_c окремих компонент, так і різницею ρ_{II} - ρ_+ У випадку, коли $\rho_{II} \sim \rho_+$, β_C^{AMO} буде одного порядку із β_C^{II} і β_C^+, а при умові (ρ_{II} - ρ_+) ≅ 10^{-8} Ом.м величина β_C^{AMO}буде на порядок більше β_C^{II} і β_C^+. Відмітимо, що такі ж висновки витікають із співвідношення (4,11′) стосовно β_T^{AMO}. Такий результат потребуєкоментару. Оскільки співвідношення (4.11′) і (4.13) мають однакову математичну структуру, то формальна заміна змінної величини температури на концентрацію магнітної компоненти не впливає

на математичну структуру співвідношень. У той же час з фізичної точки зору вплив температури і концентрації магнітної компоненти не може бути, на перший погляд, однаковими. Для узгодження висновків, які витікають із (4.11′) і (4.13), фізику процесів необхідно трактувати з точки зору дифузії атомів магнітної компоненти при збільшенні температури, що призводить до збільшення концентрації магнітної компоненти у т.р. Це, очевидно, рівносильне механічному збільшенні концентрації при сталій температурі. На математичній мові це означає, що в узагальненому випадку у формулі (4.9) диференціювання необхідно проводити опосередковано по температурі, або по параметру $c(T)$, тобто вплив T і c на β_{AMO} топологічно еквівалентний.

4.5 Узагальнення отриманих результатів [121]

Мету цього підрозділу можна сформулювати як спробу вияснити причину аномально малих величин ГМО, які спостерігаються нами та іншими авторами. Як основний параметр, який відповідає за ефективність СЗРЕ, ми розглядаємо середній магнітний момент (спін) S гранули. Установивши кореляцію між β_{mB} і S, можна зробити певні висновки стосовно поставленої задачі.

Для розрахунків величини β_{mB} ми будемо використовувати співвідношення для загальної величини β із феноменологічної моделі (3.3) – (3.5), а для знаходження магнітного коефіцієнта т.р. без гранул – співвідношення (4.4), тобто ми скористаємося даними таблиці 3.3 і результатами [116] і [40]. Методика для розрахунку S, яку запропонували автори [25], базується на співвідношенні (1.3). У ньому міститься важкий для обрахунків параметр нормування (a_2) і, крім того, ρ_m визначалося із співвідношення:

$$\rho_m = \rho_{екс} - \rho_{роз} ,$$

де $\rho_{екс}$ – експериментальна величина питомого опору для гранульованої плівки;

$\rho_{роз}$ – розрахункова величина за співвідношенням Дебая (Д-Г) (1.2).

Відмітимо, що теорія Д-Г запропонована для масивних зразків чистих металів і її застосування авторами [25] було не зовсім коректним, оскільки ρ_m має відношення до плівкових сплавів.

Підкреслимо ще раз, що ρ_m реалізується при розсіюванні спін-поляризованих електронів на спінах гранул.

У звязку із цим нами була дещо модифікована методика авторів [25]. Суть її полягає у наступному. Співідношення (1.3) після логарифмування і наступного диференціювання по індукції

$$\ln \rho_m(T,B) = \ln \alpha_2 + \ln\left[S - \left(S+\frac{1}{2}\right)\coth\frac{(2S+1)g\mu_B B}{2kT} + \frac{1}{2}\coth\frac{g\mu_B B}{2kT}\right],$$

дозволяє отримати робоче співвідношення:

$$\beta_{mB} = \frac{d\ln\rho_m}{dB} = \frac{-0{,}5(2S+1)\dfrac{1}{\sinh^2[(2S+1)x]}\dfrac{(2S+1)x}{B} + \dfrac{0{,}5}{\sinh^2 x}\cdot\left(\dfrac{x}{B}\right)}{S - 0{,}5(2S+1)\coth(2S+1)\,x + 0{,}5\coth x} \tag{4.14}$$

де через x позначена величина $\frac{g\mu_B B}{2kT}$ (g = -2 – гіромагнітне відношення для електрона; μ_B – магнетон Бора).

Якщо врахувати, що при $x << 1$ (при $B = 1$ Т і температурі 300 К $x = -2{,}24 \cdot 10^{-3}$), то можна записати наближені з великою точністю співвідношення:

$$\coth[(2S+1)x] \cong \frac{1}{(2S+1)x};\ \coth x \cong \frac{1}{x}$$

$$\sinh^2[(2S+1)x] \cong [(S+1)x]^2;\ \sinh^2 x \cong \frac{x^2}{4}$$

Після підстановки спрощених співідношень у (4.14) і урахування, що (coth x)' = - 1/sinh 2x , отримуємо співвідношення для β_{mB} (при T = 300 К і B = 1 Т):

$$\beta_{\text{mB}} \cong \frac{-0{,}5 \cdot \frac{(2S+1)}{(S+1)} \cdot \frac{B}{x} + \frac{2B}{x}}{S - 0{,}5(2S+1) \cdot \frac{B}{x} + \frac{4B}{x}} \qquad (4.14')$$

Проведені розрахунки при заданих S дали наступні результати: β_{mB} = - 27 · 10^{-2} $Т^{-1}$ (S = 5); - 11,5·10^{-2} $Т^{-1}$ (S = 10); - 2,1 · 10^{-2} $Т^{-1}$ (S = 50); - 1,06 · 10^{-2} $Т^{-1}$ (S = 100) і - 0,1 · 10^{-2} $Т^{-1}$ (S = 1000, що є екстремальною і малоймовірною величиною).

Розрахункові величини β_{mB} до деякої міри узгоджуються із експериментальними результатами для плівок Pd/Fe/П [106] та мультишарів $[Fe/Cu/Fe]_n$/П [115] і частково для гранульованих т.р. Cu (Co) [116], але при дуже великих значеннях спіну гранул, порядка 10^3. Очевидно, що гранула із таким великим спіном, скоріше за все буде багатодоменною і на ній буде реалізуватися звичайне електрон-магнонне, а не спін-залежне розсіювання електронів. В такому смислі ми і стверджуємо про малу ймовірність реалізації спін-полярізованої гранули із таким великим спіном. Таким чином, у випадку аномально малих значень ГМО СЗРЕ може реалізуватися лише в обмеженій мірі, тобто на гранулах із величиною спіна 100 – 1000 одиниць. Гранули із такими спінами можуть сформуватися на основі відносно малих гранул, але концентрація цих великоспінових гранул буде малою, що і обумовить аномальні значення ГМО. Із цих даних можна зробити висновок, що у випадку, коли β_{mB} має порядок 10^{-3} $Т^{-1}$, проявляє себе не СЗРЕ, а

звичайний омічний механізм провідності і, як наслідок, з великим опором і відносно малим (10^{-3} $Т^{-1}$) магнітним коефіцієнтом β_{mB}.

Оскільки при ГМО $\cong 1 - 10^{-2}$ % β_{mB} має порядок 10^{-3} $Т^{-1}$, то необхідно зробити висновок, що у таких зразках, які отримуються одночасною конденсацією компонент, пошаровою із наступною термообробкою або у вигляді квазігранульованих плівок формується, недосконала система гранул, яка не забезпечує ефективне СЗРЕ.

Цей висновок ще більш переконливо підтверджується якщо провести в рамках моделі [25] розрахунки ТК ρ_m, тобто $\beta_{m\mathrm{T}} = \frac{d \ln \rho_m}{dT}$. Після операції диференціювання по температурі співвідношення (1.3) у логарифмічному вигляді отримуємо вираз для β_{mT}:

$$\beta_{\mathrm{mB}} \cong \frac{-0{,}5 \cdot \frac{(2S+1)}{sinh^2[(S+1)x]} \cdot \left(\frac{(S+1)x}{T}\right) + \frac{0{,}5}{sinh^2 x} \cdot \left(-\frac{x}{T}\right)}{S - 0{,}5(2S+1)\, coth[(S+1)x] \cdot 0{,}5\, coth\, x} \qquad (4.15)$$

Після спрощення (4.15) отримуємо співвідношення ТК ρ_m у кінцевому вигляді (при B = 1 T):

$$\beta_{\mathrm{mB}} = -\frac{\left(\frac{2S+1}{(S+1)^2} - 1\right)}{S \cdot x \cdot T} \qquad (4.15')$$

Проведені розрахунки величини β_{mT} при заданих S і T = 300 К дали наступні результати: β_{mT} = 22,9 · 10^{-2} $К^{-1}$ (S = 10); 9,05·10^{-2} $К^{-1}$ (S = 30); 2,3 · 10^{-2} $К^{-1}$ (S = 100); і 1,4 · 10^{-2} $К^{-1}$ (S = 1000).

Крім цього, співвідношення (4.15′) можна порівняти із дуже коректними вимірюваннями ρ від Т і розрахунковими величинами спінів гранул на основі атомів Fe у матриці т.р. - Ag (Fe), який формується на основі ультратонких шарів у мультишарах:

Ag (2,6)/[Fe (0,2)/Ag (2,6)]75 /[Fe (1,5)/ Ag(2,6)]25 /Ag (2,6)/Si.

У результаті міжшарового перемішування атомів формується гранульований т.р. із середнім розміром гранул, як це витікає із представлених в [25] мікрознімків, до 10 нм. На основі магнітних вимірювань було встановлено, що $S = 375 - 500$ при низьких температурах 180 − 300 К, а при аналізі температурної залежності ρ_m (T) була зафіксована фракція гранул із $S = 17$. Виходячи із залежності ρ_m (T) нами розрахований ТК ρ_m в двох температурних інтервалах: $\beta_1 = 2{,}92 \cdot 10^{-2}$ К$^{-1}$ (80 – 200 К) та : $\beta_2 = 0{,}37 \cdot 10^{-2}$ К$^{-1}$ (200 – 300 К). Розрахунки величини β_{mT} при різних значеннях S дали наступні результати:

S	17	300	400	500	750	1000	Примітка
$\beta_{mT}\cdot 10^2$, К$^{-1}$	62,0	3,94	2,96	2,40	1,60	1,20	ΔT_1=80-200 К
$\beta_{mT}\cdot 10^2$, К$^{-1}$	15,5	0,98	0,74	0,60	0,40	0,30	ΔT_2=200-300 К

Як видно, у низькотемпературному інтервалі якісне співпадіння експериментальних і розрахункових даних відбувається при $S = 400 – 500$, а у високотемпературному інтервалі − при малоймовірних значеннях $S = 750 − 1000$ К, що можна пояснити неточним значенням ρ_m і роботі [25]. Відмітимо, що навіть лише якісне співвідношення розрахункових за (4.15′) і експериментальнихм [25] данних дозволяє нам аналізувати питання про причини реалізації аномально малих величин ГМО.

Стосовно результатів, наведених у таблиці 4.1, то аномально малі величини (критерій малості досить умовний і в нашому випадку вибрані величини МО менше 0,5 %) можна пояснити реалізацією неефективного СЗРЕ через недосконалу систему гранул (це мало впливає на абсолютну величину ГМО, але задає хід залежності R від B) і звичайного омічного механізму провідності, який і визначає абсолютну величину МО. Під

недосконалою системою гранул ми розуміємо відносно малу їх концентрацію, знаходження у суперпарамагнітному стані, малу величину спіна через наявність у гранулах атомів парамагнітного металу, великий розкид за розмірами і, звичайно, малу загальну товщину плівки. Але, навіть, у цьому випадку, коли омічний канал провідності частково шунтується низькоомним спіновим каналом, реалізується МО із усіма ознаками ГМО. Стосовно загальної величини ТКО, то вона також відносно мала, і нами був вибраний критерій малості – виконання умови: ТКО менше $5 \cdot 10^{-3}$ $К^{-1}$.

У нашій більш ранній роботі [122] було проаналізовано питання про фізичну причину аномально малих (нижче мінімального теоретичного рівня) коефіцієнтів тензочутливості (КТ). Виявилося, що збільшення коефіцієнта Пуасона до гранічної величини (0,5 од) і обумовлює зменшення КТ до граничного значення 1,7 одиниць. Подібних прикладів ще можна навести, і це наводить на думку, що реалізація аномальних значень різних фізичних параметрів є універсалною особливістю тонкоплівкових зразків, як у нашому випадку – ГМО і ТКО, при чому така ситуація має не випадковий, а системний характер. Як підтвердження цьому висновку можуть служити також результати роботи [123], в якій методом МОКЕ вимірювалася коерцетивність у плівках Fe/Pt/П (загальна товщина d = 35 нм) і у мультишарах [Fe (3)/Pt (3)]$_8$ /П при їх поздовжній (l) і поперечній деформації (t) до 10 %. На фоні в цілому малої величини B_c = 16 млТ при l – деформації спостерігається аномально мала величина B_c = (0,2 – 0,3) млТ при t деформації. При цьому у мультишарах коерцітивність має більшу величину у порівнянні із двошаровим зразком, в якому відповідальність за магнітні властивості несе плівка Fe, в той час як у мультишарі можливе перемішування атомів і формування гранульованого плівкового сплаву.

Відносно запропонованого феноменологічного підходу при аналізі

температурної і концентраційної залежності АМО, то він дозволяє відносно легко прогнозувати термічний і концентраційний коефіцієнти АМО. У цьому полягає деяка перевага такого підходу у порівнянні із класичною теорією магнітоопору (див., наприклад, [120]), в рамках якої отримуються дуже складні співвідношення для поздовжньої і поперечної питомої провідності із великою кількістю невизначених параметрів, на основі яких можна отримати співвідношення для АМО.

Складність співвідношень для поздовжньої і поперечної питомої провідності пов’язана із тією обставиною, що автори [120] у своїй теоретичній моделі враховували не тільки поверхневе (т.зв. ефект Фукса-Зондгеймера), але і зерномежове (ефект Маядаса-Шатцкеса) розсіювання електронів. У результаті модель для магнітоопору [120] дозволяє аналізувати фізичну сторону явища, але прогнозування величини АМО краще здійснювати на основі нашого феноменологічного підходу.

З точки зору практичного застосування гранульованих плівкових матеріалів на основі металів в електроніці можна відмітити наступне. Гранульовані плівкові сплави завдяки високій температурній стабільності можна використовувати для формування методом багатошарової металізації пасивних елементів інтегральних мікросхем (ІМС) із наперед заданою структурою шарів та значенням робочих параметрів, а також чутливих елементів сенсорів в умовах підвищених температур.

Зростаючий інтерес до розробки і використання сенсорів пов'язаний з наступними їх важливими перевагами: високою чутливістю; можливістю безконтактного керування; високою перешкодозахищеністю; стійкістю до радіаційних полів; здатність передавати аналітичні сигнали без спотворення на великі відстані; висока щільність передачі даних; зручність застосування інтегральної технології.

На сучасному етапі розвитку сенсорної електроніки можна виділити такі основні типи плівкових матеріалів для формування чутливих елементів:

гранульовані плівкові матеріали; багатошарові плівкові системи та мультишари; комбіновані багатошарові системи із нанорозмірних магнітних шарів у вигляді гранульованих нанокомпозитів із магнітних наногранул, впроваджених у немагнітну матрицю; тверді розчини. Крім твердих розчинів у системах на основі металів можуть утворюватися кристалічні фази з певними особливостями: хімічна сполука має чітко визначене співвідношення атомів елементів, яке відповідає стехіометричному складу; хімічна сполука має кристалічну решітку, що може відрізнятися від решіток вихідних компонент і мати сталу температуру плавлення, певні специфічні властивості або параметри.

Взагалі гранульовані плівкові сплави формуються різноманітними методами: іонного розпилення в тліючому розряді інертного газу та магнетронного розпилення при постійній або змінній високочастотній прискорюючій напрузі; методом термічного випаровування у вакуумі $10^{-4} – 10^{-7}$ Па; методами електролітичного осадження, реактивного розпилення або імплантації іонів металу в плівку із немагнітного матеріалу. Широке розповсюдження в сучасних мікро- і наноелектронних технологіях отримали методи одночасного розпилення металів із двох незалежних джерел шляхом термічного або електронно – променевого випаровування або пошарового осадження різних металів на одну підкладку, при якому, за певних умов реалізується гранульований плівковий сплав.

Основна причина підвищеної зацікавленості до гранульованих плівкових сплавів полягає у тому, що змінюючи компоненти системи та концентрацію атомів окремих компонент можна досягти суттєвих змін у електрофізичних і магніторезистивних властивостях, зокрема, спричинити отримання низького значення параметру ТКО (висока термостабільність), високого КТ (висока чутливість до деформації) або виникнення ефекту ГМО.

Завдяки таким властивостям гранульовані плівкові сплави можуть бути застосовані як чутливі елементи багатофункціональних

мікроелектронних сенсорів фізичних величин, які мають інформаційно-енергетичну і технологічну сумісність перетворення різноманітних величин одним сенсором та можливість перетворення неелектричних величин. Сенсори такого типу можуть використовуватися для одночасного вимірювання таких параметрів як деформація і температура, деформація і вібрації, прискорення і швидкості, прискорення і температури. Особливо актуальною є наявність в одному сенсорі каналів тиску (деформації) і температури, оскільки ці параметри найбільш поширені в промислових і технічних вимірюваннях. При цьому для багатофункціональних сенсорів може бути отримана висока селективність вимірювань при малих габаритах, високій точності та малому енергоспоживанні самих сенсорів з різними принципами перетворення.

Розуміння фізичних причин виникнення кожного з цих явищ дозволяє встановити їх взаємозв'язок із властивостями плівкового матеріалу та виготовити тонкоплівкові чутливі елементи сенсорної електроніки з наперед заданими параметрами і характеристиками, стабільними або дуже чутливими до впливу зовнішніх фізичних полів (температури, деформації, магнітного поля).

За останні роки значно розширилась номенклатура сенсорів і галузі їх застосування, підвищились ефективність і точність вимірювання. Цьому сприяв розвиток елементної бази електроніки, основною функцією якої є обробка інформації, яка поступає із сенсорних систем. Для задоволення постійно зростаючих потреб сучасної техніки потрібні високочутливі швидкодіючі багатофункціональні сенсори, працездатні у складних умовах експлуатації: у розширених температурних інтервалах, магнітних полях, при опроміненнях, а також в умовах деформації, ударних і вібраційних навантажень. Серед основних вимог до сучасних сенсорних електронних систем виділяють: мініатюрність, механічну міцність, багатофункціональність, високу точність перетворення, термостабільність,

простоту у застосуванні, мінімальне енергоспоживання при можливості функціонування з низьковольтними джерелами живлення. Забезпечення розглянутих вимог визначається структурними та схемотехнічними рішеннями, розвиток яких за останній період набув значної актуальності.

Досягнення останніх років у матеріалознавстві надали можливість моделювати і контролювати процеси, що відбуваються на нанорівні, отримувати матеріали та формувати чутливі елементи приладів з принципово новими властивостями. Найбільший ефект від використання нанотехнологій і наноматеріалів у найближчі роки очікується в сфері наноелектроніки, фотоніки, біотехнологій, опто- та електромеханічних систем. Застосування наноструктур дозволило значно зменшити габарити пристроїв, знизити їх енергоспоживання, поліпшити вартісні характеристики і використовувати переваги масового виробництва мікро- і наноелектронних компонентів і систем. Розробляються і формуються нові типи багатокомпонентних функціональних матеріалів, які не поступаються в міцності і економічності існуючим. Вони знаходять своє застосування в авіації і космічній промисловості. Функціональні покриття і шаруваті матеріали широко використовуються в машинобудуванні (деталі, які працюють під впливом тертя, високих температур, електромагнітного і радіаційного випромінювання). Особливе значення в розвитку матеріалознавства набувають технології комп'ютерного моделювання властивостей матеріалів і процесів, що дозволяють прогнозувати їх характеристики без проведення великої кількості дорогих експериментів.

Продовжується розробка нових ефективних матеріалів чутливих елементів сенсорної електроніки: багатошарових плівкових систем і гранульованих півкових сплавів з гігантським магнітоопором (магнітоелектроніка і спінтроніка); мультіферроїків з високим магнітоелектричним ефектом (спінтроніка); графену з дефектами і особливими електричними властивостями (наноелектроніка і емісійна

електроніка); багатошарові періодичні наноструктури на основі металів і напівпровідників (геліо- та оптоелектроніка); багатокомпонентні і магнітні напівпровідники (інтегрована мікроелектроніка); наноструктурні сенсорні системи на основі мультишарів із феромагнітних і діелектричних плівок (системи навігації).

Розробка методик формування та впровадження нових функціональних матеріалів і технологій, якими займається сучасне матеріалознавство, є основними факторами модернізації та розвитку виробництва, що в перспективі дозволять розширити номенклатуру виробів з принципово новими електричним, магнітними, оптичними, механічними, тепловими та іншими властивостями.

З точки зору узагальнення наведених у дисертаційній роботі результатів необхідно відмітити, що в ній установлені фізичні процеси, фактори і параметри плівкових матеріалів, які визначають характер розмірної, температурної і концентраційної залежностей електрофізичних властивостей гранульованих плівкових матеріалів на основі феромагнітних і благородних металів у широких робочих діапазонах температури, концентрації і деформації. Очевидно, що вивчені у роботі явища і процеси в одинаковій мірі можуть бути віднесені як до фундаментального характеру питань наноматеріалознавства і фізики твердого тіла, так і до окремих питань прикладної фізики. Зокрема, результати систематичних досліджень.

Результати систематичних досліджень властивостей і структурно-фазового стану гранульованих металевих плівкових сплавів вказують на можливість розробки на їх основі плівкових тензо- і терморезисторів, сенсорів деформації і тиску з високостабільними робочими характеристиками в області пружної, квазіупружної і пластичної деформації та підвищених температур.

У той же час, необхідно особливо підкреслити, що прикладні аспекти досліджень у цій роботі представляють собою питання другого плану, оскільки основна мета роботи полягала у вивченні фізичних явищ і процесів у

таких специфічних матеріалах як плівкові гранульовані сплави. І якщо охарактеризувати основний результат роботи, то це установлення фізичних причин реалізації аномально малих величин ГМО та відносно малих значень ТКО, що спостерігалося дуже часто у плівкових матеріалах, але не мало свого пояснення ні на феноменологічному рівні, ні в рамках класичних або напівкласичних уявлень.

Висновки до Розділу 4

1. Проведені дослідження магнітоопору плівкових матеріалів, отриманих одночасною або пошаровою конденсацією компонет із наступною термогомонізацією, вказують на аномально малу амплітуду ГМО (від 0,01 до 0,40 %) у всіх трьох геометріях вимірювання.

2. З метою пояснення причини реалізації аномально малих величин ГМО були проведені наступні аналітичні дослідження:

- вперше розроблена і апробована напівкласина теоретична модель для магнітоопору розбавлених плівкових твердих розчинів для випадку слабих магнітних полів, яка враховує залежність від індукції зовнішнього магнітного поля не тільки величини СДВП електронів, але і коефіцєнтів дзеркальності і проходження межі зерен та інтерфейсів при їх наявності;
- виходячи із моделі M. Csontos et all., вперше записані теретичні співвідношення для магнітного β_{mB} і термічного коефіцієнтів β_{mT} питомого магнітного опору ρ_m;
- здійснений розрахунок β_{mB} і β_{mT} при різних середніх мгнітних моментах (спінах) гранул, локалізованих у твердому розчині та проведено порівняння із найбільш коректно визначеними величинами магнітного і термічного коефіцієнтів питомого магнітного опору на основі експериментальних залежностей загального питомого опору плівки від індукції магнітного поля або температури.

3. На феноменологічному рівні проаналізоване питання про температурну і концентраційну залежність ГМО і АМО:

– отримані співвідношення для ТК ГМО в рамках двоканальної моделі, яка враховує електричні опори і ТКО обох спінових каналів;

– здійснено аналіз у якому випадку амплітуда ГМО зменшується, не змінюється або збільшується при зростанні температури;

– записані співвідношення для термічного і концентраційного коефіцієнтів АМО, на основі яких встановлено, що вплив температури або концентрацій атомів магнітної компоненти на величину АМО проявляється в одинаковій мірі, що говорить про топологічну еквівалентність температури і концентрації атомів магнітної компоненти.

4. На основі експериментальних і розрахункових даних стосовно магнітоопору гранульваних плівкових сплавів вперше зроблено висновок, що причиною аномально малих величин ГМО (в межах (0,01 – 0,40) %) і відносно малих величин ТКО (близоко 10^{-3} K^{-1}) є неефективне СЗРЕ на недосконалій системі гранул, внаслідок чого реалізуються низькоомний і високоомний спінові канали та високоомний омічний канал провідності.

5. Очевидно, що гранула із спіном порядка 10^3 одиниць, скоріше за все, буде багатодоменною і на ній буде реалізуватися звичайне електрон-магнонне, а не спін-залежне розсіювання електронів Таким чином, у випадку аномально малих значень ГМО СЗРЕ може реалізуватися лише в обмеженій мірі, тобто на гранулах із величиною спіна 10 – 100 одиниць, що і обумовить ці аномальні значення.

Результати експериментальних досліджень розділу 4 наведено у таких публікаціях:

1. The contribution to the scattering of electrons in the magnetoresistance of multilayers of nonmagnetic vetals /Protsenko I.Yu.,

Odnodvorets L.V., Protsenko S.I., Shumakova M.O. //Probl. Atomic Sci. Technol., №1 (101), P. 121-123 (2016) − Q3.

2. The concentration anomaly of strain coefficient binary film system based on Au and Fe atoms/ Pylypenko O.V., Odnodvorets L.V., Shumakova M.O., Protsenko I.Yu. //Probl. Atomic Sci. Technol. №5 (105), P. 131-135 (2016) − Q3.

3. Shumakova M.O., Rylova A.K. On the possible cause of abnormally small GMR in granular film alloys// Матеріали міжнародної конференції ФЕЕ-2020.- Суми: СумДУ, 2020.

4. Shumakova M., Odnodvorets L.V. Electrophysical Properties of Granular Film Alloys as Elements of Sensor Electronics//LIV Zakopane School of Physics International Symposium, May 21-25, 2019, Zakopane, Poland (2019).

5. Shumakova M., Odnodvorets L.V. Electrophysical Properties of Granular Film Alloys as Elements of Electronics//International Conference Nanomaterials: Applications and Properties'2019, Septembe 15-20, 2019, Odesa, Ukraine.

6. Approbation of the Semiphenomenological Model for Magnetoresistance of Films Based on Magnetic and Noble Metals/ Shumakova M.O., Odnodvorets L.V., Protsenko S.I., Rylova A.K. // XVII International Freik Conference on physics and technology of thin films and nanosystems. Ivano-Frankivsk, May 20-25, 265 (2019).

7. Шумакова М.О., Однодворець Л.В., Проценко І.Ю. Метод формування плівкових матеріалів із спін-залежним розсіюванм електронів//Тези доповідей «Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2014».- Львів: ЛНУ ім. І.Франка, 2014.- С.151.

8. Temperature and concentration dependences of anisotropic magnetoresistance film materials/ Protsenko S.I., Hrychanovs'ka O.A.,

Odnodvorets L.V., Protsenko I.Yu, Shumakova M.O. //Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties, V. 4, № 1, P. 0100-1−0100-2 (2015).

ВИСНОВКИ

За результатами комплексних досліджень сучасними експериментальними методами фазового і елементного складу, кристалічної структури, термо- і магніторезистивних властивостей нанорозмірних плівкових сплавів на основі Fe або Co і Ag або Au встановлені і пояснені особливості електрфізичних і магніторезистивних властивостей.

Основні отримані наукові і практичні результати можна сформулювати таким чином.

1. Вперше високоточним методом ЕДС та допоміжним методом електронографії визначена максимально можлива концентрація кисню, азоту і вуглецю у плівкових матеріалах на основі Fe або Co і Ag або Au, отриманих у вакуумі 10^{-4} Па методом одночасної (I) або пошарової (II) конденсації та у вигляді квазігранульованих плівок (III), установлено, що у плівках на підкладці SiO_x /Si (SiO_x − природньоокиснений шар із $x \approx 2$) максимальний вміст атомів кисню до 2 ат.%, атомів вуглецю до 1 ат.%, а атомів азоту – близько 0 ат.%.

2. Вперше запропоновані співвідношення для розрахунків концентрації атомів плівкового гранульованого сплаву в гранулах або у базовому твердому розчині; отримані величини концентрацій мають оціночний характер і дозволяють якісно прогнозувати елементний склад плівок, який надалі можна уточнювати методами мікроаналізу (як самодостатнім методом може бути енерго-дисперсійна спектроскопія ЕДС).

3. Методи ПЕМ і прецезійної електронографії дозволяють однозначно трактувати фазовий склад, розрахувати міжплощинні відстані, параметри решіток та їх відхилення по відношенню до масивних зразків під дією домішкових атомів, лапласового тиску та мікродеформації, хоча ці внески розділити практично неможливо, але якісно можна зробити висновок стосовно ефекту домішкових атомів та їх

можливої концентрації.

4. Виходячи із функції розподілу дефектів вакансіонного типу та енергії активації їх заліковування (E < 1 еВ), зроблено висновок, що домішкові атоми приймають участь у формуванні комплексів «вакансія – легкий атом» і не можуть впливати на електрофізичні та магніторезистивні властивості, оскільки локалізуються у вакансії і практично не приймають участі у процесі електроперенесення.

5. Аналіз літературних даних і отриманих результатів стосовно електрофізичних властивостей плівкових т.р. дозволяє зробити висновок, що слабка залежність ТКО від концентрації магнітної компоненти повязана із незначним впливом магнітних гранул на кінетичні властивості т.р.; виключення гранул із механізму електроперенесення пояснено неефективним інтерфейсним розсіюванням електронів на поверхні гранул та реалізацією балістичного механізму провідності в їх об’ємі.

6. На основі феноменологічної моделі для ТКО гранульованих плівкових сплавів, яка не враховує ефект розсіювання електронів провідності на магнітних гранулах, із використанням експериментальних і розрахункових величин стосовно ТКО гранульованих плівкових сплавів, матеріалу гранул, твердих розчинів здійснено розрахунок ТК питомого магнітного опору $ТК\rho_{mT}$, який позначається нами як $\Delta\beta = \beta_{екс} - \beta_{роз}$; ці дані можна використовувати при розрахунках середньої величини спіну гранул.

7. Здійснена апробація феноменологічної моделі для ТКО гранульованих плівкових т.р. із використанням коректних і точних експериментальних даних і показано, що невідповідність виміряних і розрахункових величин ТКО складає не більше 11 %, що дозволяє розв’язувати задачу прикладного характеру стосовно прогнозу ТКО гранульованих плвкових сплавів.

8. З метою пояснення причини реалізації у гранульованих плівкових т.р. загальної товщини до 70 нм аномально малих величин ГМО (від 0,01 до 0,40 %) у всіх трьох геометріях вимірювань МО були проведені наступні дослідження:

− вперше розроблена і апробована напівкласична модель для магнітоопору розбавлених плівкових т.р., в якій враховується залежність від магнітного поля не тільки СДВП, але і коефіцієнтів дзеркальності і проходження межі зерен та інтерфейсів при їх повному або частковому збереженні;

− у рамках класичної моделі M. Csontos et all. здійснений розрахунок магнітного β_{mB} і термічного β_{mT} коефіцієнтів питомого магнітного опору при різних середніх значеннях магнітних моментів (спінів) гранул ($S = 1 – 100$) та проведено порівняння із найбільш коректно оціненими величинами β_{mB} і β_{mT} на основі експериментальних залежностей загального питомого опору від індукції магнітного поля або температури.

9. Зроблено висновок, що причиною реалізації відносно малих величин ТКО (менше $5{\cdot}10^{-3}$ $К^{-1}$) та аномально малих величин ГМО є неефективне СЗРЕ на недосконалій системі гранул: більшість із них знаходяться у суперпарамагнітному стані, містять в собі атоми парамагнетика та при відносно великих розмірах будуть знаходиться у багатодоменному стані, що обумовить в останньому випадку не СЗРЕ, а звичайне електрон-магнонне; в наслідок цього реалізується низькоомний і високоомний спіновий канали та високоомний омічний канал провідності твердого розчину, що в результаті і обумовлює аномально малі величини ГМО.

10. На феноменологічному рівні проаналізоване питання про температурну і концентраційну залежність ГМО і АМО:

На феноменологічному рівні проаналізоване питання про температурну і концентраційну залежність ГМО і АМО:

− отримані рівняння для ТК ГМО в рамках двоканальної моделі із

низько- і високоомним спіновими каналами, яке враховує електричні опори r і R та ТКО обох каналів (TKr і TKR);

− аналіз отриманого рівняння дозволяє зробити висновок, що похідна ГМО по температурі буде більше нуля при умові, що TKr (низькоомний спіновий канал) менше TKR · (1 – r/R), що експериментально не вдається реалізувати;

− записані рівняння для ТК АМО і КК АМО, на основі яких можна здійснювати прогноз термічних і концентраційних ефектів при розв'язуванні задач прикладного характеру;

− вплив температури і концентрації атомів магнітної компоненти на термічний або концентраційний коефіцієнти проявляється в однаковій мірі, що можна пояснити технологічною еквівалентністю двох параметрів – температури і концентрації атомів магнітної компоненти.

Автор виражає щиру подяку науковому керівнику доктору фізико-математичних наук, професору Однодворець Ларисі Валентинівні за формулювання тематики дисертаційної роботи, постійне керівництво та увагу.

Особливу подяку хочу виразити співавторам статей та тез доповідей д.ф.-м. н., проф. Проценку С. І., к.ф.-м.н., доц. Ткач О. П., к.ф.-м.н. Пилипенку О.В., к.ф.-м.н. Шабельнику Ю. М., які беспосередньо приймали участь в обговоренні результатів та надавали, як і провідний фахівець Степаненко А.О., допомогу при постановці і проведенні експериментальних досліджень. Група НДС і аспірантів кафедри постійно підтримували наукове обладнання в робочому стані, без чого було б неможливе виконання моєї роботи.

Мені приємно також подякувати завідувача кафедри електроніки, загальної та прикладної фізики проф. Проценка І. Ю. та весь викладацький склад, які в процесі викладання предметів кафедри сформували мене як

магістра з електронних приладів, що до великої міри, сприяло моєму становленню як фахівця у галузі плівкового матеріалознавства та методів фазового і елементного аналізу, без чого, знову ж таки, я не змогла б реалізувати себе як аспірант і ця робота могла б не відбутися. Зрозуміло, що я вдячна своїй сім'ї за постійну підтримку.

І, накінець, щира подяка усім співробітникам кафедри електроніки, загальної та прикладної фізики, які підтримували і допомогали мені в міру своїх можливостей.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys / A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, G. Thomas. *Phys. Rev. Lett*. 1992. V. 68. P. 3745−3748.

2. Fert, A., Duvail, J., Valet, T. Spin relaxation effects in the perpendicular magnetoresistance of magnetic multilayers. *Phys. Rev. B.* 1995. V. 52. P. 6513−6521.

3. Guslienko K. Yu. Phenomenological theory of the giant magnetoresistance of ferromagnet-nonmagnetic metal granular media. *Phys. Solid State.* 1998. V. 40, № 10. P. 1697−1701.

4. Granovskii A. B., Vedyaev A. V., Kalitsov A. V. Anisotropy of giant magnetoresistance in magnetic multilayers and granular films. *Fizika Tverdogo Tela.* 1995. V. 37. P. 337−343.

5. Size-induced chemical and magnetic ordering in individual Fe–Au nanoparticles / P. Mukherjee, P. Manchanda, P. Kumar, L. Zhou, M. J. Kramer, A. Kashyap, R. Skomski, D. Sellmyer, J. E. Shield. *ACS Nano*. 2014. V. 8. № 8. P. 8113–8120.

6. Проценко С. І., Однодворець Л. В., Чешко І. В. Феноменологічна модель електрофізичних властивостей гранульованих плівкових сплавів. *Вісник Сумського державного університету. Серія: Фізика, матеиатика, механіка.* 2008. № 1. С. 22−27.

7. Шумакова М. О., Однодворець Л. В., Проценко І. Ю. Метод формування плівкових матеріалів із спін-залежним розсіюванм електронів. Тези доповідей *Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2014*»: тези доповіді на Міжнародній наук. конф., м. Львів: ЛНУ ім. І. Франка, травень 2014 р. 2014. С. 151.

8. Electron transport properties of magnetic granular films / D. L. Peng, J. Wang, L. Wang, X. Liu, Z. Wang, Y. Chen. *Sci China-Phys Mech Astron*. 2013. V. 56. P. 15−28.

9. Rizal C., Niraula B. B. Ferromagnetic Alloys: Magnetoresistance, Microstructure, Magnetism, and Beyond (Review). *J. Nano- Electron. Phys*. 2015. V. 7. № 4. P. 04068.

10. Ju Y., Xu C., Li Z. Y. Temperature dependence of giant magnetoresistance in CoAg granular composite. *J. Magn. Magn. Mater.* 2001. V. 223. P. 267−272.

11. Wang J.-Q., Xiao G. Transition-metal granular solids: Microstructure, magnetic properties, and giant magnetoresistance. *Phys. Rev. B.* 1994. V. 49. P. 3982−3996.

12. Anisotropic giant magnetoresistance induced by magnetoannealing in Fe-Ag granular films /J. G. Na, C.T. Yu, X. G. Zhao, W. Y. Lai, H. L. Luo, J. G. Zhao. *J. Appl. Phys.* 1994. V. 76. P. 6484−6486.

13. Structural difference between Fe/Cu and Fe/Ag granular films produced by a cluster beam method / K. Sumiyama, T. Hihara, S. A. Makhlouf, K. Wakoh, M. Sakurai, Y. Xu, T. J. Konno, S. Yamamuro, K. Suzuki. *Mater. Sci. Eng. A.* 1996. V. 217-218. P. 340−343.

14. Superparamagnetic Fe clusters in Ag matrix produced by sputter-gas aggregation / G.-F. Hohl, T. Hihara, M. Sakurai, T. J. Konno, K. Sumiyama, F. Hensel, K. Suzuki. 1995. *Appl. Phys. Lett*. V. 66. P. 385−387.

15. Kahl S., Krebs H.-U. Supersaturation of single-phase crystalline Fe(Ag) alloys to 40 at. % Ag by pulsed laser deposition. *Phys. Rev. B.* V. 2001. 63. P. 172103-1 − 172103-4.

16. FCC solid solution alloy films formed in immiscible Fe–Ag system and their mechanical behaviors / R. L. Zong, S. P. Wen, F. Zeng, Y. Gao, C. Song, B. He, F. Pan. *Appl. Surf. Sci.* 2007. V. 253. P. 2993−2998.

17. Giant magnetoresistance of Fe/Ag multilayer films with ultrathin Fe layers / L. Shuxiang, Yu. Chengtao, Y. Minglang, L. Wuyan, W. Yizhong. *Chin. Phys. Lett.* 1994. V. 11. P. 775−777.

18. Layer thickness and temperature variation of the giant magnetoresistance in Fe/Ag multilayers /S. Li, C. Yu, W. Lai, Y. Wang, M. Yan. *J. Appl. Phys.* 1995. V. 78. 405−408.

19. Birlikseven C., Bek A., Durusoy H.Z. A magnetization and GMR study on multilayered Fe/Ag/Co thin film. *Turk. J. Phys.* 1999. V. 23. P. 1101−1106.

20. Coercive field vs. temperature in Fe/Ag nanogranular films / D. Bisero, E. Angeli, F. Spizzo, P. Vavassori, F. Ronconi. *J. Magn. Magn. Mater.* 2003. V. 262. P. 116−119.

21. Magnetic correlation states in cosputtered granular $Ag_{100-x}Fe_x$ films / P. Allia, M. Coisson, F. Spizzo, P. Tiberto, F. Vinai. *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. P. 054409.

22. Correlation between structural and giant magnetoresistance properties of Fe–Ag nanogranular films / M. Tamisari, F. Spizzo, M. Sacerdoti, G. Battaglin, F. Ronconi. *J. Nanopart Res.* 2011. V. 13. P. 5203−5210.

23. Evidence of giant magnetoresistance effect in heterogeneous nanogranular films produced by ultrashort pulsed laser deposition / V. Iannotti, S. Amoruso, G. Ausanio, A. C. Barone, C. Campana, C. Hison, L. Lanotte. *J. Mater. Process. Technol*. 2008. V. 208. P. 409−414.

24. Influence of the interface on the electronic channel switching of a Fe–Ag thin film on a Si substrate / J. Alonso, M. L. Fdez-Gubieda, G. Sarmiento, J. M. Barandiarán, A. Svalov, I. Orue, J. Chaboy, L. Fernández Barquín, C. Meneghini,T. Neisius, N. Kawamura. *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 95. P. 082103.

25. Magnetic and transport properties of Fe-Ag granular multilayers / M. Csontos, J. Balogh, D. Kaptás, L. F. Kiss, A. Kovács, G. Mihály. *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. P. 184412.

26. Microstructure and nanoindentation hardness of Ag/Fe multilayers / Z. Xiao-ying, L. Xue-jing, Z. Fei, P. Feng. *Trans. Nonferrous Met. Soc*. 2020. V. 20. P. 110−114.

27. Li X. Y., Kong L. T., Liu B. X. Enhanced magnetic moment of Fe in fcc-structured Fe-Ag and Fe-Au alloys synthesized by ion-beam manipulation. *Phys. Rev. B.* 2005, V. 72. P. 054118.

28. Microstructural investigations on ion beam mixed Fe/Ag multilayer / A. K. Srivastava, S. Amirthapandian, B. K. Panigrahi, Ajay Gupta, R.V. Nandedkar. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.*2006. V. 244. P. 359−364.

29. Interface contribution to giant magnetoresistance in granular AgFe studied with Mössbauer spectroscopy / C. Alof, B. Stahl, M. Ghafari, H.J. Hahn. *Appl. Phys*. 2000. V. 88. P. 4212−4215.

30. Preparation and characterization of FeAg granular alloys / J. M. Soares, J. H. de Araújo, F. A. O. Cabral, J. A. P. da Costa, J. M. Sasaki. *Mat. Res.* 2004. V. **7**. P. 513−516.

31. Roy M. K., Nambissan P. M. G., Verma H. C. Structural, thermal stability and defect studies of Fe–Ag alloy prepared by electrodeposition technique. *J. Alloys Compd*. 2002. V. 345. P. 183−188.

32. Properties of Au-Fe disordered alloy films near the fcc-bcc structural transformation / Y. H. Hyun, Y. P. Lee, Y. V. Kudryavtsev, R. J. Gontarz. *Korean Phys.Soc.* 2003. V. 43. P. 625−628.

33. Bosco E., Rizzi P., Baricco M. Phase transformations in Au–Fe melt spun alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 2004. V. 375–377. P. 468−472.

34. Formation of non-equilibrium Fe-Au solid solutions in nanoclusters / P. Mukherjee, Lin Zhou, M. J. Kramer, J. E. Shield. *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 102. P. 243103.

35. Artificial fabrication of an L10-type ordered FeAu alloy by alternate monatomic deposition / K. Takanashi, S. Mitani, M. Sano, H. Fujimori, H. Nakajima, A. Osawa. *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 67. P. 1016−1018.

36. $L1_0$ structure formation in slow-cooled Fe-Au nanoclusters / P. Mukherjee, Y. Zhang, M. J. Kramer, L. H. Lewis, J. E. Shield. *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 211911.

37. Magnetoresistive and magnetooptical properties nanosize film systems based on Fe and Au / I. V. Cheshko, I. M. Pazukha, S. I. Protsenko, M. Yu Shabelnyk, D.V. Shapko. *Proceedings of the International conference Nanomaterials: Applications and properties.* 2013, V. 2. No 1. P. 01001-1 − 01001-4.

38. The concentration anomaly of strain coefficient binary film system based on Au and Fe atoms/ O. V. Pylypenko, L. V Odnodvorets, M.O Shumakova, I.Yu. Protsenko I.Yu. *Probl. Atomic Sci. Technol*. 2016. V. 105. № 5. P. 131−135.

39. Hite D. A., Russek S. E., Pappas D. P. In situ conductance characterization of Fe/Ag multilayer contacts on GaAs. *J. Appl. Phys.* 2003. V. 94, P. 621−625.

40. Weinberger P., Zabloudil J., Hammerling R. H. Role of interfaces in the magnetoresistance of Au/Fe/Au/Fe multilayers. *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67. P. 054404.

41. Correlation between the structural and transport properties of granular CoAg systems prepared by MBE / A. Azizi, S. M. Thompson, K. Ounadjela, J. Gregg, P. Vennegues, A. Dinia, J. Arabski, C. Fermon. *J. Magn. Magn. Mater*. 1995. V. 148. P. 313−314.

42. Thangaraj N., Krishnan Kannan M., Farrow R.F.C. Microstructure and giant magnetoresistance in granular and multilayer magnetic thin films. *Scripta Metall Mater* 1995. V. 33. P. 1667−1677.

43. Dependence of giant magnetoresistance on microstructures in ion-beam co-sputtered Co_xAg_{1-x} granular films / H. Sang, N. Xu, S. Y. Zhang, J. H. Du, Q. Li, Y. W. Du. *J. Mater. Sci*.1996. V. 31. P. 5385−5389.

44. Preparation and microstructures of CoAg granular films with giant magnetoresistance / H. Sang, G. Ni, J. H. Du, N. Xu, S.Y. Zhang, Q. Li, Y.W. Du. *Appl. Phys. A.* 1996. V. 63. P. 167.

45. Structural evolution in laser treated Ag/Co multilayers with giant magnetoresistance / A. Anopchenko, M. Jergel, V. Holý, E. Majková, M. Spasova, Š. Luby, M. Brunel, A. Luches, M. Martino. *Materials Structure*. 2000. V. **7**. P. 51−57.

46. Giant magnetoresistance response in Ag–Co multilayers and nanoparticles / M. Angelakeris, E.Th. Papaioannou, P. Poulopoulos, O. Valassiades, N. K Flevaris. *Sens. Actuators A.* 2003. V. 106. P. 91−95.

47. Improved giant magnetoresistance in nanogranular Co⁄Ag: The role of interparticle RKKY interactions / J. A. De Toro, J. P. Andrés, J. A. González, J. P. Goff, A. J. Barbero, J. M. Riveiro. *Phys. Rev. B.* 2004. V. 70. P. 224412.

48. Cheshko I.V., Protsenko I.Yu. Formation of metastable solid solutions in film systems based on Co and Cu. Ag. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2009. V. 31. P. 963−967.

49. Spherical granular structures of Ag/Co nanoparticles: Synthesis, characterization and magnetic propertiesOriginal Research Article / P. Saravanan, Rao K. Srinivasa, M. Premkumar, A.K. J. Singh. *Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. 3880−3885.

50. Magnetoresistance and Hall effect in epitaxial Co-Au superlattices / W. Vavra, C. H. Lee, F. J. Lamelas, H. He, R. Clarke, C. Uher. *Phys. Rev. B.* 1990. V. 42. P. 4889−4892.

51. Kitada M. Magnetoresistance and microstructure of sputtered Au–Co thin films. *J. Magn. Magn. Mater.* 2000. V. 208. P. 244−250.

52. Rizal C., Ueda Y., Pokharel R. K. Magnetotransport properties of Co-Au granular alloys. *IJAPM*. 2011. V. 1. № 3. P. 161−166.

53. Study of the different magnetoresistance sources in Ag/Co multilayers / S.E. Paje, M. A. Arranz, J. P. Andres, J. M. Riveiro / *J. Phys.: Condens. Matter*. 2003. V. 15. P. 1071–1079.

54. Rizal C., Niraula B.B. Ferromagnetic Alloys: Magnetoresistance, Microstructure, Magnetism, and Beyond (Review). *J. Nano- Electron. Phys.* 2015. V. 7. № 4. P. 04068.

55. Correlation between the structural and transport properties of granular CoAg systems prepared by MBE / A. Azizi, S. M. Thompson, K. Ounadjela, J. Gregg, P. Vennegues, A. Dinia, J. Arabski, C.J. Fermon. *Magn. Magn. Mater*. 1995. V. 148. P. 313−314.

56. Thangaraj N., Krishnan Kannan M., Farrow R.F.C. Microstructure and giant magnetoresistance in granular and multilayer magnetic thin films. *KTripta Metall Mater*. 1995. V. 33. P. 1667−1677.

57. Dependence of giant magnetoresistance on microstructures in ion-beam co-sputtered Co_xAg_{1-x} granular films / H. Sang, N. Xu, S. Y. Zhang, J. H. Du, Q. Li, Y. W. Du. *J. Mater. KTi.* 1996. V. 31. P. 5385−5389.

58. Magnetooptical and Magnetoresistive Properties of Solid-Solution Films / I.V. Cheshko, D.M. Kondrakhova, L.V. Odnodvorets, O.O. Pylypenko, Yu.M. Shabelnyk. *Universal Journal of Material Science*. 2013. V. 1. № 2, P. 25−30.

59. Correlation between the structural state and magnetoresistive properties of granular Co_xAg_{100-x} alloy thin films / I. O. Shpetnyi, S. I. Vorobiov, D.M. Kondrakhova, M. S. Shevchenko, L.V. Duplik, I.V. Panina, V.I. Grebinaha, Yu.I. Gorobets, L. Satrapinskyy, T. Lucinski. *Vacuum.* 2020. V. 176. P.109329.

60. Giant magnetoresistance response in Ag–Co multilayers and nanoparticles. / M. Angelakeris, E.Th. Papaioannou, P. Poulopoulos, O. Valassiades, N.K. Flevaris *Sens. Actuators A.* 2003. V. 106. P. 91−95.

61. Improved giant magnetoresistance in nanogranular Co/Ag: The role of interparticle RKKY interactions. / J. A. De Toro, J.P. Andrés, J. A. González, J.P. Goff, A.J. Barbero, J.M. Riveiro. *Phys. Rev. B* . 2004. V. 70. P. 224412.

62. Cheshko I.V., Protsenko I.Yu. Metallicheskie poverhnosti i plenki. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 2009. V. 31. P. 963−967.

63. Spherical granular structures of Ag/Co nanoparticles: Synthesis, characterization and magnetic properties Original Research Article. / P. Saravanan, Rao K. Srinivasa, M. Premkumar, A.K. Singh. *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. 3880−3885.

64. Kahl S., Krebs H.-U. Supersaturation of single-phase crystalline Fe(Ag) alloys to 40 at. % Ag by pulsed laser deposition. *Phys. Rev. B.* 2001.V. 63. P. 172103-1 − 172103-4.

65. Properties of Au-Fe disordered alloy films near the fcc-bcc structural transformation / Y. H. Hyun, Y.P. Lee, Y. V. Kudryavtsev, R. Gontarz. *Korean Phys.Soc*. 2003. V. 43. P. 625−628.

66. Extraordinary Hall effect and giant magnetoresistance in the granular Co-Ag system / P. Xiong, G. Xiao, J. Q. Wang, J. Q. Xiao, J. S. Jiang, C. L. Chien. *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 69. P. 3220−3223.

67. Study on ГМО in Co-Ag thin granular films / H. Sang, Z.S. Jiang, G. Guo, J.T. Ji, S.Y. Zhang, Du Y.W.*J. Magn. Magn. Mate*r. 1995. V. 140–144. P. 589−590.

68. Magnetoresistance and Hall effect in epitaxial Co-Au superlattices. / Vavra W., Lee C. H., Lamelas F. J., He H., Clarke R., Uher C.*Phys. Rev. B.* 1990. V. 42. P. 4889−4892.

69. Kitada M. Magnetoresistance and microstructure of sputtered Au–Co thin films. *J. Magn. Magn. Mater*. 2000. V. 208. P. 244−250.

70. Rizal C., Ueda Y., Pokharel R.K. Magnetotransport properties of Co-Au granular alloys. *IJAPM*. 2011. V. 1. № 3. P. 161−166.

71. Electron KTattering in Au films containing Co clusters. / G. Verschoren, A.N. Dobrynin, K. Temst, R.E. Silverans, C. Van Haesendonck, P. Lievens, B. Pipeleers, S.Q.Zhou, A. Vantomme, W Bras.*Thin Solid Films. 2008.* V. 516. P. 8232−8239.

72. L10 structure formation in slow-cooled Fe-Au nanoclusters / P. Mukherjee, Y. Zhang, M. J. Kramer, L. H. Lewis, J. E. Shield. *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. P. 211911.

73. Sugiyama T., Nittono O. Structure and giant magnetoresistance of Co/Ag granular alloy film fabricated by a multilayering method. *Thin Solid Films.* 1998. V. 334. P. 206−208.

74. Perpendicular giant magnetoresistances of Ag/Co multilayers. / W. P. Jr.Pratt, S.-F., J. M. LeeSlaughter, R. Loloee, P. A. KThroeder, J Bass. *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. P. 3060−3063.

75.‘‘Field-dependent interface resistance’’ of Ag/Co multilayers. / S. F. Lee, W. P., Jr. Pratt, R. Loloee, P. A. KThroeder, Bass. *J. Phys. Rev. B.* 1996. V. 46. P. 548−551.

76. Rizal C. S., Ueda Y. Magnetoresistance and magnetic anisotropy properties of strain-induced Co/Ag multilayer films. *IEEE Transactions on Magnetics* . 2009. V. 45. № 6. P. 2399 – 2402.

77. Effect of strain on magnetoresistance and magnetic properties of Co (tCo)/Ag nanostructures. Paper presented at IEEE Nanotechnology Materials and Devices Conference (NMDC) / C. Rizal, P. Gyawali, I. Kshattry, Y. Ueda, R. K. Pokharel. 2011. pp. 120 – 124, Jeju, Korea (South) 18 - 21 Oct 2011.

78. ГМО in co-evaporated Co-Ag granular thin films./ M.M. Pereira de Azevedo, G.N. Kakazei, A.F. Kravetz, V.S. Amaral, Yu.G. Pogorelov, J.B. Sousa. *J. Magn. Magn. Mater*. 1999. V. 196–197. P. 40−42.

79. High sensitivity linear position sensor developed using granular Ag–Co giant magnetoresistances / S. Arana, N. Arana, F.J. Gracia, E. Castaño. *Sens. Actuators A.* 2005. V. 123–124. P. 116−121.

80. Magnetic properties and giant magnetoresistance in electrodeposited Co–Ag granular films / S. Kenane, J. Voiron, N. Benbrahim, E. Chainet, F. Robaut. *J. Magn. Magn. Mater.* 2006. V. 297. P. 99−106.

81. Magnetic and transport properties of Co–Ag nanocrystalline particles / E. Agostinelli, D. Fiorani, S. Foglia, H. Romero, A.M. Testa, M. Vittori-Antisari. *Mater. KTi. Eng*. C. 2002. V. 19. P. 151−154.

82. Magnetic properties and magnetoresistance effect in Co/Au, Ag nano-structure films produced by pulse electrodeposition. / C. L. S. Rizal, A. Yamada, Y. Hori, S. Ishida, M.Matsuda, Y Ueda. *Phys. Stat. Sol.* 2004. V. 1. P. 1756–1759.

83. Magnetic anisotropy and magnetoresistance properties of Co/Au multilayers. / C. Rizal, B. Moa, J. Wingert, O.G. Shpyrko. *IEEE Transactions on Magnetics.* 2015. V. 51. P. 2001106.

84. Garcia-Torres J., Vallés E., Gómez E. Giant magnetoresistance in electrodeposited Co–Ag granular films. *Mater. Lett.* 2011. V. 65. P. 1865-1867.

85. Giant magnetoresistance response in Ag–Co multilayers and nanoparticles / M. Angelakeris, E.Th. Papaioannou, P. Poulopoulos, O. Valassiades, N.K. Flevaris. *Sens. Actuators A.* 2003. V. 106. P. 91−95.

86. Структурно-фазовий стан, електрофізичні та магнеторезистивні властивості твердих розчинів у плівкових системах на основі Co і Cu або A g та Fe і Cr або Cu / Д.М. Кондрахова, Ю.М. Шабельник, О.В. Синашенко, І.Ю. Проценко. 2012. Успехи физ. мет. V. 13. P. 241−267.

87. Electrophysical Properties of Granular Film Alloys / O.A. Hrychanovs'ka, A.K. Rylova, T.M. Hrychanovs'ka, N.I. Shumakova. *J. Nano-Electronic Phys.* 2019. V. 11 №6. P. 06007.

88. The structural-phase state and magnetoresistive properties of thin film alloys obtained by co-evaporated Cu and Co / I.O. Shpetnyi, D.V. Kondrakhova, S.I. Vorobiov, B. Scheibe, V.I. Grebinaha, D.O. Derecha, Yu.I. Gorobets, I.Yu. Protsenko. *J. Magn. Magn. Mater*. 2018.

89. Concentration and heat treatment effects on magnetoresistive properties of Ag-added $Ni_{80}Fe_{20}$ film systems / I.M. Pazukha, D.O. Shuliarenko, O.V. Pylypenko, L.V. Odnodvorets *J. Magn. Magn. Mater* 2019. V.485. 89−94.

90. Pazukha I.M., Koloskova O.A., Protsenko S.I. Peculiarities of Magnetoresistive Properties of Co/Ag/Py Pseudo Spin Valves Under Heat Treatment. *J. Supercond Nov Magn*. 2020. V.33. P. 1119–1124.

91. Pazukha I.M., Shchotkin V.V., Shkuredoda Yu.O. Structure, magnetic and magnetoresistive properties of composite materials based on ferromagnetic metals and alloys with different types of dielectric matrix. *Progress in Physics of Metals*. 2019. V. 20, No 4. P. 672−692.

92. Магніторезистивні та магніто-оптичні ефекти в гранульованих плівкових сплавах на основі Co, Au і Fe / О.В. Федченко, С.І. Проценко, Л.В. Однодворець, І.В. Чешко, І.Ю. Проценко. *Ж. Нано-та Електрон. Фіз*. 2017. Т. 9, №4. 04011-1−04011-6.

93. Магнеторезистивні властивості нанокристалічних плівок кобальту / Ю.О. Шкурдода, А.М. Чорноус, В.О. Кравченко, В.Б. Лобода. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2016. 14, №2, С. 293−307.

94. Магнетні та магнеторезистивні властивості плівок феромагнетних металів / С.І. Воробйов , Я.М. Литвиненко, І.О. Шпетний, О.В. Шутилєва, Чорноус А.М. *Металлофиз. новейшие технол*. 2015 Т. 37. №8. С. 1049−1062.

95. Магніторезистивний ефект у гранульованих плівкових сплавах на основі Ag і Fe або Co / Л.В. Однодворець, І.Ю. Проценко, О.П. Ткач, Ю.М. Шабельник, Н.І. Шумакова *Ж. нано-та електрон. фіз.* 2017. Т. 9, №2. С. 02021-1−02021-4.

96.: Структурно-фазовий стан та електрофізичні властивості плівкових систем на основі пермалою і срібла / Д.О. Шуляренко, І.М. Пазуха, О.В. Пилипенко, Л.В. Однодворець *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2018. Т. 16. №4. С. 633−644.

97. Physical properties of film alloys based on ferromagnetic and noble metals (Review) I. Film materials based on Fe and Ag or Au / L.V. Odnodvorets, I.Yu. Protsenko, Yu.M. Shabelnyk, M.O. Shumakova, O.P. Tkach *J.Nano-Electron. Phys.* 2016. V. 8. №3. P. 03034-1 – 03034-11.

98.Physical Properties of Film Alloys Based on Ferromaagnetic and Noble Metals (review). II. Film Materials Based on Co and Ag or Au. / I.V. Cheshko, L.V. Odnodvorets, I.Yu. Protsenko, M.O. Shumakova, O.P. Tkach *J.Nano-Electron. Phys.* 2016. V.8, №4. P. 04028-1 – 04028-7.

99.The concentration anomaly of strain coefficient binary film system based on Au and Fe atoms / O.V. Pylypenko, L.V. Odnodvorets, M.O. Shumakova, I.Yu. Protsenko *Probl. Atomic Sce. Technol.* 2016. V. 5. №105. P. 131−135.

100. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Приложение. Горелик С.С., Расторгуев Л.И., Скаков Ю.А. Москва: Металлургия, С. 1970. − 107.

101. Проценко І.Ю., Однодворець Л.В. Технологія одержання і фізичні властивості плівкових матеріалів на основі мікроелектроніки (практикуми).- Суми: СумДУ. 2011. С. 231.

102. Electrophysical properties of granular film alloys / T. N. Koltunowicz, V. Bondariev, L. V. Odnodvorets, S. I. Protsenko, M. Shumakova, O P. Tkach. *Vacuum.* 2019. V. 164. P. 165−169.

103. Shumakova M., Odnodvorets L.V.: Electrophysical Properties of Granular Film Alloys as elements of Sensor Electronics. LIV Zakopane School of Physics International Symposium, May 21-25, 2019, Zakopane, Poland. 2019.

104. Shumakova M., Odnodvorets L.V., Protsenko I.Yu. Physical properties of film alloys based on ferromagnetic and noble metal. International Research and Practice Conference «Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2016».- Lviv: 2016. P. 83.

105. Термо-і магніторезистивні властивості плівкових систем на основі Fe, Co і Pd / О. А. Гричановська, К. Г.Карпенко, Л. В. Однодворець, І .Ю. Проценко. *ФІП.* 2015. V. 13. №3. P. 363−370.

106. Магниторезистивные свойства многослойных наноразмерных пленочных систем / О.В. Сынашенко, Е.П. Ткач, И.П. Бурык, Л.В. Однодворець, С.И. Проценко, Н.И. Шумакова *Вопр. ат. н. и т.* 2009. Т. 6, С. 169−174.

107. Kumar D., Chaudhary S., Pandya D.K.: Surface scattering dominated magnetotransport for improved guantitative estimation of particle size in $Ag_{100-x}Co_x$ nanogranular films. *J. Magn. Magn. Mater*. 2014. V. 370. P. 127−133.

108. The contribution to the scattering of electrons in the magnetoresistance of multilayers of nonmagnetic metals / I.Yu. Protsenko, L.V. Odnodvorets, S.I. Protsenko, M.O. Shumakova. 2016. *PAST*, V. 101. №1. P. 121−123.

109. Approbation of the Semiphenomenological Model for Magnetoresistance of Films Based on Magnetic and Noble Metals / M.O. Shumakova, L.V.Odnodvorets, S.I. Protsenko, A.K. Rylova. XVII International Freik Conference on physics and technology of thin films and nanosystems. Ivano-Frankivsk, 2019 May 20-25. P. 265.

110. Thermoresistive Properties of Nanodimentional Film Materials Based on Pd or Au and Fe or W as Elements of Integrated Electronics / O.P. Tkach, S.O. Volkov, L.V. Odnodvorets, D.V. Poduremne I. Yu., Protsenko. Proceediings of the International Conference Nanomateriaks: Applications and properties. 2016. V. 5. №1, P. 01NTF20-1−01NTF20-4.

111. Козлов В.А., Коршак А.Н. К теории продольного магнитосопротивления тонких пленок. *Фізика твердого тела*. 1992. V. 34. № 4. P. 1121−1124.

112. Lasyuchenko O., Odnodvorets L., Protsenko I. Microscopic Theory of Tehsossenbility of Multi-Layer Polycrystalline Films. *Cryst. Res. Technol*. 2000. V. 35. № 3. P. 329−332.

113. Electrophysical properties of Ni/V and Cr/Fe multilayer films Cryst / L. Odnodvorets, S. Protsenko, O. Synashenko, D. Velykodnyi, I.Protsenko. *Res. Technol.* 2009. V. 44. № 1. 74−81.

114. Проценко С.І., Синашенко О.В., Чорноус А.М. Внесок температурних ефектів у термічний коефіцієнт опору багатошарових плівкових систем. *Металлофиз. новейшие технол.* 2005. V. 27. № 12. P. 1621−1623.

115. Магніторезистивні властивості нанорозмірних плівкових систем на основі Fe і Pd / О. Р. Ткач, Л.В. Однодворець, С. Непійко, С.І Проценко. *Фізична інженерія поверхні*. 2009. Т.**7**. № 3. 256−261.

116. Anomalous Temperature Dependence of the Magnetoresistance in Co/Cu Multilayers / P.D. Kim, D.I. Khalyapin, L.A. Turpanov, A.Ya. Li. *Phys. Solid. State*. 2000. V. 42. Iss. 9. P. 1641−1643.

117. Shumakova M.O. International Conference of Students and Young Scientists in Teoretical and Experimental Physics HEUREKA- 2012, Lviv. LNU. 2012. P. D41

118. Основи спінтроніки: матеріали, прилади та пристрої. / Ю. А. Куницький, В. В. Курилюк, Л. В. Однодворець, І. Ю. Проценко. Суми: Вид-во СумДУ. 2013. 186. 127 с.

119. Temperature and concentration dependences of anisotropic magnetoresistance film materials / S. I. Protsenko, O. A Hrychanovs'ka, L. V. Odnodvorets, I. Yu. Protsenko, M. O. Shumakova. Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. 2015. V. 4. № 1. P. 0100-1−0100-2.

120. Tellier C.R., Tosser A.J. Size effect in Thin Films. Amsterdam-Oxford-Nev York, 1982. P. 309.

121. Shumakova M.O., Rylova A.K. On the possible cause of abnormally small GMR in granular film alloys// Матеріали міжнародної конференції ФЕЕ-2020. Суми: СумДУ. 2020. P. 61−63.

122. Features strain properties anomalous small of strain coefficient / I.Yu. Protsenko, K.V. Tyschenko, L.V. Odnodvorets, M.O. Shumakova. *J. Mech. Eng. Technol.*- Wien: Springer. 2013. V. 1. № 1. P. 34−39.

123. Strain Effect on Magneto-optical and Magnetic Properties of Film System Based on Fe and Pt / I. V. Cheshko, Z. M. Makukha, L. V. Odnodvorets, M.O. Shumakova, D.V. Velykodnyi, I.Yu. Protsenko. *Universal J. Mater. Sci.* 2013. V. 1. № 2. P. 13−17.