

УДК 539.2, 539.2

УКПП

№ держреєстрації 0119U100777

Інв. №

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
40007, м.Суми, вул. Р.-Корсакова,2  
e-mail: kanc@sumdu.edu.ua

ЗАТВЕРДЖУЮ

Перший проректор,  
канд. фіз.-мат. наук, доцент  
\_\_\_\_\_ В.Д. Карпуша

### **З В І Т**

ПРО НАУКОВО - ДОСЛІДНУ РОБОТУ

**МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ТА МАГНІТООПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ З ВПРОВАДЖЕНИМИ  
НАНОЧАСТИНКАМИ  
(проміжний)**

Керівник НДР,  
д-р. фіз.-мат. наук., професор

С.І. Проценко

Суми

Рукопис закінчено 20 грудня 2020 року  
Результати роботи розглянуті науковою радою, протокол №6 від 23.12.2020р.

## СПИСОК ВИКОНАВЦІВ

Керівник НДР, головний науковий співробітник, д-р. фіз.-мат. наук, професор	<hr/> 20.12.2020 р.	С.І. Проценко (підрозділи 1.3, 3.3 висновки)
Старший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук, доцент	<hr/> 20.12.2020 р.	І.М. Пазуха (всуп, підрозділ 3.1, висновки)
Старший науковий співробітник, д-р. фіз.-мат. наук, доцент	<hr/> 20.12.2020 р.	Ю.О. Шкурдода (підрозділ 3.2, висновки)
Старший науковий співробітник, д-р. фіз.-мат. наук, професор	<hr/> 20.12.2020 р.	А.М. Черноус (підрозділ 1.1)
Молодший науковий співробітник, аспірант	<hr/> 20.12.2020 р.	М.О. Шумакова (підрозділ 2.2)
Інженер, аспірант	<hr/> 20.12.2020 р.	І.А. Проценко (перелік скорочень)
Виконавець за цивільно- правовим договором, д-р. фіз.-мат. наук, професор	<hr/> 20.12.2020 р.	Л.В. Одноворець (підрозділ 1.2)
Виконавець за цивільно- правовим договором, канд. фіз.-мат. наук	<hr/> 20.12.2020 р.	О.В. Пилипенко (підрозділ 2.1)
Виконавець за цивільно- правовим договором, аспірант	<hr/> 20.12.2020 р.	Д.І. Салтиков (підрозділ 1.2)
Виконавець за цивільно- правовим договором, студент	<hr/> 20.12.2020 р.	А.О. Хацько (перелік посилань)
Виконавець за цивільно- правовим договором, студент	<hr/> 20.12.2020 р.	С.Р. Долгов-Гордійчук (перелік посилань)

## РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 62 с., 30 рис., 108 джерел.

ДИЕЛЕКТРИЧНА МАТРИЦЯ, КОМПОЗИТ, МАГНІТНІ НАНОЧАСТИНКИ, ПРОВІДНА МАТРИЦЯ, ТОНКОПЛІВКОВА СИСТЕМА, ФУНКЦІОНАЛЬНИЙ ЕЛЕМЕНТ.

Об'єкти досліджень – процеси фазоутворення, концентраційні та температурні ефекти в магніторезистивних та магнітооптичних властивостях функціональних елементів сенсорів неелектричних величин, сформованих на основі плівкових композитних матеріалів з впровадженими наночастинками.

Мета проекту полягає у встановленні нових закономірностей в структурних, фазових, магніторезистивних і магнітооптичних властивостях композитних матеріалів на основі феромагнітних сплавів NiFe, FeCo або магнітних наночастинок НЧ (Co та оксиди Fe) у залежності від об'ємної концентрації магнітної компоненти, типу немагнітної матриці (провідна - Ag або Cu чи діелектрична – SiO<sub>2</sub>, фулерит), а також у залежності від температурного режиму обробки зразків.

Методи дослідження – методи формування наноструктурованих плівок (метод Ленгмюра-Блоджетт, спін-коатингу та вакуумної конденсації); методи дослідження фізичних властивостей твердих тіл (електронна просвічуючи, растрова та атомно-силова мікроскопія, електроннографія і рентгенографія; метод високоточної резистометрії); математичні методи обробки експериментальних даних та комп'ютерне моделювання і програмування в середовищі LabVIEW.

Встановлені температурні, розмірні та концентраційні залежності магніторезистивних властивостей композитних матеріалів, до складу яких входять феромагнітні матеріали NiFe або Fe та провідна (Ag) або діелектрична компонента (SiO<sub>2</sub>), а також мультишарових структур типу НЧ/МШГ/П та МШГ/НЧ/МШГ із використанням почергового осадження плівок мультишарового графену (МШГ) та магнітних наночастинок (НЧ) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

## ЗМІСТ

<b>Перелік умовних позначень, символів, одиниць і скорочень.....</b>	<b>5</b>
<b>Вступ.....</b>	<b>6</b>
<b>1 Композитні матеріали з впровадженими нано-частинками.....</b>	<b>7</b>
1.1 Особливості магніторезистивних властей композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал.....	7
1.2 Магніторезистивні властивості композитних матеріалів типу феромагнітний метал-діелектрик .....	11
1.3 Магніторезистивні властивості композитних матеріалів на основі упорядкованих масивів наночастинок.....	16
<b>2 Методи дослідження магніторезистивних, магнітних та електрофізичних композитних матеріалів з впровадженими наночастинами .....</b>	<b>20</b>
2.1 Методика дослідження магніторезистивних та магнітних властивостей композитних матеріалів.....	24
2.2 Методика дослідження електрофізичних властивостей композитних матеріалів.....	31
<b>3 Магніторезистивні властивості плівкових композитних матеріалів.....</b>	<b>33</b>
3.1 Магніторезистивні властивості композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал .....	33
3.2 Магніторезистивні властивості композитних матеріалів типу феромагнітний метал-діелектрик.....	37
3.3 Магніторезистивні властивості мультишарових структур типу НЧ/МШГ/П та МШГ/НЧ/МШГ.....	44
<b>Висновки.....</b>	<b>54</b>
<b>Перелік джерел посилання.....</b>	<b>56</b>

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ,  
ОДИНИЦЬ І СКОРОЧЕНЬ**

- $Pu$  – феромагнітний сплав пермалой  $Ni_{80}Fe_{20}$ ;
- НЧ – наночастинки;
- УМНЧ – упорядковані масиви наночастинок;
- МШГ – мультишаровий графен;
- П – підкладка;
- $T_p, T_v$  – температура підкладки, відпалювання;
- $H$  – напруженість магнітного поля,
- $B$  – індукція магнітного поля;
- $\Delta R$  – зміна електричного опору зразків при накладанні зовнішнього магнітного поля;
- $R_0$  – електричний опір зразка без зовнішнього магнітного поля;
- МО ( $\Delta R/R_0$ ) – магнітоопір;
- ГМО – гігантський магнітоопір;
- $S_B$  – чутливість до магнітного поля;
- $M/M_s$  – нормоване значення намагніченості зразку;
- $B_c (H_c)$  – коерцитивна сила;
- $B_s (H_s)$  – поле насичення;
- ТКО ( $\beta$ ) – термічний коефіцієнт опору;

## ВСТУП

Актуальним на сьогодні в контексті розвитку елементної бази спінтроники [1] залишається проведення фундаментальних досліджень фізичних властивостей нових нанорозмірних функціональних матеріалів (гранульовані плівкові сплави [2, 3], композити [4], масиви магнітних наночастинок [5], вакуумні тунельні структури [6]), а також графенового матеріалу, який може стати ефективною заміною металевим провідним матрицям [7]. Як показав аналіз попередніх досліджень [8-11], комбінуючи матеріали феромагнітної компоненти та провідної матриці можна сформувати структури, які поєднують в собі високі поля насичення з високою термостабільністю, дозволяють реалізувати ефект високої магнітопередачі. Загалом роботи [8-11] спрямовані на вивчення фазового стану, кристалічної структури, магніторезистивних властивостей композитних матеріалів на основі феромагнітних матеріалів із різним типом немагнітної матриці (металевої або діелектричної). Було показано (див., наприклад [8]), що величина магнітоопору, коерцитивної сили та поля насичення суттєво залежать від розміру наночастинок магнітної компоненти, їх концентрації та розподілу у немагнітній матриці. Характерною особливістю композитних матеріалів феромагнітний метал-діелектрик є реалізація тунельної спін-поляризованої провідності, що спричиняє появу тунельного магнітоопору [12]. При цьому ймовірність виникнення цього ефекту та його величина суттєво залежить від співвідношення об'ємних часток компонентів, які входять до їх складу. Важливим стає питання про поріг перколяції, при переході через який відбувається зміна характеру провідності композиційного матеріалу, що пов'язано з відмінністю механізмів провідності металевої (процеси розсіювання в об'ємі металевих гранул) і діелектричної (тунелювання між гранулами крізь діелектричні канали) фаз, його магнітних та магніторезистивних властивостей.

# 1 КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ З ВПРОВАДЖЕНИМИ НАНО- ЧАСТИНКАМИ

## 1.1 Особливості магніторезистивних властей композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал

Досить часто у якості магнітної компоненти при формуванні композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал використовується Fe або сплави на його основі ( $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ ). Тому перш за все розглянемо якими особливостями магніторезистивних властивостей характеризуються одношарові плівки Fe та сплави на його основі ( $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ ).

У роботах [13, 14] був проведено дослідження магніторезистивних властивостей плівок Fe товщиною  $d = 10-60$  нм у свіжо сконденсованому стані та в процесі термообробки у температурному інтервалі  $T_b = 300-900$  К. Дослідження магнітоопору проводилися у 3-х геометрії: поздовжньої, поперечної та перпендикулярній. Було показано, що незалежно від товщини тонкоплівкові зразки Fe проявляють анізотропний характер магнітоопору. При цьому магніторезистивний ефект є від'ємним у поздовжній геометрії вимірювання та додатнім – у поперечної та перпендикулярній геометрії вимірювання. У магнітонеупорядкованих плівках Fe, магнітоопір відображає магнітний внесок у розсіюванні електронів провідності, який залежить від величини і орієнтації спонтанної намагніченості. Відповідно до цього у магнітоопорі можна виділити дві складові. Для однорідних феромагнетиків практичне значення має тільки та складова, яка пов'язана з орієнтацією намагніченості. У магнітному полі, яке викликає обертання намагніченості, зміна електричного опору зразка відбувається саме за рахунок анізотропного магнітоопору. Також у роботах [13, 14] було показано, що анізотропія польових залежностей магнітоопору зберігається і в процесі високотемпературної термообробки до 900 К. Процес термовідпалювання за температури  $T_b = 700$  К спричиняє незначне зростання величини магнітоопору, в той час як процес термовідпалювання за температури

$T_b = 900 \text{ K}$  – зменшення величини МО.

Серед сплавів на основі Fe слід виділити так звані пермалоєві сплави  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$  з концентрацією атомів Fe  $c_{\text{Fe}} \leq 50 \text{ ат.}\%$ . Автори робіт [15-21] провели дослідження магніторезистивних властивостей пермалоєвих сплавів при зміні товщини від 15 до 600 нм. При цьому аторами при формуванні пермалоєвих сплавів були використані різні методи: електроосадження, магнетронне розпилення тощо. Дослідження були спрямовані на отримання концентраційних, температурних і розмірних залежностей амплітуди магніторезистивного ефекту, з урахуванням температури вимірювання й матеріалу підкладки. Було показано, що для одношарових плівок пермалоєвих сплавів  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ , амплітуда магніторезистивного ефекту при вимірюванні за кімнатної температури становить від 0,1 до 5% [16, 17]. Середнє значення величини магнітоопору за кімнатної температури набуває значення 3%. Зниження температури вимірювання до 77 K спричиняє збільшення величини магнітоопору у 2,5 рази [17], а при 4,2 K – до 3-3,5 разів [17].

Також як і одношарові плівки Fe, одношарові плівки пермалоєвих сплавів проявляють анізотропний магніторезистивний ефект. Причина виникнення анізотропного магнітоопору у феромагнітних металах пов'язана із процесами  $s$ - $d$  розсіювання шляхом спіно-орбітальної взаємодії електронів провідності [17, 22]. У даному випадку опір плівкового зразка буде залежати від взаємної орієнтації вектора намагніченості та вектора густини електричного струму. Для плівок пермалоєвих сплавів максимальне значення анізотропного магнітоопору (5%) було отримано для зразка товщиною  $d = 250 \text{ нм}$  при концентрації атомів Fe у сплаві  $c_{\text{Fe}} = 10 \text{ ат.}\%$ . Зменшення товщини плівок пермалоєвих сплавів за сталої концентрації компонент спричиняє падіння величини анізотропного магнітоопору [23]. Середня величина АМО для плівок пермалоєвих сплавів  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$  з концентрацією атомів Fe  $c_{\text{Fe}} \leq 50 \text{ ат.}\%$  досягає 3-4% при вимірюванні за кімнатної температури.



Перейдемо безпосередньо до розгляду результатів дослідження магніторезистивних властивостей композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал, до складу який Fe або сплави на його основі ( $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ ). Проаналізувавши результати досліджень не тільки магніторезистивних, а й електрофізичних властивості композитних матеріалів на основі Fe та немагнітних металів, які були отримані наступними методами: одночасна конденсація у вакуумі [24-28], пошарова конденсація з наступним термовіпалювання [29, 30-33], то слід зазначити, такі композитні матеріали вивчені достатньо добре. Показано, що в композитних матеріалах на основі Fe та Au(Ag) спостерігається ефект гігантського магнітоопору [34, 35]. Такий висновок був зроблений на основі аналізу характеру польових залежностей магнітоопору для поздовжньої та поперечної геометрій вимірювання. Було показано, що зазначені польові залежності мають ізотропний не залежно від температури вимірювання (рис. 1.1).

У роботах [23-25, 29, 31] зазначалося, що амплітуда ефекту ГМО залежить як від концентрації компонент композиційного матеріалу, так і від

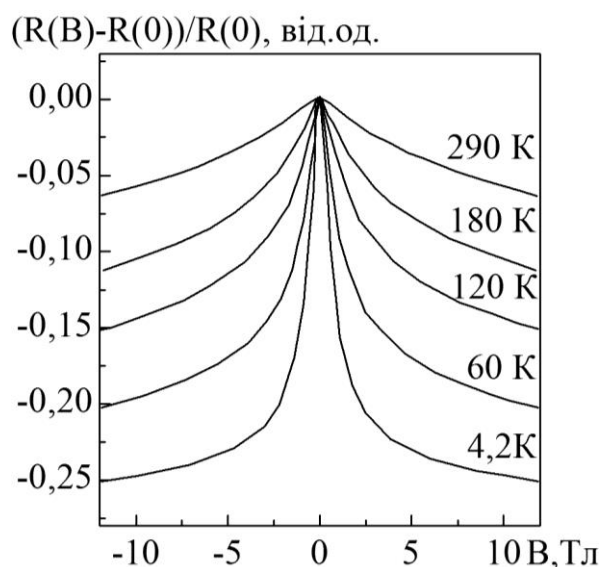


Рисунок 1.1 – Залежність величини магнітоопору від прикладеного зовнішнього магнітного поля, для структури періодичного типу  $[\text{Ag}(2,6)/\text{Fe}(0,2)]_{75}$ , виміряні у поздовжній та поперечній геометріях за різних температури. Адаптовано із роботи [29]

температур вимірювання та відпалювання. Як видно з рисунку 1.1, для мультишару  $[\text{Ag}(2,6)/\text{Fe}(0,2)]_{75}$  характерним є збільшення амплітуди магнітоопору з 5,55 до 26% при зменшенні температури вимірювання з 290 до 4,2 К. Таке суттєве зростання амплітуди МО атори [29] пов'язує із зростання ефективності так званого спінозалежного розсіювання електронів, яке й спричиняє появу ГМО ефекту. Аналогічні результати описані у роботі [23] для композитних матеріалів  $(\text{Fe}+\text{Ag})/\text{П}$ , сформованих з використанням методу одночасної конденсації. Автори [23] показали, що для композитного матеріалу  $(\text{Fe}+\text{Ag})/\text{П}$  за  $c_{\text{Fe}} = 20$  ат.% величина ефекту гігантського магнітоопору становить 6,59 % за кімнатної температури і зростає до 27,9% за температури вимірювання 4,2 К.

Виходячи з даних результатів, можна зробити висновок, що ефекту гігантського магнітоопору може бути отриманих для композитних матеріалів, які отримані як методом одночасної, так і пошарової конденсації, тобто метод формування зразків суттєво не впливає на характер і величину магніторезистивних ефектів у композитних матеріалах на основі Fe та Ag(Au).

У порівнянні з температурними і розмірними ефектами, концентраційні ефекти, значно сильніше впливають на магніторезистивні властивості композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал. Приклади концентраційних залежностей МО для композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал наведені на рисунку 1.2. Аналізуючи дані, наведені на рисунку 1.2, слід зазначити, що концентраційні залежності композитних матеріалів  $(\text{Fe}+\text{Ag})/\text{П}$  та  $(\text{Fe}+\text{Au})/\text{П}$  за температури вимірювання характеризуються наявністю максимумів відповідно за концентрації магнітної компоненти  $c_{\text{Fe}} = 17$  і 15 ат.% (рис. 1.2а). Величина магніторезистивного ефекту становить 30,3% для композитних матеріалів  $(\text{Fe}+\text{Ag})/\text{П}$  та 22,5% композитних матеріалів  $(\text{Fe}+\text{Au})/\text{П}$ . При дослідженні магніторезистивних властивостей зазначених композитних матеріалів за кімнатної температури концентраційні залежності Мо не змінюють свій

характер. Відбувається лише зміщення максимуму на залежності  $MO(c_{Fe})$  у бік більших концентрацій заліза [25, 26]. Так, максимум ( $MO = 5\%$ ) на залежності  $MO(c_{Fe})$  композитних матеріалів (Fe+Ag)/П, отриманих методом одночасного магнетронного розпилення, фіксується за  $c_{Fe} = 32$  ат.%, (рис. 1.2б), а для композитних матеріалів, отриманих методом молекулярно-променевої епітаксії максимум ( $MO = 2,75\%$ ) на залежності  $MO(c_{Fe})$  - за  $c_{Fe} = 33,5$  ат.% (рис. 1.2в).

Оскільки, композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал, знайшли широке практичне застосування у різних галузях електроніки, а тко при формуванні чутливих елементів сенсрів неелектричних величин [34-37], то до стабільності магнітних характеристик таких матеріалів висуваються наступні вимоги: стабільність роботи у часі та під впливом температури, механічних напружень тощо. Слід зазначити, що при формуванні компонентів мікро- і наноелектроніки значна увага приділяється саме реалізації високої термічної стабільності робочих характеристик. Саме тому, постійно ведуться пошуки нових композиційних матеріалів, що характеризуються стабільними магніторезистивними

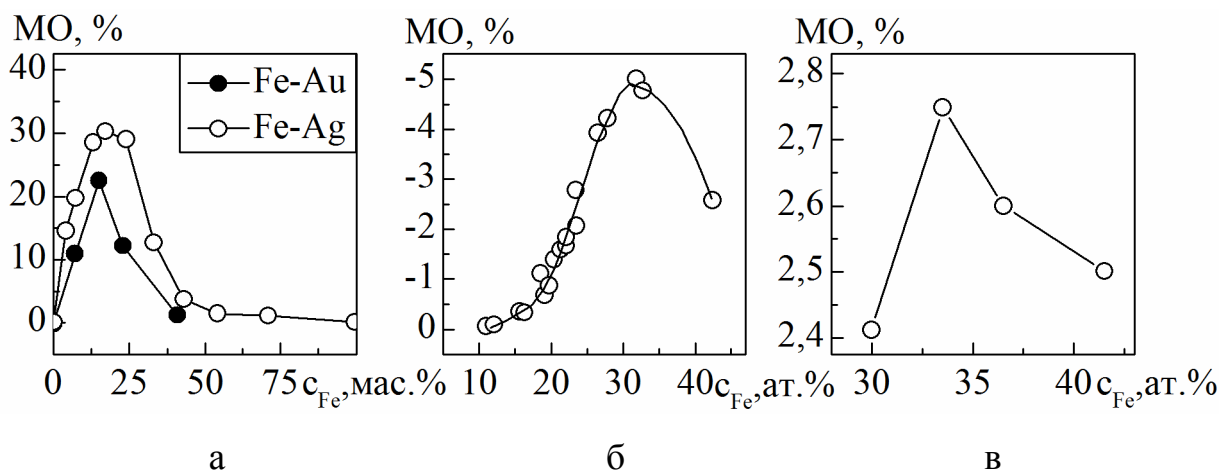


Рисунок 1.2 – Залежність амплітуди магніторезистивного ефекту від концентрації атомів феромагнітного матеріала для композитних матеріалів (Fe+Ag)/П та (Fe+Au)/П за температур вимірювання  $T_b = 4,2$  (а) [23] та 300 К [24] (б) та (в) [25] (в). Адаптовано із робіт [23-25]

властивостями в широкому температурному діапазону.

У випадку композиційних матеріалів композитних матеріалів (Fe+Ag)/П та (Fe+Au)/П до покращення магніторезистивних властивостей за різних температур вимірювання призводить лише низькотемпературне відпалювання до 500 К (див. рис. 1.3). У температурному інтервалі  $T_b = 500-750$  К спостерігається погіршення магніторезистивних властивостей (амплітуда ефекту падає до 1%), що пов'язано з змінами, які відбуваються у структурно-фазовому стані композитних матеріалів, та спричиняють зміну їх доменної структури.

Дослідженню магніторезистивних властивостей композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал, сформованих на основі пермалоевого сплаву  $Ni_{80}Fe_{20}$  та благородного металу Ag, присвячена робота [38]. Композитні матеріали у даній роботі формувалися методом одночасного електронно-променевого осадження. Концентрації магнітної компоненти змінювалася у межах від 5 до 95 ваг.%. Як видно з рисунку 1.4, для даного композиційного матеріалу, як і у випадку композиційних матеріалів на основі Fe, концентраційні залежності величини магнітоопору характеризуються наявністю максимуму. За кімнатної температури максимальне значення МО у 6% фіксується при концентрації магнітної компоненти у 21 ваг.%. При зменшенні температури вимірювання до 77 К, відбувається зміщення даного максимуму у бік з меншими концентраціям. Величина максимального МО зростає до 13 %. Зауважемо, що амплітуда магніторезистивного ефекту, отримана авторами роботи [38], більша у порівнянні з даними, наведеними для аналогічних композитних матеріалів у роботах [39, 40]. Відміною робіт [39, 40] є вибір методу формування композитних матеріалів. У даному випадку був авикористаний метод резистивного випарування. У процесі термообробки до 600 К відбувається незначне збільшення амплітуди магніторезистивного ефекту для заданого діапазону концентрацій. Таким чином, можна зробити висновок, що композиційні матеріали типу феромагнітний метал-немагнітний метал сформовані на основі пермалоевого

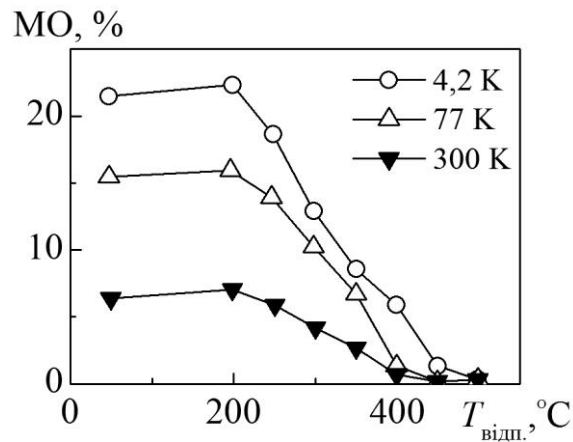


Рисунок 1.3 – Температурна залежність амплітуди магніторезистивного ефекту для композитних матеріалів (Fe+Ag)/П при  $c_{\text{Fe}} = 20$  ат.%. Адаптовано із роботи [23]

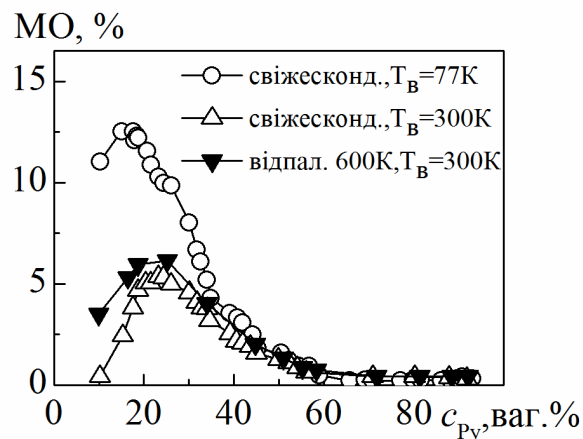


Рисунок 1.4 – Концентраційна залежність амплітуди магніторезистивного ефекту для композитних матеріалів (Py+Ag)/П. Адаптовано із роботи [38]

сплаву більш температурностабільними ніж композиційні матеріали сформовані на основі Fe.

Вплив часу термообробки за температури 680 K на на магніторезистивні властивості системи  $[\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(2 \text{ нм})/\text{Ag}(4 \text{ нм})]_{20}/\text{П}$ , що була сформована методом пошарового магнетронного розпилення, був досліджений у роботі [41]. Як матеріал підкладки у даній роботі були використані пластини монокристалічного кремнію Si(100), а зальна товщина системи була 300 нм. Система  $[\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}(2 \text{ нм})/\text{Ag}(4 \text{ нм})]_{20}/\text{П}$  проявляє незначну амплітуду магніторезистивного ефекту, лише 0,15 %. Процес витримки за 680 K

протягом 2 год. спричиняє зростання її величини до 0,8 %. Збільшення часу витримки за 680 К до 3 год. негативно впливає на амплітуду магніторезистивного ефекту. Вона зменшується до 0,4%.

Отже, на основі аналізу сучасних літературних джерел, присвячених дослідженню магніторезистивних властивостей композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал, зробити наступний висновок: для формування термостабільних функціональних компонентів електроніки та сенсорної техніки, сформованих на основі Fe або сплавів на його основі ( $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ ), слід обирати композиційні матеріали, до складу яких входять пермалоеві сплави  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$  у поєднанні з благородними металами.

## **1.2 Магніторезистивні властивості композитних матеріалів типу феромагнітний метал-діелектрик**

Перспективним напрямом у розвитку фізики приладів, елементів і систем є дослідження тунельних структур метал-діелектрик, що пов'язано з широкими можливостями їх практичного використання. Характерною особливістю магніторезистивних властивостей композитних матеріалів типу феромагнетик-діелектрик є наявність тунельної спин-залежної провідності, яка призводить до появи ефекту тунельного магнітоопору (ТМО) [42]. До таких структур належать і композити на основі наночастинок Co або сплавів  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$  у діелектричних матрицях  $\text{SiO}_2$ , SiO або  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ефект ТМО в подібних системах досягає декількох відсотків за кімнатної температури в магнітних полях близько 1 Тл [43-45].

На рисунку 1.5 подані польові залежності магнітоопору для композитних матеріалів, отриманих методами пошарової (вихідна структура  $[\text{Co}(0,7)/\text{SiO}_2(3)]_{10}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) [46] та одночасної конденсації ( $c_{\text{Co}} = 50$  ат.%,  $d = 30$  нм, наші дані). Із наведених графіків  $\text{MO}(B)$ , вимірювання яких проводилося за температур 25, 100 та 300 К, слідує, що магнітоопір як при пошаровій, так і одночасній конденсації має ізотропний характер.

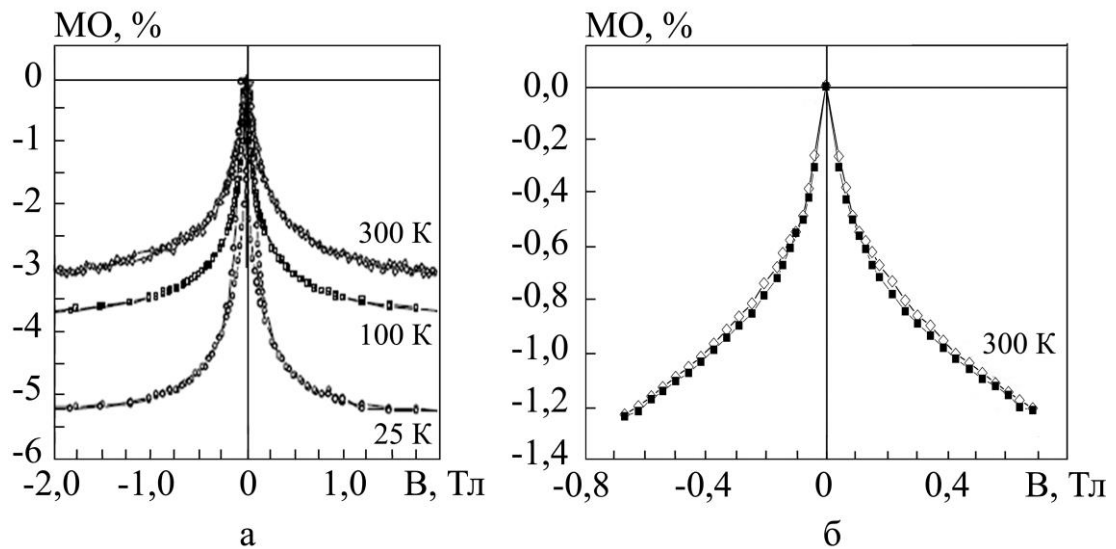


Рисунок 1.5 – Польові залежності магнітоопору для багатшарової плівкової структури  $[Co(0,7)SiO_2(3)]_{10}/SiO_2/Si$  (температура вимірювання 25, 100 та 300 К) [46] (а) та для композиту на основі Co і  $SiO_2$ , отриманого нами методом одночасної конденсації ( $c_{Co} = 50$  ат.%,  $d = 30$  нм, температура вимірювання 300 К) (б)

У даному випадку композитні матеріали, що складаються з ферромагнітних наночастинок, упродовженних у діелектричну матрицю, можна розглядати як систему, що містить велику кількість нанорозмірних тунельних переходів [42]. Оскільки величина тунельної провідності визначається розподілом за розмірами металевих частинок та шириною діелектричних каналів, то і величина магнітоопору, зумовленого спін-залежним тунелюванням електронів крізь діелектричні канали, буде залежати від розміру магнітних частинок та їх розподілу в об'ємі діелектричної матриці. При цьому необхідно враховувати, що залежно від стану магнітних наночастинок (суперпарамагнітного, однодоменого чи багатодоменого ферромагнітного) при прикладанні зовнішнього магнітного поля вони можуть проявляти різні магнітні властивості, по-різному впливаючи на процеси спін-залежного розсіювання.

Теоретичні й експериментальні дослідження явища [47-50] гігантського магнітоопору у металевих композитах показали, що наявність

багатодомених феромагнітних наночастинок відіграє негативну роль у його реалізації, тоді як суперпарамагнітні наночастинок – ключову [47]. При цьому автори робіт [48] встановили, що немає певної монотонної залежності між розмірами наночастинок та величиною ефекту. Для кожної конкретної системи, в якій реалізується ГМО, максимальне значення ефекту фіксується при певному середньому розмірі магнітних наночастинок за даної температури обробки. Це наводить на думку, що саме однодоменні наночастинок, а не суперпарамагнітні, дають основний внесок у реалізацію магніторезистивного ефекту. Оскільки природа ТМО ефекту пов'язана зі спін-залежним тунелюванням електронів, тобто перенос заряду у плівці може бути реалізований за рахунок тунелювання електронів між зернами у випадку, коли концентрація магнітної компоненти нижче порогу перколяції, а відтак їх розмір і магнітний стан також необхідно враховувати. Так, автори роботи [49] запропонували феноменологічну теоретичну модель, що описує гігантський тунельний магнітоопір у нанорозмірних структурах метал-діелектрик. Дана модель враховує вплив типу діелектричної матриці на процеси спінової поляризації феромагнітних наночастинок і, як результат, на тунельний магніторезистивний ефект. Також у роботі [49] була здійснена спроба враховувати внесок однодомених наночастинок відносно до суперпарамагнітних у величину тунельного магнітоопору композитів метал-діелектрик. Порівняльний аналіз [50] розрахункових та експериментальних даних для системи на основі Fe та  $Al_2O_3$  і  $Fe_{50}Co_{50}$  та  $SiO_2$  показав, що задовільне узгодження запропонованої моделі з експериментом спостерігається лише у випадку, коли однодоменні феромагнітні наночастинок відіграють ключову роль у реалізації ефекту ТМО.

Вплив концентрації компонент (т. зв. концентраційний ефект) на магніторезистивні властивості композитних матеріалів, що розглядаються у даній роботі, також пов'язаний зі зміною середнього розміру магнітних гранул при зміні композиційного складу системи. Як видно із рисунку 1.6, залежність  $MO(x)$  як плівкових металевих композитів [51], так і



гранульованих сплавів [52] характеризується наявністю чітко вираженого максимуму [53], що свідчить про реалізацію необхідних умов для тунелювання носіїв заряду.

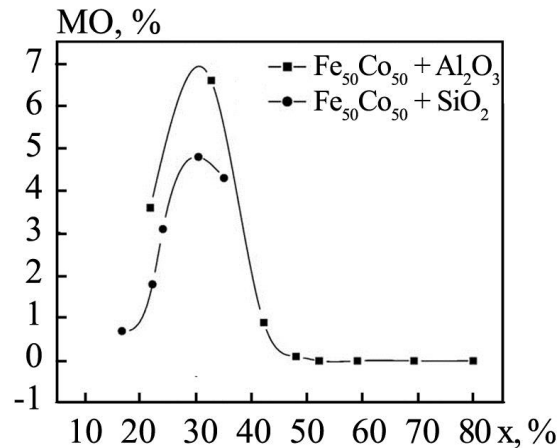


Рисунок 1.6 – Концентраційна залежність величини магнітоопору для пліткових композитів  $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}+\text{Al}_2\text{O}_3)/\text{П}$  та  $(\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}+\text{SiO}_2)/\text{П}$ . Адаптовано з роботи [50]

Рисунок 1.7 ілюструє вплив процесу температурного відпалювання до 700 К на величину магнітоопору та питомого опору для композиту на основі  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  та  $\text{SiO}_2$  при різній концентрації магнітного матеріалу  $x$  [54]. Показано, що при збільшенні температури відпалювання МО для зразків з меншим вмістом  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  досягає максимуму за вищих температур, тоді як для зразків із більшими значеннями об'ємної долі магнітної компоненти МО досягає максимальних значень за нижчих температур. Згідно з [49, 50] така поведінка магнітоопору може бути пояснена саме тим, що однодоменні феромагнітні гранули відіграють ключову роль у величині магніторезистивного ефекту.

Цікавість до композитів феромагнетик-діелектрик також зумовлена можливістю реалізації в них у вузькій області концентрацій поблизу порогу перколяції як від'ємного, так і додатнього ізотропного магнітоопору [56, 57]. Як видно з рис. 8, на польових залежностях магнітоопору спостерігаються

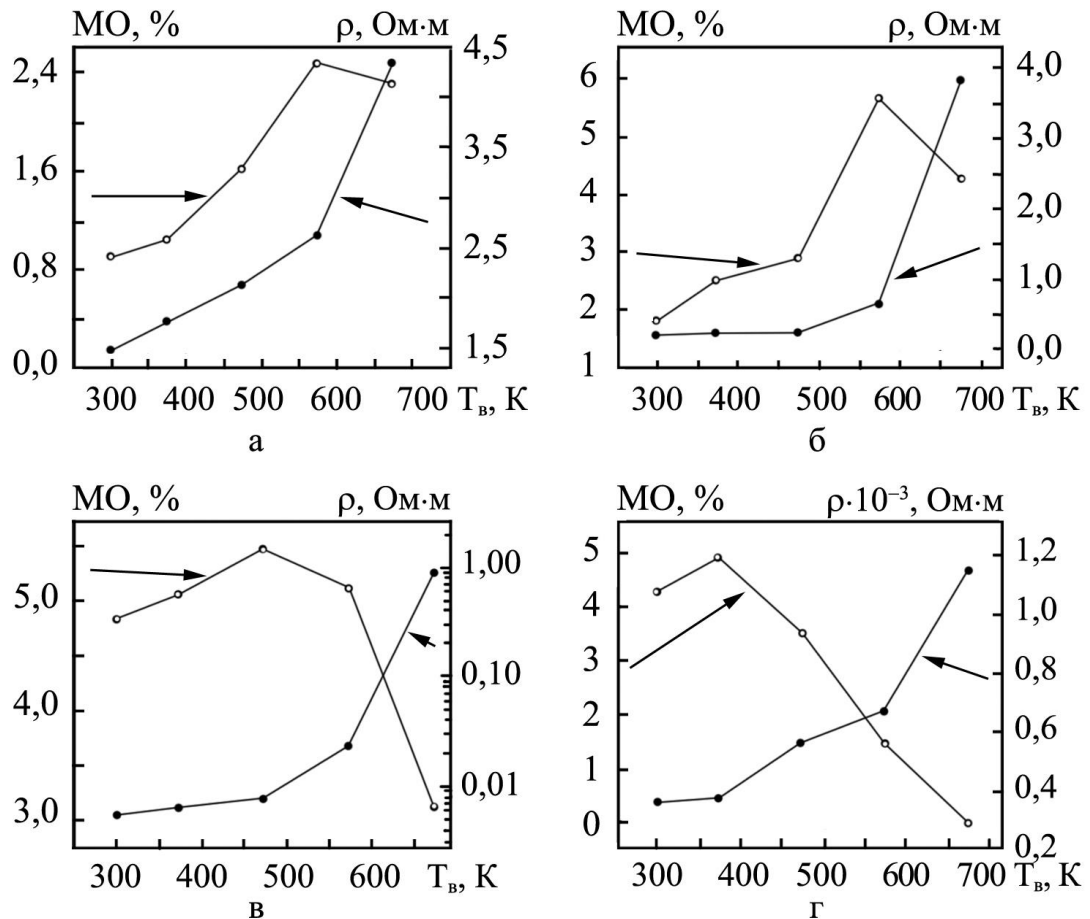


Рисунок 1.7 – Залежності магнітоопору та питомого опору за відсутності магнітного поля від температури відпалювання для композитних плівок на основі  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  та  $\text{SiO}_2$  при концентрації магнітного матеріалу  $x = 17$  (а), 24 (б), 30 (в) та 39 об.% (г). Адаптовано з роботи [55]

два максимуми у магнітному полі до 0,1 Тл. При цьому дані максимуми спостерігаються як при зменшенні температури вимірювання до 77 К, так і після термообробки зразків. Можливою причиною прояву даних максимумів є той факт, що структура тонкоплівкових композитних матеріалів поблизу порогу перколяції характеризується наявністю як окремих ізольованих наногранул, так і феромагнітних кластерів, що утворилися внаслідок їх об'єднання. За рахунок того, що гранули і кластери характеризуються різними значеннями енергії магнітної анізотропії, а також внаслідок сильної диполь-дипольної взаємодії між ними відбувається збільшення локального розупорядкування магнітних моментів в області слабких полів, що й

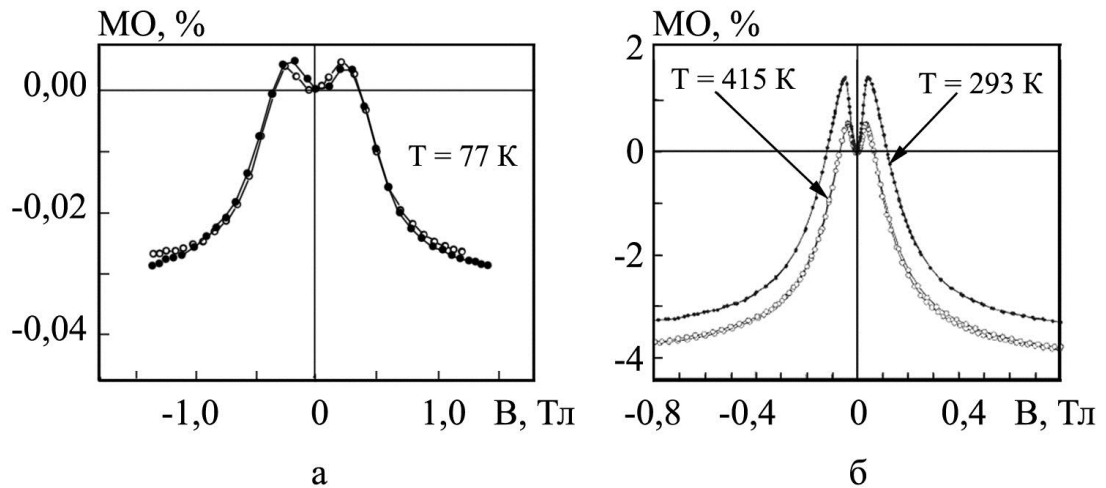


Рисунок 1.8 – Польові залежності магнітоопору композиту на основі Co і  $\text{SiO}_2$  при  $x(\text{Co}) = 43\%$  (а) [56] та на основі Co та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $x(\text{Co}) = 58\%$  (б) [57]

призводить до появи максимумів.

На рисунку 1.9 подані схеми протікання тунельного струму для різних значень індукції зовнішнього магнітного поля за умови сильного, слабого та нульового магнітного поля, що дозволяють зрозуміти механізм виникнення додатного ізотропного магнітоопору у композитах феромагнетик-діелектрик.

У випадку сильного поля магнітні моменти магнітних гранул та кластерів орієнтовані паралельно один одному (кластер А та гранули В, Д на рис. 1.9 а), що створює сприятливі умови для тунелювання носіїв заряду, оскільки згідно з [58] ймовірність тунелювання електронів між двома сусідніми магнітними гранулами буде максимальною при орієнтації магнітних моментів гранул в одному напрямку. Електричний опір такої системи буде мінімальним.

У випадку нульового поля магнітні моменти ізольованих гранул спрямовані вздовж їх вісі легкого намагнічування. При цьому, якщо концентрація магнітної компоненти незначна (значно нижче порогу перколяції), вісі легкого намагнічування гранул композитного матеріалу

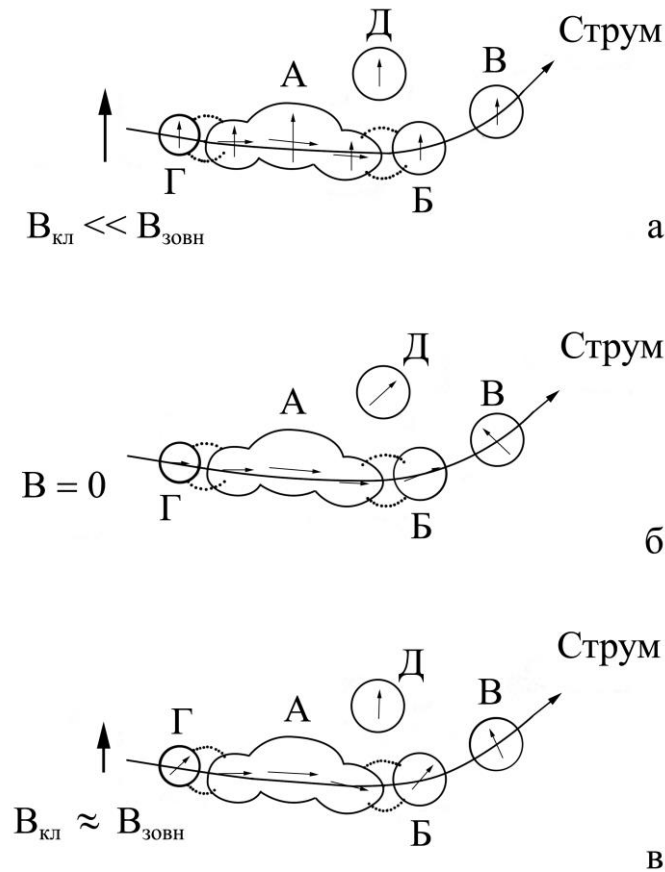


Рисунок 1.9 – Схеми протікання тунельного струму для різних значень індукції зовнішнього магнітного поля за умови сильного (а), нульового (б) та слабого магнітного поля (в).  $B_{\text{зовн}}$  – зовнішнє магнітне поле,  $B_{\text{кл}}$  – поле, що створюється магнітним моментом кластера. Адаптовано з роботи [55]

спрямовані випадковим чином одна відносно одної. Отже, у нульовому полі магнітні моменти гранул виявляються максимально розорієнтованими. Це й спричиняє зростання опору. При збільшенні концентрації магнітної компоненти до величини, близької до порогу перколяції, відбувається зменшення ширини діелектричних каналів, об'єднання гранул та формування магнітних кластерів. Це призводить до появи диполь-дипольної взаємодії, яка впливає на орієнтацію магнітних моментів гранул та кластерів. Внаслідок прояву анізотропії форми магнітний момент кластера буде спрямований вздовж його довшої осі. Оскільки енергія магнітної анізотропії кластера більша за енергію анізотропії окремої гранули, то диполь-дипольна взаємодія

буде впливати на орієнтацію магнітних моментів гранул, що знаходяться поблизу кластера. Таким чином, у зразку виникають області з однаковою спрямованістю направленістю магнітних моментів магнітних кластерів та прилеглих гранул (кластер А та гранула Б на рис. 1.9 б). На відміну від композиту, концентрація магнітної компоненти якого далека від порогу перколяції, опір такого зразка у нульовому полі не буде досягати максимального значення.

При перемагнічуванні зразків у випадку слабкого магнітного поля, магнітні моменти гранул, що знаходяться на деякій відстані від кластера (В), починають орієнтуватися по полю. У той же час орієнтація магнітних моментів гранули (Г, Б), що знаходяться поблизу кластера, визначається мінімумом внутрішньої енергії і неколінійна ні напрямку магнітного моменту кластера, ні напрямку зовнішнього магнітного поля (рис. 9 в). Отже, максимальний ступеню розорієнтації магнітних моментів реалізується у слабких (близьких за величиною до полів, що створюються кластерами у найближчому оточенні) полях. Як наслідок, система характеризується найбільшим значенням опору.

### **1.3 Магніторезистивні властивості композитних матеріалів на основі упорядкованих масивів наночастинок**

Композитних матеріалів на основі упорядкованих масивів наночастинок це новий клас магнітних наноматеріалів, якф мають широкі перспективи практичного застосування. До даного виду композитних матеріалів відносяться суміші магнітних нано частинок (як штучні, так і натуральні) впроваджені до немагнітної матриці (металевої, напівпровідникової чи штучної). Мета вивчення таких нанорозмірних матеріалів пов'язана з вичення особливостями їх фізичних властивостях з урахуванням розмірних ефектів, та перспективами їх науково-технічного анастосування [59]. Досить часто як складові компоненти таких композитних матеріалів використовуються магнітні

наночастинки (Co, Fe чи Ni), які впроваджуються у немагнітні матриці (Cu, BN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>Cu тощо.). Підбираючи розмір магнітних наночастинок, товщину та тип немагнітної матриці можна формувати композитні матеріали з наперед заданими фізичними властивостями [60], [61]. Наприклад, ще у 1992 році експериментально було показано можливість реалізації явища гігантського магнітоопору у магнітно неоднорідному середовищі, що складається з одно-доменних феромагнітних наночастинок [62]. Також проведені дослідження магніторезистивних властивостей композитних матеріалів на основі наночастинок Fe або Co, впроваджених у провідну матрицю Cu показали, залежать у першу чергу від розмірів магнітних наночастинок. Зауважимо, що для даного типу композитних матеріалів, магніторезистивний ефект є ізотропним, тобто його величина не залежить від геометрії вимірювання, а поява додаткового електричного опору зумовлена спінозалежним розсіюванням на феромагнітних частинках. Також важливу роль при реалізації ефекту ГМО в таких структурах відіграє інтерфейсне спінозалежне розсіювання [63], [64], на ефективність якого впливає шорсткість інтерфейсів [65]. Відмітимо, реалізація ГМО ефекту у композитних матеріалах (Co+Cu)/П, (Co+Ag)/П, (Fe+Ag)/П та (Fe+Cu)/П сприяло новому етапу досліджень переносу заряду у магнітних плівках [66]. Дослідження впливу процесу спінозалежного розсіювання на магнітних інтерфейсах на ефективність реалізації ефекту гігантського магнітоопору композитних матеріалів були проведені авторами роботи [67]. В роботі [67] знайшло логічне пояснення питання стосовно збільшення величини опору і магнітоопору композитних матеріалів при зменшенні розмірів магнітних наночастинок.

Заміна металевої матриці на діелектричну розширює галузі застосування магнітних композитних матеріалів у діапазоні високих частот. Так, авторами робіт [68-70] було отримане велике значення магнітної проникності для композитних матеріалів з впровадженими наночастинами Co на частотах до 1 ГГц. Крім того багатофазні нанокompозитні матеріали (наприклад, композитні матеріали на основі суперпарамагнітних наночастинок  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

впроваджені у полімерну провідну матрицю) можуть бути використані з метою ефективного поглинання мікрохвильового випромінювання (у діапазоні частот 8.2-12.4 ГГц) [71].

Заміна провідникової матриці на напівпровідникову (наприклад, пористого Si) у складі композитних магнітних матеріалів дозволить реалізувати матриці інтеграцію елементів спінтроники безпосередньо до структури електронного мікросхему. У роботі [72] автори дослідили як залежить величина коерцитивної сили магнітних композитних матеріалів від форми, форми та характеру пакування наночастинок Co або Ni, враховуючи морфологію поверхні пористого кремнію. Відмітимо також, що композитні матеріали такі як  $(\text{NiFe}_2\text{O}_4+\text{SiO}_2)/\text{P}$ , отримані золь-гель методом, залежно від концентрації магнітної компоненти характеризуються майже лінійним намагніченням НЧ  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [73].

Відмітимо, що, наприклад, для класичної структури типу спін-вентиль [74-77] характерною є наявність суцільного феромагнітного шару, що мають багатодоменну структуру, при цьому окремі домени контактують один з одним. Досягаючи певного критичного значення діаметра утворення магнітних доменів стає енергетично невигідним. Це спричиняє перехід наночастинок у одно доменний стан, при цьому її поведінка буде суттєво залежати від співвідношення  $U_a/k_B T$ , де  $U_a$  - енергія магнітної анізотропії частинки. Якщо величина  $U_a/k_B T$  незначна, то магнітна частинка буде поводити себе як парамагнітний атом (проявляється явище псуперпарамагнетизму). Якщо  $U_a/k_B T \gg 1$ , то магнітний момент наночастинок буде коливатися між напрямками, що відповідають мінімумам вільної енергії [62]. Перемагнічення у даному випадку буде відбуватися шляхом когерентного обертання спінів. Особливістю ж композитних матеріалів, що складаються із одно доменних магнітних наночастинок, є те що розміри їх феромагнітних доменів залишаються незмінними. У наслідок цього зовнішнє магнітне поле буде лише обертати магнітні вісі частинок. Обертання ж до повного вирівнювання всіх магнітних осей буде поступово зменшувати опір [78]. Форма петлі магнітного

гістерезису магнітних композитних матеріалів буде описувати процес обертання магнітних осей. Величина критичного діаметру магнітних наночастинок  $D_{cr}$  може бути від 10 до 800 нм, та найбільш характерне його значення становить менше 100 нм. Для прикладу, у таблиці 1.1 наведено дані про величину критичного діаметру магнітних наночастинок, що мають одно доменну структуру, для феритів шпінелі  $Fe_3O_4$  та  $CoFe_2O_4$  за кімнатної температури. Зовнішній вигляд кривої намагнічування наночастинок від їх діаметру представлений на рисунку 1.10.

Таблиця 1.1 – Літературні дані величини критичного діаметру наночастинок феритів шпінелі  $Fe_3O_4$ , що відповідає переходу від суперпарамагнітного у однодомений стан, вісь легкого намагнічення, температура Кюрі ( $\theta_k$ )

Ферит	$D_{cr}$ , нм	Вісь легкого намагнічення	$\theta_k$ , К
$Fe_3O_4$	128 [79]	111 [80]	858 [81]
$CoFe_2O_4$	70 [83]	100 [82]	793 [84]

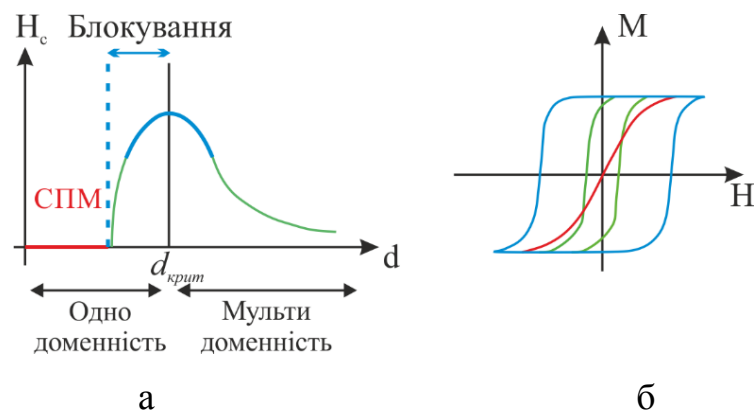


Рисунок 1.10 – Узагальнена залежність величини коерцитивної сили  $H_c$  (а) та зовнішнього вигляду кривої намагнічування (б) наночастинок від їх діаметру.

Адаптовано із роботи [85]



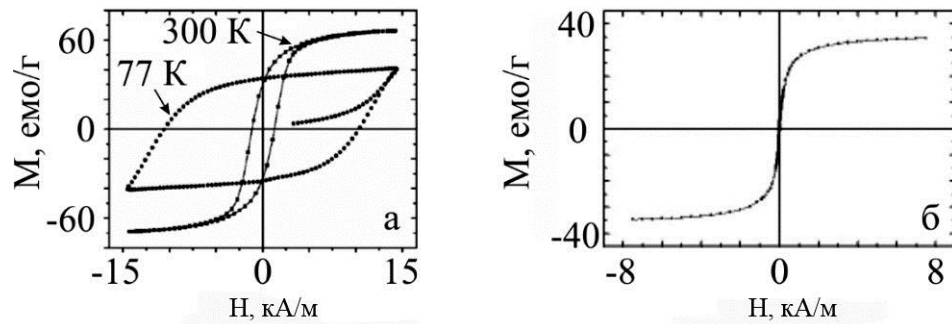


Рисунок 1.11 – Залежність намагніченості від величини прикладеного зовнішнього магнітного поля масивів наночастинок  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $\bar{d} = 24$  нм [88]) (а) та  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ( $\bar{d} = 12$  нм) (б). Адаптовано із роботи [88]

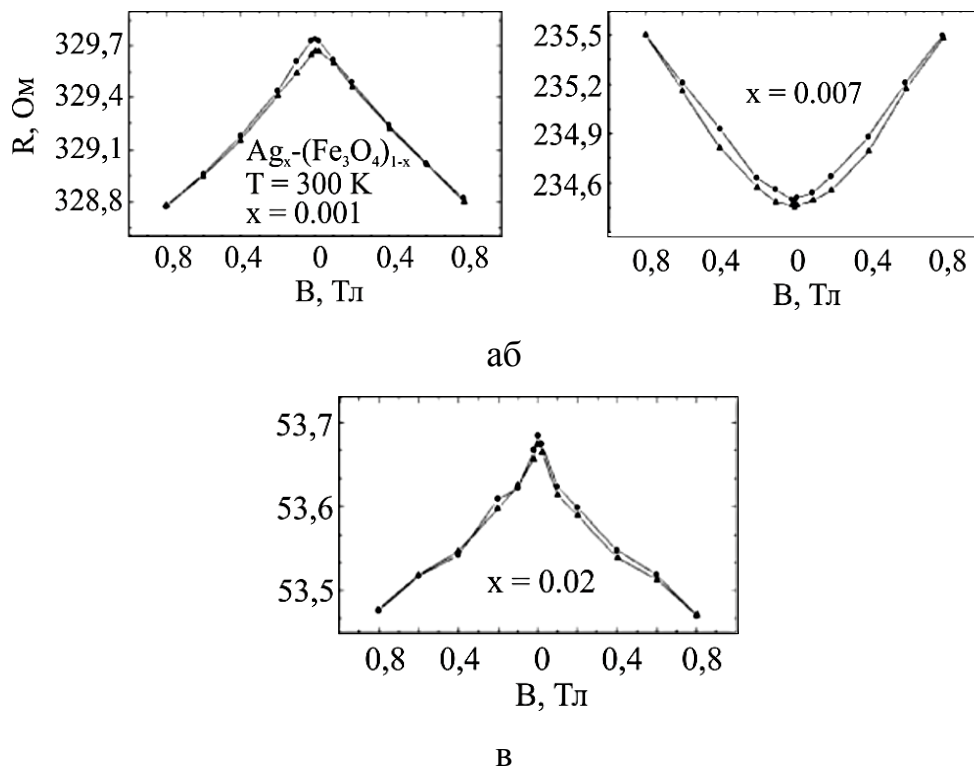


Рисунок 1.12– Польові залежності магнітоопору для наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  впроваджених у матрицю Ag, вимірянів за кімнатної температури при  $c_{\text{Ag}}$ : 0,001 (а); 0,007 (б) та 0,02 (в). Адаптовано з роботи [89]

У випадку рівномірного намагніченні магнітні моменти кожної ж магнітних наночастинок будуть орієнтовані за напрямом вісі легкого намагнічування, що, як правило, відповідає одному з кристалографічних напрямів та визначається магнітокристалічною суперпарамагнітних частинок.

Дослідження магнітних властивостей наночастинок  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , проведені у роботі [88] показали, що наночастинки  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  характеризуються високим значенням величини коерцитивної сили та низьким значенням величини намагніченості насичення за температури вимірювання 77 К внаслідок зростання магнітної анізотропії, що стримує упорядкування моментів у зовнішньому магнітному полі (рис. 1.11 а).

Роботи [89] присвяченна дослідженню магніторезистивних властивостей композитних матеріалів на основі магнітних наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  впроваджених у провідну матрицю Ag. Було показано, що у даного композитного матеріалу спостерігається ефект аномального позитивного МО (рис. 1.12). У даному випадку, магнітні властивості матеріалу визначаються його анізотропією, яка виникає внаслідок спіно-орбітального зв'язку, а вісь легкого намагнічення не залежить від форми та обумовлена структурою матеріалу. Напрям осі легкого намагнічування для феритів шпінелі  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  за кімнатної температури наведені у таблиці 1.1. Відмітимо, що у феритах шпінелі розподіл катіонів між октаедричними та тетраедричними сторонами може впливати на величину намагніченості насичення, обмінну взаємодію та температуру ферромагнітного упорядкування [86]. Температуру Кюрі для цих матеріалів також наведено у таблиці 1.1.

Дослідження синтезованих гідротермальним методом наночастинок  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  були проведені авторами роботи [87]. На рисунку 1.12 наведені типові криві намагнічення, які характерні для магнітом'яких феромагнітних матеріалів, з коерцитивністю  $H_c = 0,60$  та  $0,64$  Ое. Впровадження наночастинок  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  у провідну матрицю Cu, Au чи Ag, дозволяє сформувати композиційні матеріали, у яких магніторезистивні властивості будуть визначатися процесами спіно-обмінної взаємодії на феромагнітно/парамагнітних інтерфейсах як це було показано у роботі [90] на прикладі композиційних матеріалів на основі наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , впроваджених у провідну матрицю Cu.

## 2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТОРЕЗИСТИВНИХ, МАГНІТНИХ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ З ВПРОВАДЖЕНИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ

### 2.1 Методика дослідження магніторезистивних та магнітних властивостей композитних матеріалів

При дослідженні магніторезистивних та магнітних властивостей композитних матеріалів як підкладки були використані полікристалічні ситалові пластини з геометричними розмірами  $10 \times 10$  мм та пластини монокристалічного кремнію.

З метою визначення впливу температури на магніторезистивні та магнітні властивостей, всі зразки проходили термообробку за схемою «нагрівання  $\rightarrow$  витримка при заданій температурі протягом 20 хв.  $\rightarrow$  охолодження до кімнатної температури». Процес термообробки здійснювався шляхом запису терморезистивних характеристик при використанні мідного столику із площею рівномірного прогріву  $20 \text{ см}^2$ . Це дозволяло розміщувати на його поверхні одночасно до 20 зразків та проводити їх термообробку за ідентичних умов. Рівномірний прогрів столику та зразків забезпечувався використанням екранів та мінімальним контактом даної конструкції зі стінками вакуумної камери. Контакт термопари при цьому фіксувався безпосередньо на ситаловій пластині такого ж розміру, як і ті, на які було сконденсовано досліджувані плівкові системи.

Дослідження магніторезистивних властивостей свіжесконденсованих композитних матеріалів проводилися за кімнатної температури  $T \cong 300 \text{ К}$  з використанням чотириточкової схеми вимірювання електричного опору у змінному магнітному полі. Магнітне поле забезпечувалося електромагнітами, а максимальна величина магнітної індукції  $B$  складала  $500 \text{ мТл}$ . Досліджуваний зразок закріплювався на підкладкотримачі, який розташовувався між сердечниками магніту та мав можливість обертатися, змінюючи кут між площиною зразка та напрямком ліній магнітної індукції

(рис. 2.1). Це на ряду з взаємоперпендикулярним розташуванням контактів, через які подавався струм та вимірювалась напруга, дало можливість проводити вимірювання в трьох геометріях (перпендикулярній, поздовжній та поперечній).

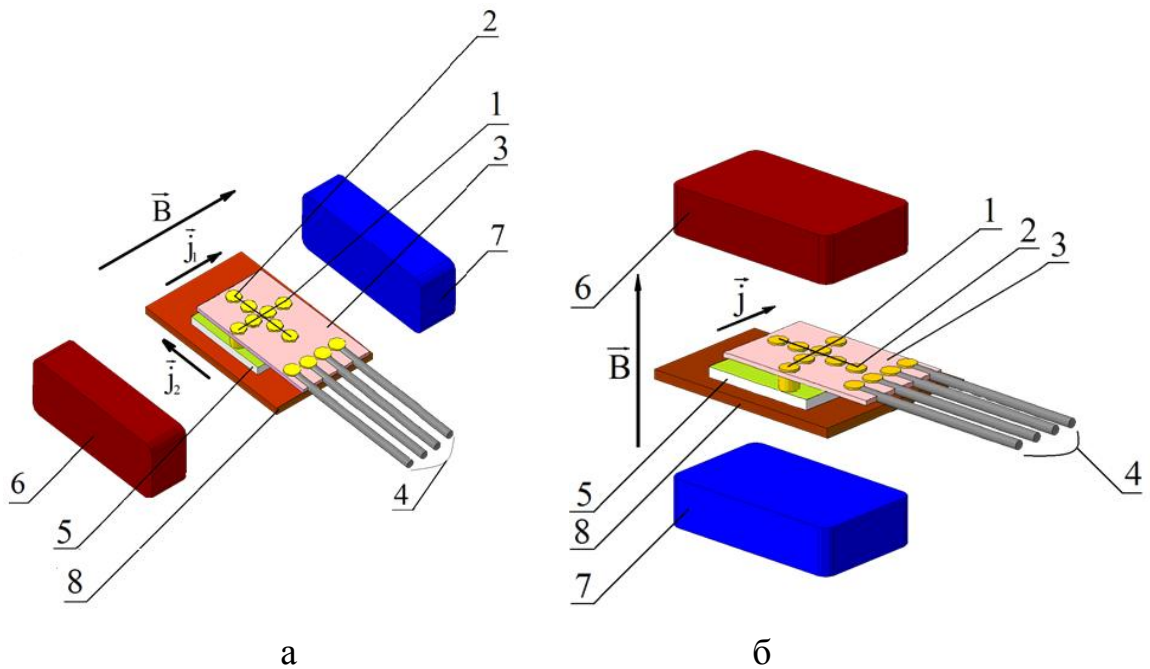


Рисунок 2.1 - Схематичне підключення контактів та розташування зразка відносно полюсів магніту при вимірюванні магнітоопору у поздовжній і поперечній (а) та перпендикулярній (б) геометріях вимірювання: 1, 2 – притискні контакти; 3 – підкладка з притискними контактами; 4 – виводи для підключення омметра; 5 – досліджуваний зразок; 6, 7 – електромагніти; 8 – підкладка-тримач

Вимірювання проводилися в автоматизованому режимі для чого була розроблена відповідна програмна та апаратна частина. Автоматизований комплекс складається з електромагніту, уніполярного блока живлення електромагніту Philips PM 2811, мультиметра для вимірювання опору Keithley 2000 Digital, 12-ти бітного АЦП-ЦАП NI USB 6008, системи реле для зміни полярності магнітного поля та модуля повороту зразка. Більш детально принцип проведення вимірювань описано у роботі [105].

Для розрахунку величини магнітоопору використовувалися співвідношення (2.1) для зразків, у яких спостерігався ефект ГМО, та співвідношення (2.2) для зразків, в яких спостерігалася гістерезисна польова магніторезистивна залежність.

$$MO = \frac{\Delta R}{R_S} = \frac{R(B) - R(B_S)}{R(B_S)}, \quad (2.1)$$

$$MO = \frac{\Delta R}{R(B_{max})} = \frac{R(B_{max}) - R(B)}{R(B_{max})}, \quad (2.2)$$

де  $R(B)$  – опір плівки при заданому полі;

$R(B_S)$  – опір плівки при полі насичення  $B_S$ ;

$R(B_{max})$  – опір плівки при максимальному полі  $B_{max}$ .

Типова польова залежність магнітоопору представлена на рисунку 2.2.

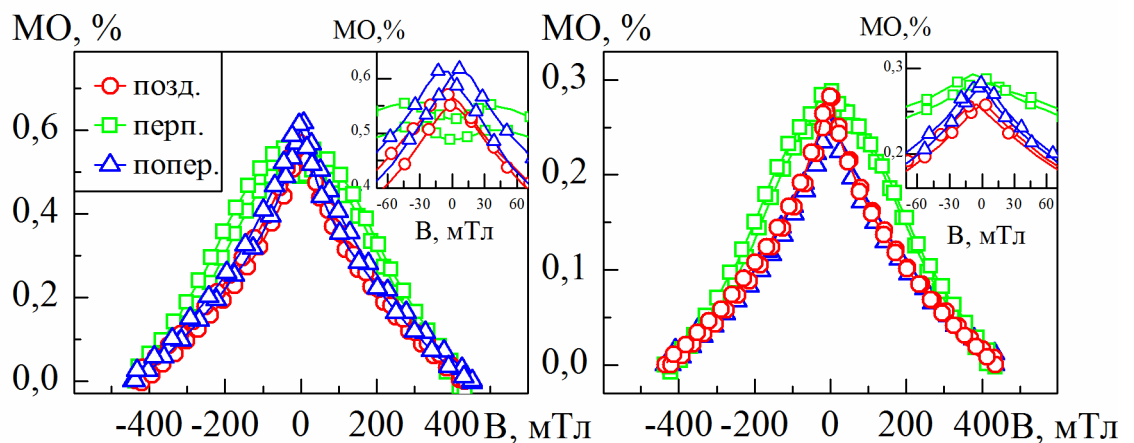
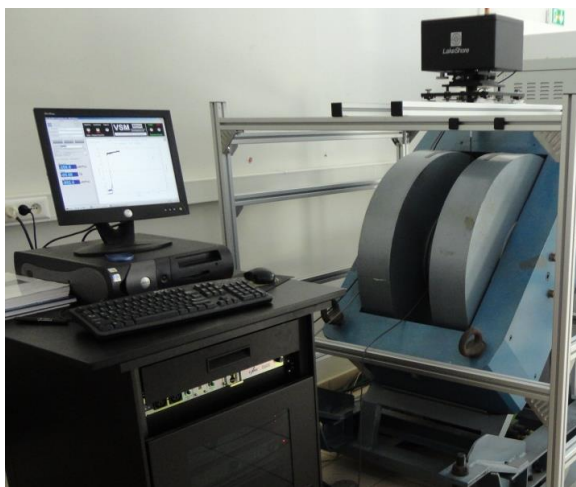


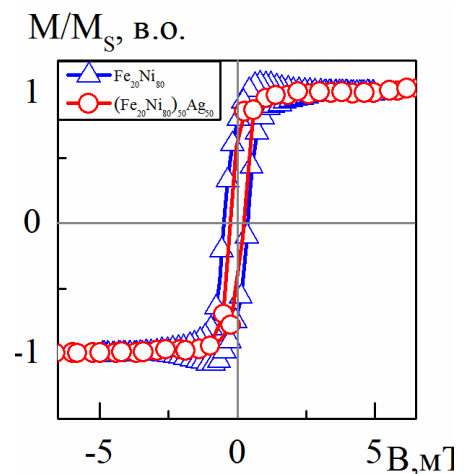
Рисунок 2.2 – Польові залежності МО при поздовжній, поперечній та перпендикулярній геометріях вимірювання після конденсації (а) та відпалювання до 500 (б), для плівкової системи на основі Ru і Ag при  $c_{Ag} = 63$  ат.% загальною товщиною 20 нм

Для дослідження магнітних характеристик за об'ємом досліджуваних зразків був використаний вібраційний магнітометр, зовнішній вигляд якого представлено на рисунку 2.3а.

У роботі був використаний вібраційний магнітометр VSM-7312 американської фірми Lake Shore Cryotronics, Inc., який дає можливість експериментально досліджувати магнітний момент і його кутові залежності в широкому діапазоні полів та температур для всіх типів матеріалів (діа-, пара-, феро-, антиферо- та феримагнетики, магніто-оптичні і анізотропні матеріали, порошки, плівки, монокристали, рідини тощо) за допомогою комп'ютерно-автоматизованого комплексу. Приклад петель магнітного гістерезису представлено на рисунку 2.3б. На основі цих залежностей визначалися коерцитивна сила ( $B_c$ ), намагніченість насичення ( $M_s$ ) та залишкова намагніченість ( $M_r$ ).



а



б

Рисунок 2.3 – Зовнішній вигляд вібраційного магнітометра VSM-7312 (а) та приклад залежності нормованої намагніченості від прикладеного магнітного поля для плівки сплаву  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ , та плівкової системи на основі  $\text{Fe}$  і  $\text{Ag}$  при  $c_{\text{Ag}} = 50$  ат. % загальною товщиною 37 нм після конденсації

### 2.3 Методика дослідження електрофізичних властивостей композитних матеріалів

З метою подальшого аналізу температурної залежності термічного коефіцієнту опору (ТКО) отриманих зразків проводилося дослідження температурної залежності питомого опору в умовах високого вакууму (при тиску газів залишкової атмосфери  $p \cong 10^{-4}$  Па). 3D-модель системи, яка використовувалась при дослідженні температурних залежностей питомого опору, наведена на рисунку 2.4.

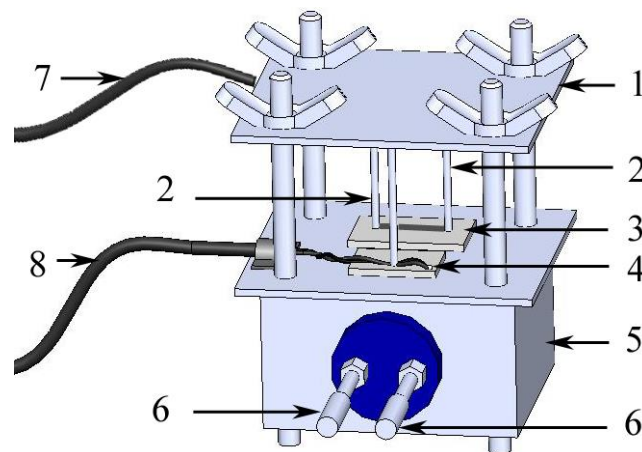


Рисунок 2.4 – Схематичне зображення системи нагрівач-зразок-електричні контакти: 1 – тримач електричних контактів; 2 – електричні контакти телескопічного типу; 3 – підкладка з нанесеним на неї плівковим зразком; 4 – термопара; 5 – корпус нагрівача; 6 – контакти нагрівача; 7 – дроти для вимірювання опору; 8 – дроти для вимірювання температури

Нагрівальний елемент, який використовувався, представляв собою вольфрамову спіраль з дроту товщиною 0,3 мм або галогенну лампу потужністю 100 Вт, що розміщала у корпусі з додатковим екрануванням.

Вимірювання електрофізичних характеристик отриманих зразків проводилося безпосередньо, без використання контактних майданчиків. Геометричні розміри плівок для дослідження температурної залежності

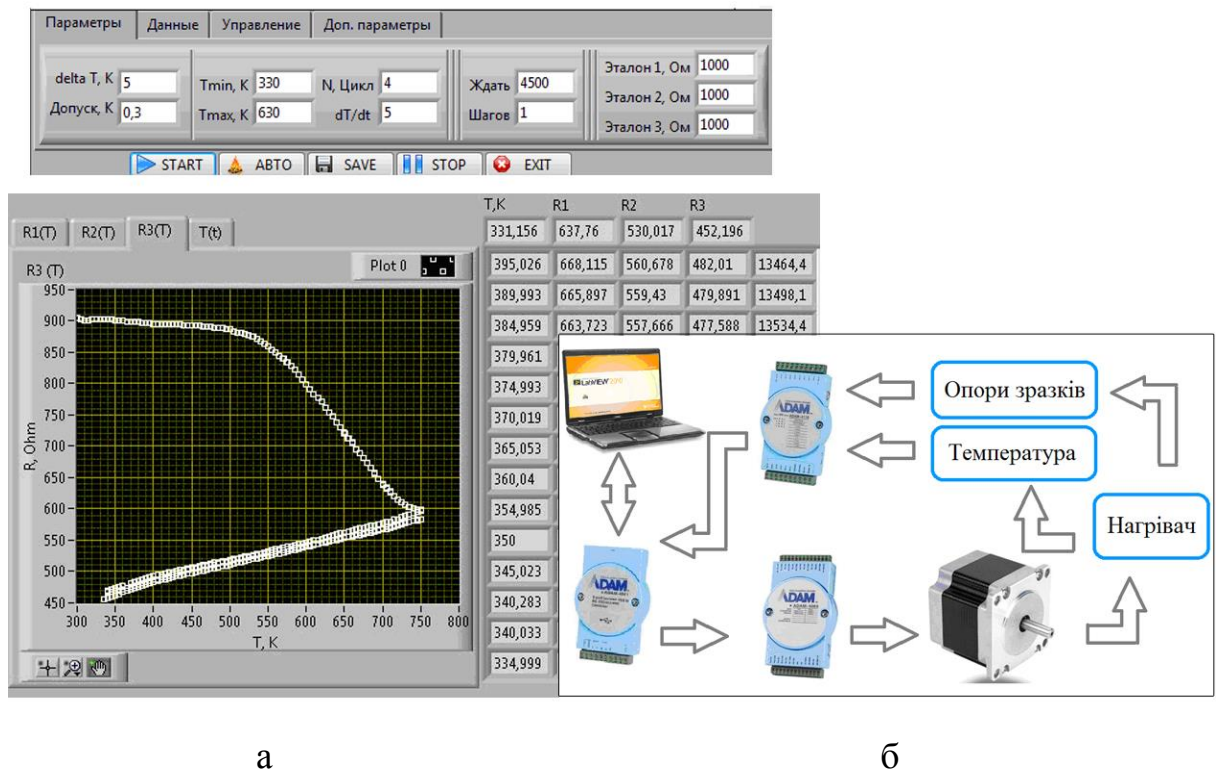


Рисунок 2.5 – Головне вікно програми для автоматичного контролю процесу термообробки зразків (а) та блок-схема системи для термообробки матеріалів за схемою «нагрівання↔охолодження» у автоматизованому режимі (б)

електричного опору становили  $1 \times 10$  мм і задавалися за допомогою маски виготовленої з високою точністю із нержавіючої сталі.

Термообробка плівкових матеріалів проводилася за схемою «нагрівання↔охолодження» у автоматизованому режимі. Запис та обробку експериментальних даних здійснювалося за допомогою спеціально розробленого програмно-апаратного комплексу структурна схема якого представлена на рисунку 2.5 а.

Вимірювання електричного опору проводилось за чотирьохточковою схемою з використанням 8 каналних 16 бітних сигма-дельта АЦП ADAM-4018 і ADAM-4118.



### 3 МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ

#### 3.1 Магніторезистивні та магнітні властивості композитних матеріалів типу ферромагнітний метал-немагнітний метал

Пермалоевий сплав  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  (Ру) віноситься до добре магнітом'яких ферромагнітних матеріалів, магнітні властивості яких є добре вивченими. Низьке значення коерцитивної сили, велика намагніченість насичення та висока магнітна сприйнятливність – це магнітні параметри, завдяки яким пермалоевий сплав  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  широко використовується при реалізації різних технологій магнітного запису, а також як чутливий елемент сенсорів магнітного поля [90-92]. Галузі практичного застосування пермалоевого сплаву  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  можуть бути суттєво розширені шляхом додавання до його складу третього компоненту. Наприклад, формування на його основі композиційного матеріалу з додавання атомів Тб дозволяє збільшити динамічне загасання намагніченості плівок  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  [93]. Додаванням атомів Аg до складу ферромагнітного сплаву  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  дозволяє сформувати композиційний матеріал, у якому проявляється явище гігантського магнітоопору. У даному випадку походження ГМО ефекту пов'язано з процесами спін-залежного розсіювання на межі подулу ферромагнітна наночастинка/немагнітна матриця. При цьому існує тісний взаємозв'язок між концентрацією магнітної компоненти, її розподілом в об'ємі немагнітної матриці та величиною ефекту ГМО [94].

У більшість експериментальних робіт, присвячених дослідженню композиційних матеріалів на основі Ру та Аg, вивчалися системи загальною товщиною більше ніж 100 нм [38, 41, 95]. Однак, сучасний розвиток електроніки характеризується переходом до нанорозмірного рівня при виготовленні компонентів електронних пристроїв. Як наслідок це стимулює дослідження тонко плівкових матеріалів, загальна товщина яких не перевищує 100 нм. Також, однією з проблем, яка вирішується й сьогодні при

формуванні функціональних елементів, залишається проблема пошуку матеріалів з високою температурною стабільністю магнітних параметрів. Композиційні матеріали, сформовані на основі Ru та Ag характеризуються лінійною зміною величини питомого опору у зовнішньому магнітному полі, малим значенням термічного коефіцієнту опору та задовільною температурною стабільністю.

Як показала аналіз літературних джерел [20, 96, 97], композиційні матеріали на основі пермалоєвих сплавів  $Ni_xFe_{1-x}$  та благородних металів можуть проявляти як ізотропний, так і анізотропний магніторезистивні ефекти, величина яких залежить від умов формування, методу формування, товщини, композиційного складу, температур термообробки та вимірювання.

Згідно наших досліджень магніторезистивні властивості композиційних матеріалів, сформовані на основі пермалою  $Ni_{80}Fe_{20}$  шляхом додавання атомів Ag з концентрацією від 20 до 82 ат.%, залежать від концентрації немагнітної компоненти. Приклад польових залежностей магнітоопору для поздовжньої та поперечної геометрії вимірювання, виміряні за кімнатної температури, для композиційних матеріалів (Ru+Ag)/П після конденсації та різного композиційного складу представлені на рисунку 3.1. У випадку незначних концентрацій  $c_{Ag}$ , як і очікувалося, проявляється анізотропний магніторезистивний ефект, який залежить від взаємної орієнтації векторів намагніченості та густини у зразку [98], та є однією з особливостей феромагнітного сплаву  $Ni_{80}Fe_{20}$  [99-101]. З рисунка 3.1а видно, що додавання атомів Ag незначної концентрації спричиняє формування польових залежностей МО з гістерезисом та без насичення. При збільшенні концентрації атомів Ag до 32 ат.%, форма польових залежностей магнітоопору змінюється, але пряма та зворотня ділянки все ще не перекриваються. Тим не менш, кількість ізольованих магнітних наночастинок зростає, що спричиняє зростання ефективності спін-залежного розсіювання, і, як наслідок, зростання амплітуди МО. Подальше збільшення концентрації немагнітної компоненти  $c_{Ag}$  до 60 ат.% дозволяє отримати

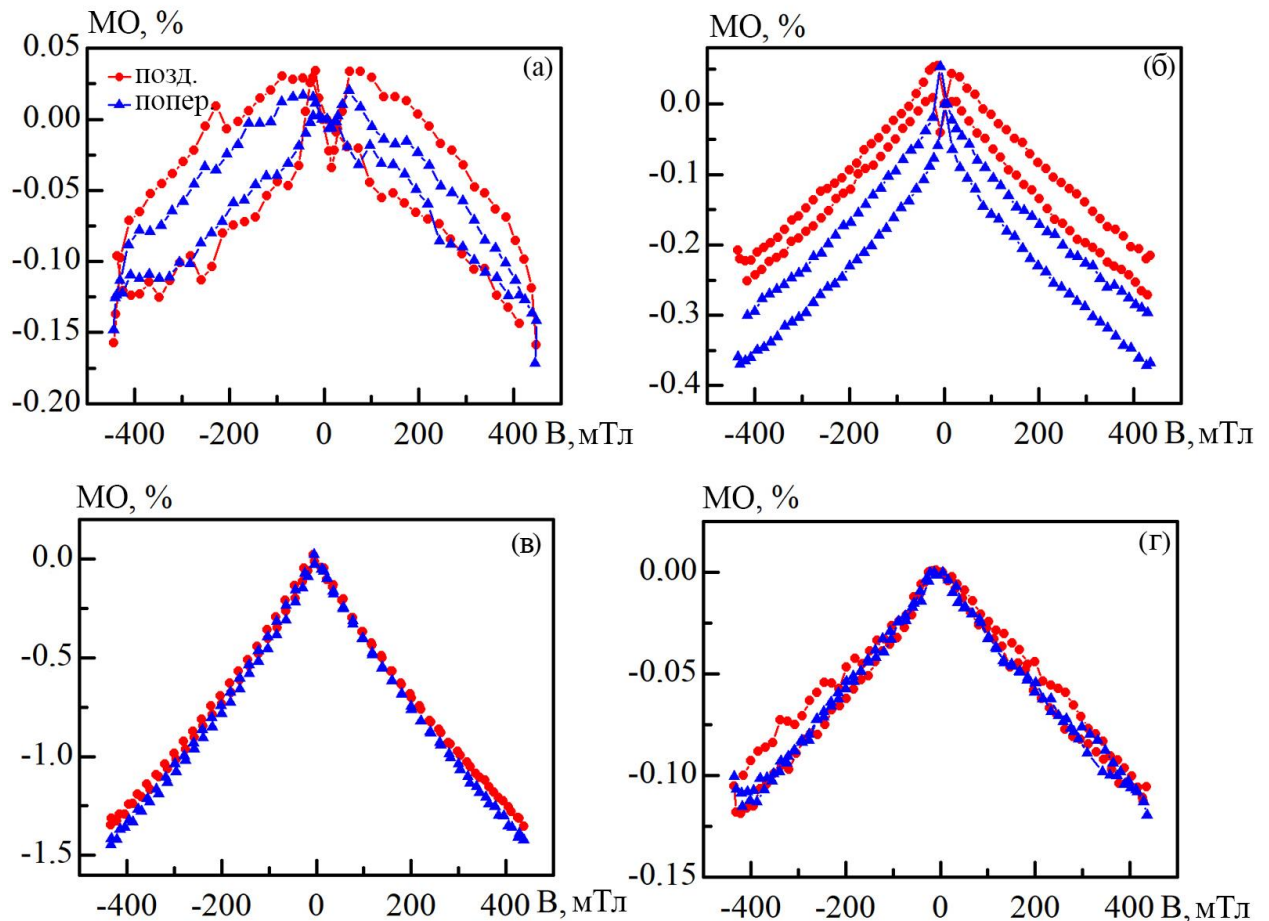


Рисунок 3.1 – Польові залежності магнітоопору, виміряні у поздовжній та поперечній геометріях вимірювання для композиційних матеріалів (Cu+Ag)/П за  $c_{Ag} = 20$  (а), 32 (б), 60 (в) та 78 ат.% (г) товщиною  $d = 55$  нм

польові залежності МО у поздовжній та поперечній геометрії, які фактично співпадають, без гістерезису, та з фактично лінійною залежністю величини МО при збільшенні індукції зовнішнього магнітного поля до 500 мТ. У даному випадку, зростання кількості ізолюваних магнітних наночастинок призводить до зміни ширини провідних каналів між ними до величини, за якої ймовірність розсіювання електронів на немагнітних зернах зменшується, а ефективність процесу розсіювання електронів на магнітних інтерфейсах та в об'ємі магнітних наночастинок зростає та стає переважаючою. Отже, має місце ізотропний характер магнітоопору у площині плівки. Для свіжосконденсованих композитних матеріалів (Cu+Ag)/П за  $c_{Ag} = 78$  ат.%, гістерезис польових залежностей магнітоопору не

спостерігається, однак амплітуда магнітоопору падає і стає меншою за 0,1 %. Відмітимо, що насичення магнітоопору не спостерігається у полях до 500 мТ для всіх досліджуваних композиційних матеріалів (Pу+Ag)/П. Така поведінка підтверджує той факт, що кристалічна структура досліджуваних композиційних матеріалів складається з ізольованих феромагнітних наночастинок, що сприяє появі магніторезистивного ефекту у відносно високих магнітних полях за кімнатної температури.

Концентраційна залежність величини магнітоопору, вимірної у поздовжній та поперечній геометріях за кімнатної температури наведена на рисунку 3.2. Було встановлено, що амплітуда МО, виміряного у поздовжній та поперечній геометрії, несуттєво зростає при збільшенні концентрації немагнітної компоненти у діапазоні від 20 до 52 ат.%, після чого різко збільшується та стає максимуму у 1.45% за  $c_{Ag} = 60$  ат.%. При подальшому збільшенні концентрації немагнітної компоненти призводить до монотонного зменшення амплітуди МО, вимірної як поздовжній, так і поперечній геометріях. Дані отримані у даній роботі, близьки до результатів наведених у літературі для композиційних матеріалів (Pу+Ag)/П, сформованих методом одночасної конденсації компонент у вакуумі [14, 100].

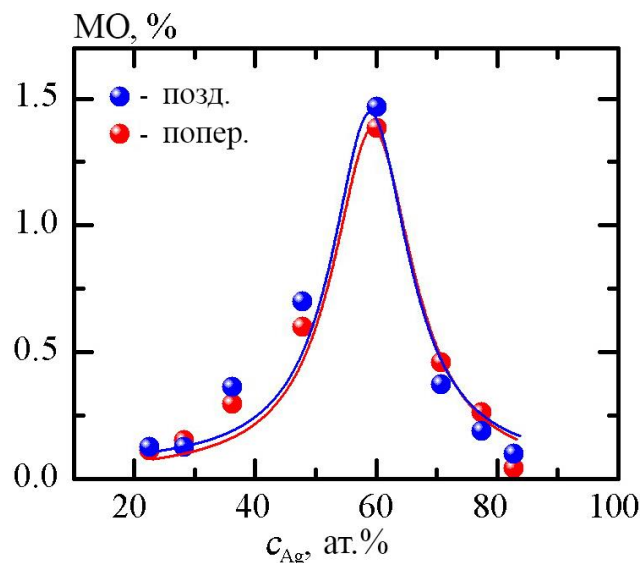


Рисунок 3.2 – Концентраційна залежність амплітуди магніторезистивного ефекту, виміряного у поздовжній та поперечній геометрії, для свіжо сконденсованих композиційних матеріалів (Pу+Ag)/П товщиною 55 нм

Риснок 3.3 представляє польові залежності для поздовжнього та поперечного магнітоопору для термооброблених за температури 400, 500, 600 та 700 К композитних матеріалів (Pу+Ag)/П. Відмітимо, що на рисунку 3.3 представлені дані для системи за  $c_{Ag} = 60$  ат.%, у зв'язку з тим, що максимальне значення МО було отримана за даної концентрації. Отже, як можна бачити з рисунку 3.3, у процесі термообробки з польовими залежностями магнітоопору композитних матеріалів (Pу+Ag)/П відбуваються наступні зміни. По-перше, ізотропний характер залежностей МО(B) після відпалювання за темепратер 400 та 500 К зберігається, а амплітуда ефекту зростає до 1,55 та 1,82 %, відповідно. Оскільки в системі зберігається

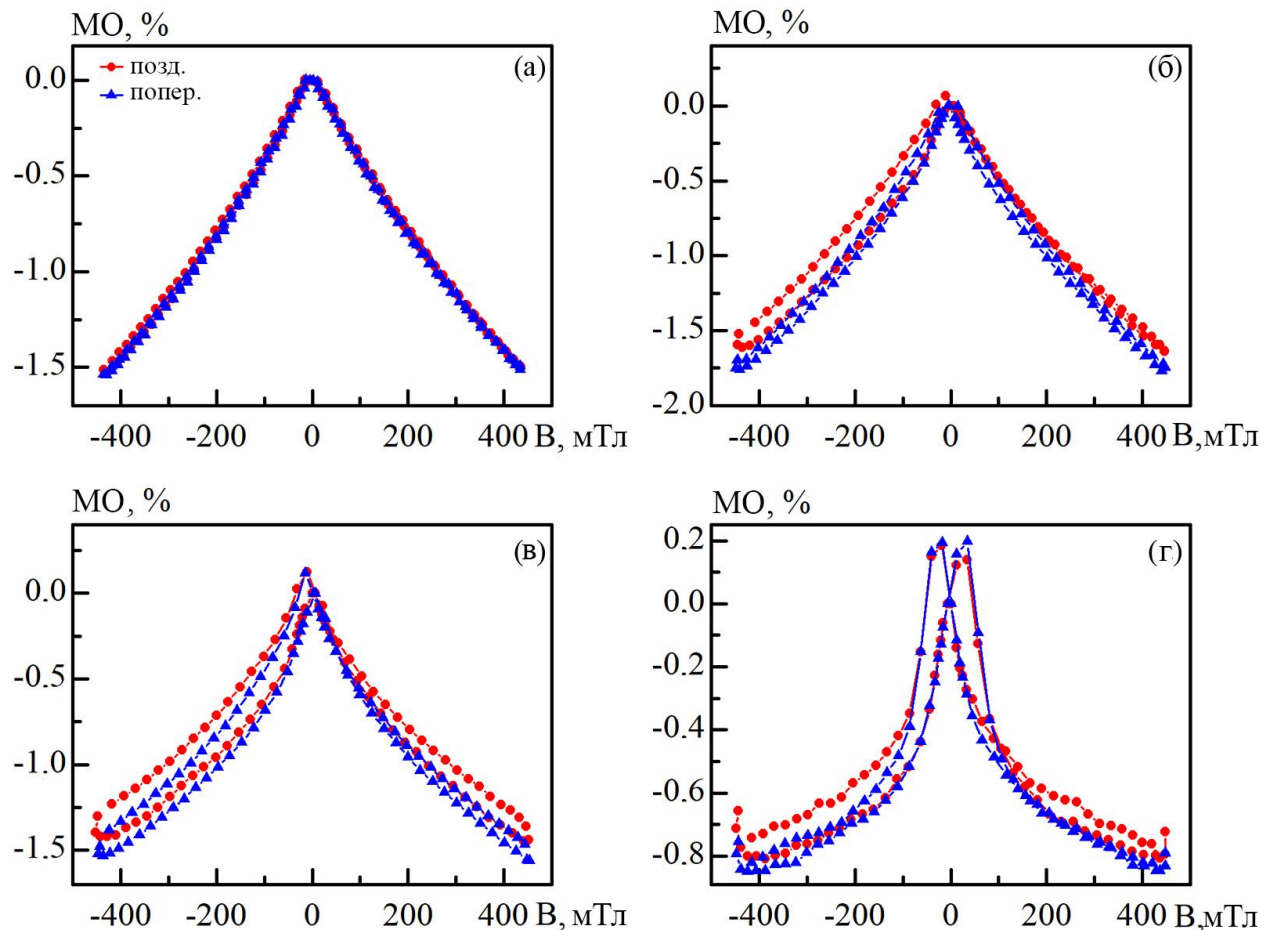


Рисунок 3.3 – Польові залежності магнітоопору, виміряні у поздовжній та поперечній геметріях вимірювання для композиційних матеріалів (Pу+Ag)/П після термообробки за температур 400 (а), 500 (б), 600 (в) та 700 К (г) за  $c_{Ag} = 60$  ат.% та  $d = 55$  нм

двофазний стан ГЦК-Ag + ГЦК-Ni<sub>3</sub>Fe, то, однією з причин зростання амплітуди МО є зростання розміру магнітних зерен та формування магнітних областей з феромагнітним упорядкуванням [101]. Це призводить до збільшення ймовірності спін-залежного розсіювання та, як результат, до зростання величини магнітоопору. По-друге, збільшення температури обробки до 600 К, хоч не призводить до змін у формі польових залежності МО (вони залишаються ізотропними), але спричиняє поступове падіння амплітуди магніторезистивного ефекту. Така поведінка пов'язана зі зміною кристалічної структури зразків, послабленням ролі спін-залежного розсіювання та посиленням ефективності електрон-фононного розсіювання. Зростання ймовірності електрон-фононного розсіювання перешкоджає проходженню електронів від одного феромагнітного зерна до іншого [102]. По-третє, подальше збільшення температури відпалювання до 700 К призводить до змін у формі залежності  $MO(B)$  та появи коерцитивності та насичення (рис. 3.3г). Це вказує на те, що магнітний стан феромагнітних зерен змінився і відбулося формування багато доменної структури.

Узагальнююча температурна залежність поздовжнього та поперечного магнітоопору для інтервалу температур  $T_b = 300-900$  К представлена на рисунку 3.4. Згідно з рисунком 3.4, суттєве падіння величини МО відбувається у процесі високомпературного відпалювання до 900 К. Однак, при цьому магніторезистивний ефект повністю не зникає. Інтенсивні процеси взаємної дифузії атомів стимулюють коалесценцію феромагнітних зерен та збільшення областей, що мають багато доменну структуру, по всьому об'єму зразка. Отже, після високотемпературного відпалювання стає подібним до того, що має місце у масивних магнітних структурах.

Для кращого розуміння поведінки магнітоопору у процесі термообробки, необхідно проаналізувати температурну залежність величини питомого опору  $\rho$  та  $\Delta R_{\max} = R(B_0) - R(B_{\max})$  (рис. 3.5). Для побудови температурної залежності питомого опору, були використані дані величини  $\rho$ , виміряні після відпалювання зразка до за даної температури та відповідного

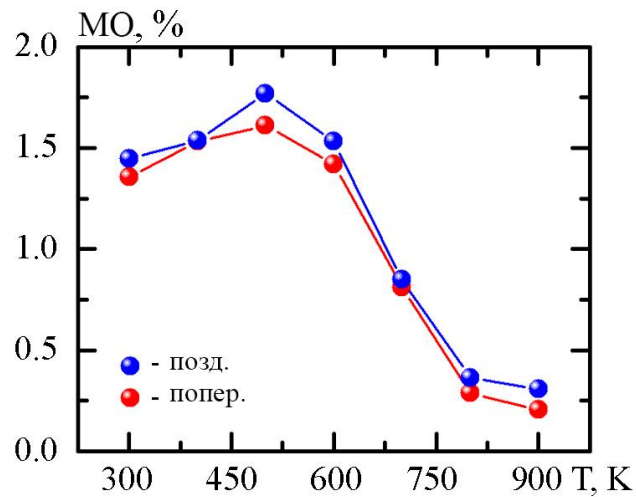


Рисунок 3.4 – Температурні залежності величини магнітоопору, виміряні у поздовжній та поперечній геометрії для композитних матеріалів (Pu+Ag)/PI за  $c_{Ag} = 60$  ат.% та  $d = 55$  нм

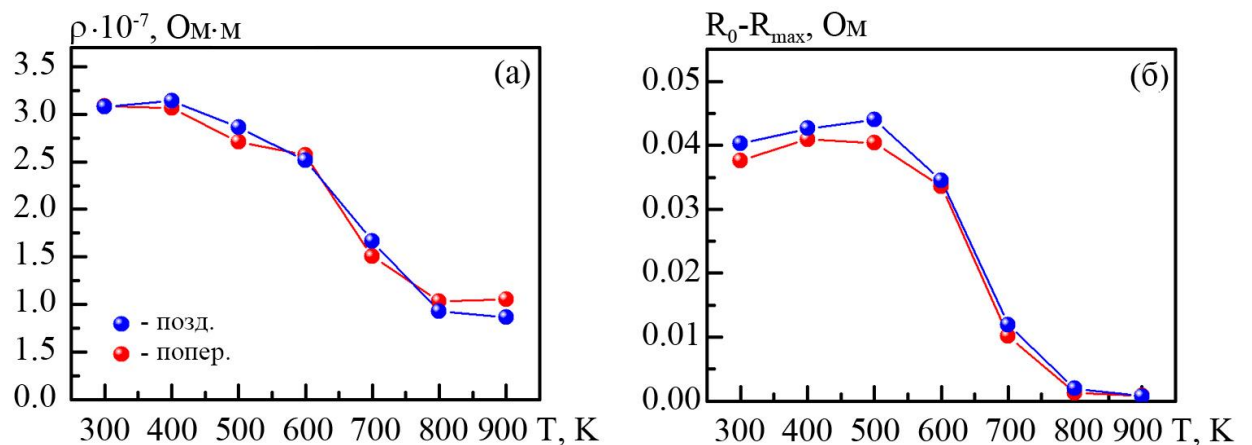


Рисунок 3.5 – Температурні залежності питомого опору (а) та величини  $\Delta R_{max}$  для композитних матеріалів (Pu+Ag)/PI за  $c_{Ag} = 60$  ат.% та  $d = 55$  нм

охлаждения. Перш за все слід відмітити, що питомий опір зразка за  $c_{Ag} = 60$  ат.%, коли магнітне поле прикладено поздовжньо і поперечно до напрямку протікання струму і площині зразка зменшується з  $3 \cdot 10^{-7}$  Ом·м до  $1 \cdot 10^{-7}$  Ом·м у температурному інтервалі 300-900 К (рис. 3.5а). Головна причина такого зменшення пов'язана з процесами заліковування дефектів та рекристалізаційними процесами. У той же час, низькотемпературне відпалювання за 500 К призводить до збільшення величини  $\Delta R_{max}$  у 1,1 рази

(рис. 3.5б). Дане зростання  $\Delta R_{\max}$  після відпалювання зразків до 500 К пов'язано з змінами умов спін-залежного розсіювання електронів. Внаслідок змін величин  $\rho$  та  $\Delta R_{\max}$  у процесі відпалювання до 500 К, було отримано, що поздовжній і поперечний магнітоопори зростають у 1,2 рази. У процесі високотемпературного відпалювання спостерігається зменшення як величини  $\rho$ , так і величини  $\Delta R_{\max}$ , що й спричиняє падіння амплітуди МО.

Для більш детального визначення магнітних характеристик композитних матеріалів (Pу+Ag)/П за  $c_{\text{Ag}} = 60$  ат.%, додаткові дослідження з використання вібраційного магнітометра VSM Lake Shore Model були проведені. На рисунку 3.6 показана еволюція залежності нормованої намагніченості від прикладеного магнітного поля для композитних матеріалів (Pу+Ag)/П за  $c_{\text{Ag}} = 60$  ат.% у процесі термообробки за температур 500, 700 та 900 К. Всі вимірювання проводилися за кімнатної температури. Тонкоплівкові зразки проявляють незначну гістерезисгу поведінку. Спостерігається збільшення величини нормованої намагніченості при збільшенні індукції прикладеного магнітного поля та наявність нахилу га польових залежностях  $M/M_s$ , що

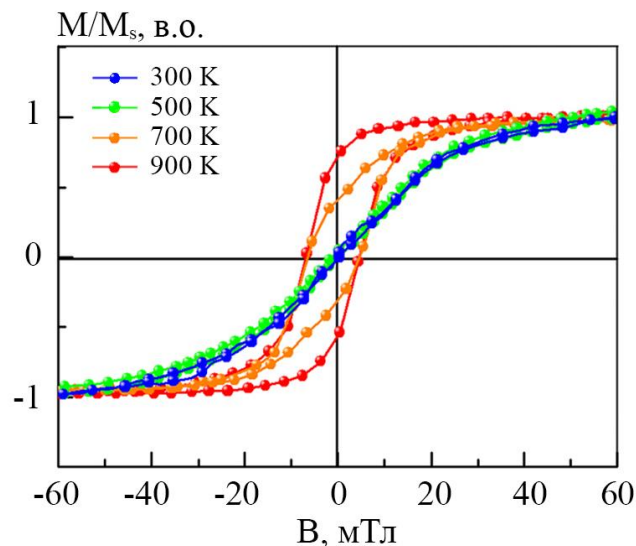


Рисунок 3.6 – Польові залежності нормованої намагніченості виміряні у геометрії “in-plane” для свідосконденсованих (300 К) та термооброблених за температури 400, 500, 600 та 700 К композитних матеріалів (Pу+Ag)/П за

$$c_{\text{Ag}} = 60 \text{ ат.}\% \text{ та } d = 55 \text{ нм}$$



свідчить про не повне перемагнічування в свіжо сконденсованих зразках saturated at room temperature. Зразок проявляє схожу поведінку намагнічування і після відпалювання за температури 500 К, що корелює з результатами дослідження магніторезистивних властивостей. Збільшення температури обробки до 700 К супроводжується форми петлі магнітного гістерезису, при цьому величина коерцитивної сили не перевищує 10 мТ. Високотемпературне відпалювання за температурами 900 К спричиняє зміни форми петлі магнітного гістерезису до прямокутної та незначно змінює величину коерцитивної сили. Даний результат підтверджує висновок про коалесценцію магнітних зерен та утворення багато доменного магнітного стану в об'ємі зразка.

### **3.2 Магніторезистивні властивості композитних матеріалів типу феромагнітний метал-діелектрик**

Для формування шаруватих структур на основі феромагнітних і діелектричних матеріалів, як правило, використовуються різні методи, що дозволяють реалізувати пошарове осадження на підкладку металевої та діелектричної компоненти (магнетронне, іонно-променеве, резистивне тощо, (див., приклад [46]).

У даній роботі для формування шаруватих структур на основі Fe та SiO був використаний метод пошарової електронно-променевої конденсації у вакуумі установки ВУП-5М (тиск газів залишкової атмосфери  $\sim 10^{-4}$  Па) на ситалові підкладки за кімнатної температури. Товщина магнітних шарів  $d_{Fe}$  змінювалася у межах від 5 до 10 нм, а товщина діелектричних прошарків становила  $d_{SiO} = 2$  нм. Контроль товщини шарів здійснювався «*in situ*» методом кварцового резонатора з точністю 10 %. Вибір товщин шарів зумовлений тим, що при формуванні зразків ставилася задача отримати композитні матеріали типу феромагнетик-діелектрик  $[Fe/SiO]_n$ , де  $n$  – кількість повторів бішару (у даній роботі  $n = 5$ ) з ультратонкими шарами

[46]. Зразок у даному випадку складається із наногранул Fe, між якими формуються канали з SiO (див. рис. 3.7). Причина сегрегації SiO на поверхні гранул феромагнітного матеріалу згідно з [103] полягає у зменшенні енергії системи внаслідок того, що поверхнева енергія діелектричного матеріалу менша ніж у феромагнітного.

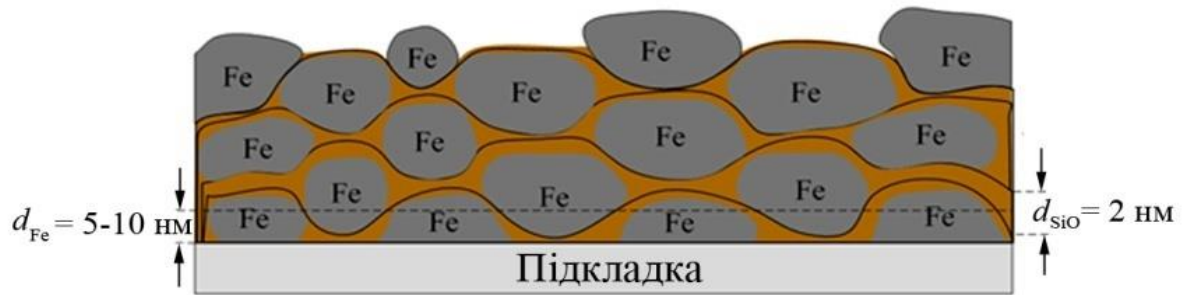


Рисунок 3.7 – Схематичне зображення структури шаруватих плівкових зразків  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5/\text{П}$

Композиційний та елементний аналіз тонкоплівкових зразків здійснювався за допомогою скануючого електронного мікроскопу (Tescan VEGA3) з енергорозсіюючим рентгенівським (EDX) детектором (Oxford Instruments). Для даних досліджень були використані скловуглецеві підклади розмірами  $5 \times 5$  мм. Типові EDS композиційні карти елементів: Fe, Si і O та EDX спектр для шаруватих структур  $[\text{Fe}(10)/\text{SiO}(2)]_5/\text{П}$  після конденсації наведені на рисунку 3.8. Наявність елементу C на EDX спектрі пов'язана з вибраним типом підкладки для даних досліджень.

З EDS композиційних карт для шаруватих структур  $[\text{Fe}(10)/\text{SiO}(2)]_5/\text{П}$  було встановлено, що Fe, Si і O рівномірно розподілені по всьому об'єму плівкового зразка, що підтверджує ефективність застосування методу пошарової конденсації структур з ультратонкими шарами для формування композитних матеріалів типу феромагнетик-діелектрик.

Аналіз отриманих польових залежностей магнітоопору (MO) як для свіжосконденсованих зразків, так і для відпалених за різних температур показав, що MO має анізотропний характер (рис. 3.9). Амплітуда

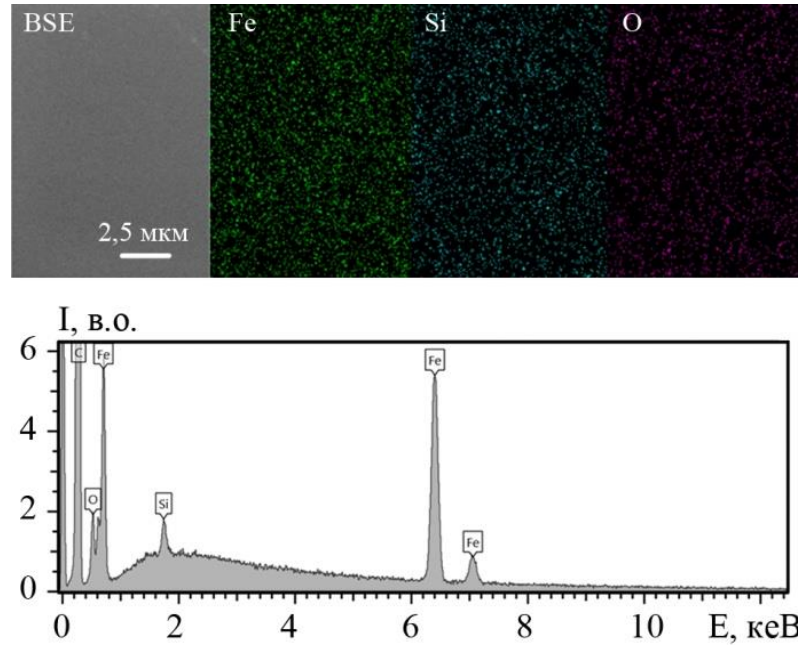


Рисунок 3.8 – EDSкомпозиційні карти елементів: Fe, Si і O та EDХспектр для шаруватих структур  $[\text{Fe}(10)/\text{SiO}(2)]_5/\text{П}$  після конденсації

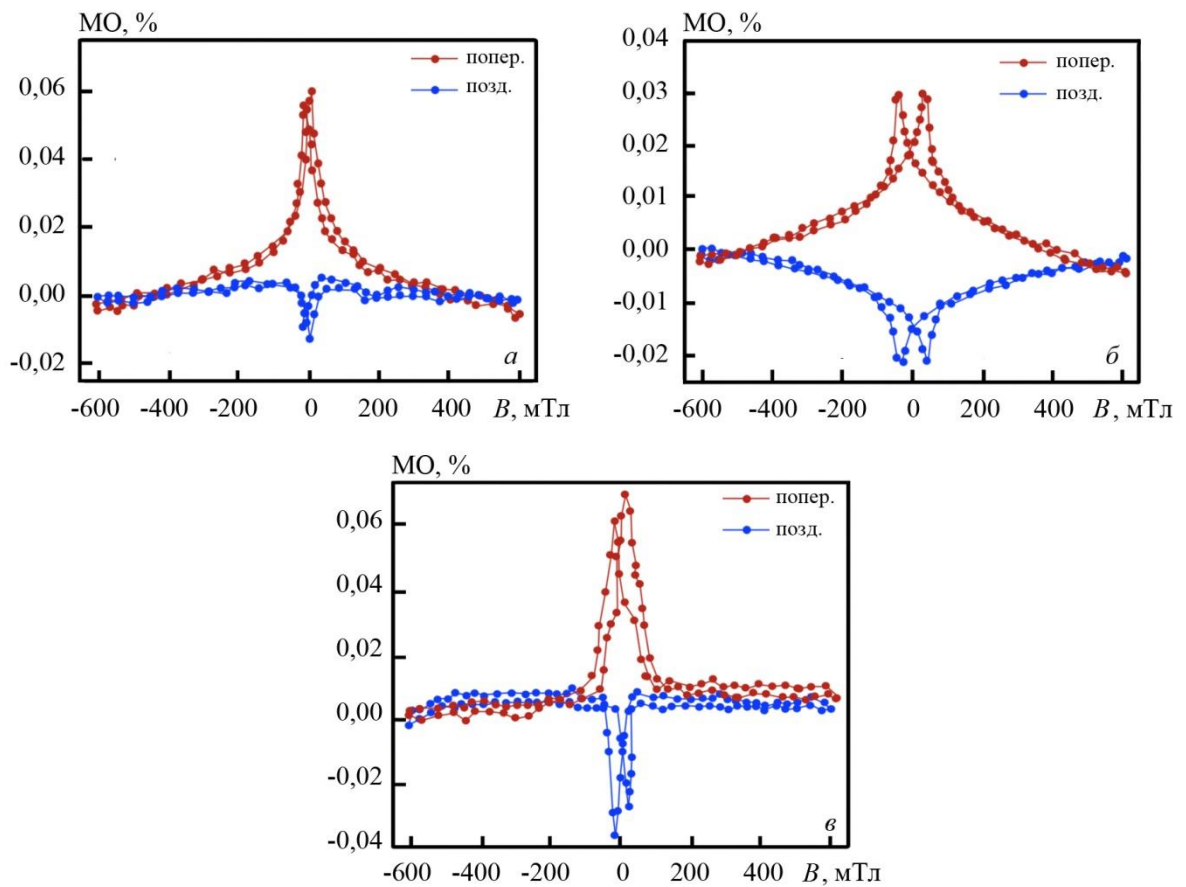


Рисунок 3.9 – Польові залежності поздовжнього та поперечного магнітоопору свіжосконденсованих (а) та відпалених за температур 500 (б) і 700 К (в) шаруватих структур  $[\text{Fe}(10)/\text{SiO}(2)]_5/\text{П}$

магніторезистивного ефекту в поздовжній та поперечній геометрії вимірювання складала близько 0,05% за кімнатної температури. Причиною цього є той факт, що феромагнітні метали у плівковому стані при формуванні їх на аморфні підкладки за кімнатної температури та достатньо великих швидкостях осадження хоча і залишаються магнітними, однак їх намагніченість суттєво менша за намагніченість масивних металевих зразків. Зменшення намагніченості й спричиняє падіння амплітуди анізотропного магніторезистивного ефекту. Слід зазначити, що у подібних структурах (керметних та острівцевих плівках) механізми реалізації магнітоопору складні і на сьогоднішній день до кінця не з'ясовані [6, 104]. У нашому випадку шари Fe при  $d_{\text{Fe}} = 5-10$  нм, осаджені на поверхню аморфної ситалової підкладки, як правило, є структурно-несуцільними. Тому можуть реалізуватися умови, за яких вплив анізотропії МО буде несуттєвий, домінуючим же ефектом буде ізотропний МО, зумовлений спін-залежним тунелюванням електронів між феромагнітними острівцями. При зазначених  $d_{\text{Fe}}$  може бути реалізована суперпозиція спін-орбітального розсіювання та спін-залежного тунелювання електронів. У нашому випадку, внаслідок досить малої ефективної товщини діелектричного прошарку ( $d_{\text{SiO}} = 2$  нм), вже у процесі конденсації відбувається утворення кластерної структури із металічних острівців, які дотикаються один до одного. Як наслідок, домінуючим є вплив анізотропного МО. Після термообробки при температурах 400, 500 та 700 К характер магнітоопору залишається незмінним. Слід лише зазначити, що насичення польових залежностей поздовжнього та поперечного МО структур, відпалених при температурі 500 К (рис. 3.9б) відбувається у більших полях, ніж для зразків свіжосконденсованих та відпалених за температури 700 К. Також для таких зразків фіксується і зменшення (у 1,5 – 2 рази) величини МО. Такі зміни, на нашу думку, зумовлені формуванням оксидних фаз. При підвищенні температури відпалювання до 700 К відбувається суттєве збільшення розмірів зерен Fe, що і призводить до збільшення величини магнітоопору та

зменшення поля насичення.

Електрична провідність тонких металевих плівок визначається як композиційним складом, так і характером кристалічної структури. При цьому у випадку структурно-несуцільних або шаруватих плівок проявляються електрофізичні властивості, що значно відрізняються не лише від властивостей масивних матеріалів, але й від одношарових суцільних плівок. Зауважимо, що транспортні властивості гранульованих та шаруватих структур типу метал-діелектрик можна наближено описати за допомогою трьох режимів провідності – металевого, перехідного і діелектричного [105]. Вважається, що домінуючим механізмом провідності керметних гранульованих плівок для об'ємної частки металеві фази, меншої за поріг перколяції, є тунелювання електронів.

У даній роботі проведені дослідження електропровідності шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5/\Pi$  з ефективними товщинами  $d_{\text{Fe}} = 5\text{-}10$  нм та  $d_{\text{SiO}} = 2$  нм. На рисунку 3.10 наведені залежності питомого опору від температури для зразків, термостабілізованих за температури 700 К. Як видно з рисунка, для всіх зразків реалізується металевий характер провідності в інтервалі температур 290-700 К. Це свідчить про те, що у діапазоні ефективних товщин шарів Fe  $d_{\text{Fe}} = 5\text{-}10$  нм металеві шари є електрично-суцільними. У той

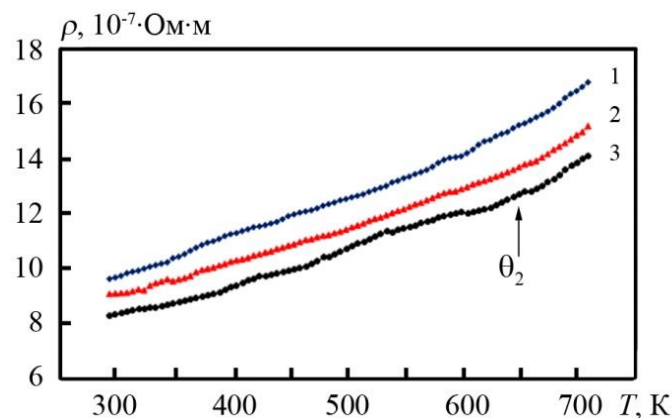


Рисунок 3.10 – Залежність питомого опору від температури для термостабілізованих при температурі 700 К структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5/\Pi$  (1 –  $d_{\text{Fe}} = 5$  нм,  $d_{\text{SiO}} = 2$  нм; 2 –  $d_{\text{Fe}} = 8$  нм,  $d_{\text{SiO}} = 2$  нм; 3 –  $d_{\text{Fe}} = 10$  нм,  $d_{\text{SiO}} = 2$  нм)

же час діелектричні прошарки можуть бути структурно-несуцільними внаслідок їх малої ефективної товщини. Таким чином, формується кластерна структура з металевих острівців, які дотикаються один до одного, що й призводить до значного зростання ефективності процесів електроперенесення, а залежності  $\rho(T)$  мають типовий для металів характер. На температурній залежності питомого опору спостерігаються характерні ділянки, на яких реалізується розсіювання електронів на дефектах кристалічної будови, межах зерен та інтерфейсах (електрон-магنونна взаємодія (інтервал 290 К–  $\theta_2$ ) та високотемпературна електрон-фононна взаємодія (інтервал  $\theta_2$ –700 К) [106].

Слід зазначити, що характерна для свіжосконденсованих зразків величина питомого опору ( $\rho$ ) складає величину  $(30-70) \cdot 10^{-7}$  Ом·м. У процесі термостабілізації при різних температурах спостерігається зменшення питомого опору внаслідок заліковування дефектів кристалічної структури (рис. 3.11). Після термостабілізації при температурі 700 К питомий опір зменшується до  $(8-10) \cdot 10^{-7}$  Ом·м. Для всіх досліджуваних зразків фіксувався лише додатній термічний коефіцієнт опору ( $\beta$ ).

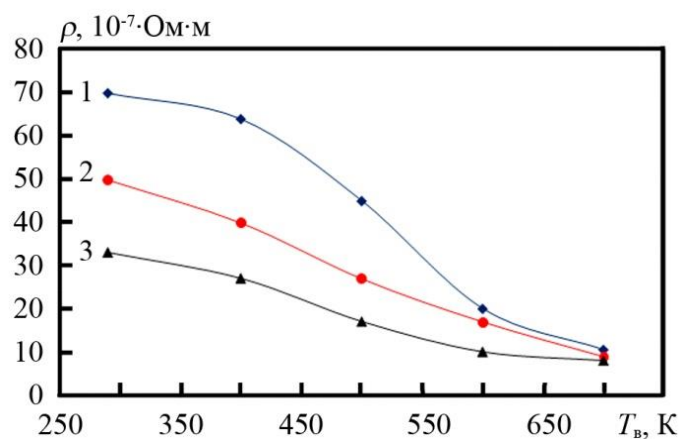


Рисунок 3.11 – Залежність питомого опору від температури відпалювання для шаруватих структур  $[\text{Fe}/\text{SiO}]_5/\Pi$  (1 –  $d_{\text{Fe}} = 5$  нм,  $d_{\text{SiO}} = 2$  нм; 2 –  $d_{\text{Fe}} = 8$  нм,  $d_{\text{SiO}} = 2$  нм; 3 –  $d_{\text{Fe}} = 10$  нм,  $d_{\text{SiO}} = 2$  нм)

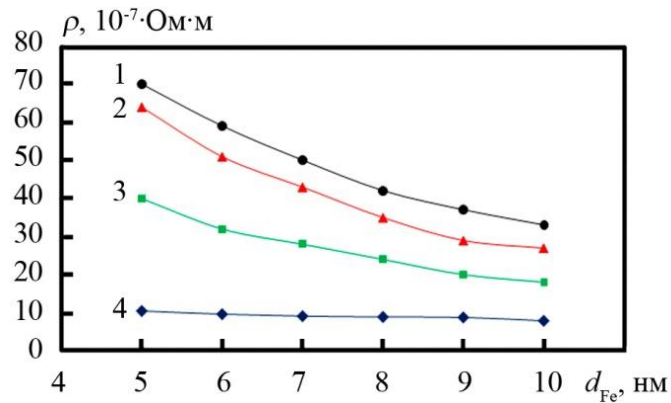


Рисунок 3.12 – Залежність питомого опору від ефективної товщини шарів Fe для свіжосконденсованої (1) та термостабілізованої при температурі 400 (2), 550 (3) та 700 К (4) шаруватої структури  $[Fe(d_{Fe})/SiO(2)]_5/P$

На рисунку 3.15 наведені залежності питомого опору  $\rho$  від ефективної товщини шарів Fe  $d_{Fe}$ . Ці залежності носять монотонний характер і питомий опір лише зменшується при збільшенні ефективної товщини металічних шарів Fe. Причиною цього, на нашу думку, є прояв розмірних ефектів у плівкових матеріалах. Основними факторами, які зумовлюють існування розмірних залежностей  $\rho$  та  $\beta$ , є внесок додаткового розсіювання носіїв заряду на зовнішніх поверхнях плівки та міжзеренних границях.

### 3.3 Магніторезистивні властивості мультишарових структур типу НЧ/МШГ/П та МШГ/НЧ/МШГ

Унікальні фізичні властивості графену спричиняють все більше його використання при формуванні елементної бази функціональної електроніки. Графен є перспективним матеріалом для виготовлення елементної бази, в тому числі й для гнучкої елетроніки [200]. Саме тому у дані роботі були проведені дослідження МШГ з метою подальшого його використання як провідної матриці при виготовленні елементної бази спіроніки [201]. Метою було експериментально дослідити ймовірність прояву спін-залежного розсіювання носіїв заряду на інтерфейсах між НЧ та МШГ. Предметом

досліджень була обрана композитна структура МШГ/НЧ/МШГ, НЧ – наночастинки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . При формуванні даної композитної структури були застосовані два методи: Ленгмюра – Блоджетт при формуванні МШГ та спін-коатингу для формування шару НЧ. Дослідження магніторезистивних властивостей проводилося при протіканні струму у площині зразка (СІР геометрія) та при прикладні зовнішнього магнітного поля у площині зразка, паралельно та перпендикулярно напрямку протікання струму. На рисунку 3.13 наведено вплив температури на польові залежності магнітоопору для НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  впроваджених у провідну матрицю МШГ. Температура відпалювання становила 1100 К. Як видно з рисунка 3.13 процес високотемпературного відпалювання призводить до того, що характер залежності  $\text{MO}(B)$  стає типовим для систем із спін-залежним розсіюванням носіїв заряду. Це свідчить про те, що наночастинки після термовідпалювання збільшуються у розмірах і переходять у феромагнітний стан. Важливим для реалізації ефективного спін-залежного розміювання носіїв заряду є рівномірний розподіл наночастинок у структурах типу НЧ/МШГ. Використання методики спін-коатингу дозволяє отримувати шари наночастинок на поверхні МШГ. Однак, у випадку двошарової структури НЧ/МШГ зміна амплітуди  $\text{MO}$  не спостерігалась. Така поведінка характерна також НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , що пройшли

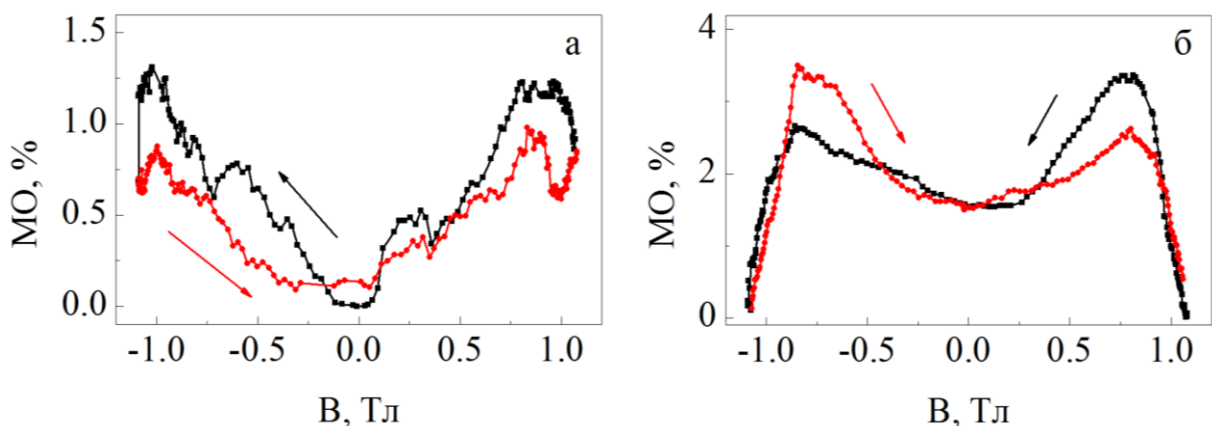


Рисунок 3.13 – Зміна величини магнітоопору упорядкованих масивів НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  вбудованих у провідну матрицю нанорозмірного МШГ та відпалених за температур 600 К (а) і 1100 К (б)



термообробку за температури 1100 К. Це швидше за все пов'язано з ефектом шунтування наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  шаром МШГ, оскільки він який має кращу провідність порівняно із НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Одже, струм у структурах типу НЧ/МШГ протікає лише через шар МШГ. Нанесення додаткового шару МШГ на та формування структури типу МШГ/НЧ/МШГ спричиняє зміни у характері польових залежностей  $M_O(B)$ , що пов'язано зі зростанням ефективності спін-залежного розсіювання. Структури після термообробки у даному випадку представляють собою структури подібні до спін-вентилів. Підвищи амплітуду магніторезистивного ефекту можна шляхом формування багат шарових систем МШГ/НЧ/МШГ. Зауважимо також що характер залежності  $M_O(B)$  обумовлений впливом магнітної складової на поведінку досліджуваних структур, у даному випадку феромагнітних частинок заліза в оксидній оболонці. При збільшенні середнього розміру НЧ відбувається збільшення величини коерцитивної сили, що й спричиняє зростання величини магнітного поля, яка необхідна для їх перемагнічування. Оскільки, феромагнітні НЧ, що пройшли термообробку, характеризуються досить широким розподілом за розмірами, то це впливає на збільшення величини поля, необхідної для перемагнічення НЧ. Результатом цього є те, що польові залежності  $M_O$  мають характер. Повне перемагнічування НЧ відбувається у поліх  $B = 0,8 \text{ Т}$ , що супроводжується різким зниженням величини  $M_O$ .

## ВИСНОВКИ

1. Проведено дослідження впливу режиму термообробки на магніторезистивні властивості композитних матеріалів на основі сплаву  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  і Ag. Показано, що величина магніторезистивного ефекту залежить від концентрації атомів Ag ( $c_{\text{Ag}} = 20\text{-}85$  ат.%) та сягає свого максимального значення 1,47% за концентрації немагнітної компоненти  $c_{\text{Ag}} = 60$  ат.%. Процес термообробки за температур 400 та 500 К спричиняє подальше зростання амплітуди МО для всього діапазону концентрацій з максимумом 1,8 % за  $c_{\text{Ag}} = 60$  ат.%. Подальше збільшення температури термообробки спричиняє до поступового зменшення за 600 К та різкого подіння за температурами 900 К, що пов'язано зі структурними змінами у композитних матеріалах.

2. У композитних матеріалах типу феромагнітний метал ( $\text{Co}$  або  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ ) - діелектрик ( $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) при вмісті магнітної компоненти  $x = 30\text{-}50$  ат.%, реалізується ефект тунельного магнітоопору. Амплітуда ефекту визначається розміром феромагнітних гранул та діелектричних каналів, які у свою чергу визначаються концентрацією компонент. Температурні залежності магнітоопору носять немонотонний характер, що зумовлено збільшенням розмірів магнітних гранул та ширини діелектричних каналів.

3. Показано, що магніторезистивний ефект для свіжосконденсованих та відпалених за температур 400, 500, 600 та 700 К композитних структур композитних матеріалів на основі Fe і SiO має анізотропний характер. Величина як поздовжнього, так і поперечного магнітоопору в магнітних полях до 0,6 Тл не перевищує 0,1 % за кімнатної температури. Причиною цього є досить мала ефективна товщина діелектричного прошарку ( $d_{\text{SiO}} = 1\text{-}2$  нм), у наслідок чого вже у процесі конденсації відбувається утворення кластерної структури із металічних острівців, які дотикаються один до одного.

4. Проведено дослідження магніторезистивних властивостей мультишарових структур типу НЧ/МШГ/П та МШГ/НЧ/МШГ із

використанням почергового осадження плівок мультишарового графену (МШГ) та магнітних наночастинок (НЧ)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , отриманих методами Ленгмюра – Блоджетт та спін-коатингу. Показано, що важливою умовою реалізації спін-залежного розсіювання у структурах даного типу є характер розподілу НЧ у провідній матриці. Додавання шару МШГ на поверхню структури НЧ/МШГ/П змінює характер магніторезистивних залежностей, що пов'язано зі зростанням ефективності спін-залежного розсіювання електронів, що й спричиняє зростання величини магнітоопору до 4%.

**ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ**

1. A. Hirohata, K. Takanashi, Future perspective of spintronic devices // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2014. – V. 19, No 47. – P. 193001.
2. I.Yu. Protsenko, P.K. Mehta, L.V. Odnodvoretz et al. Magnetoresistive Properties of Quasi Granular Film Alloys  $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$  at the Low Concentration of Pt Atoms // *J. Nano Electron. Phys.* – 2014. – V. 6. – P. 01031.
3. Ia.M. Lytvynenko, I.M. Pazukha, B.B. Bibyk, Structural, Magnetic and Magnetoresistive Properties of Ternary Film Ni-Fe-Co Alloy // *J. Nano Electron. Phys.* – 2014. – V. 2. – P. 02014.
4. A.P. Singh, M. Mishra, S.K. Dhawan, Chapter in book “Nanomagnetism” (One Central Press: UK: 2014).
5. D. Lisjak, A. Mertelj, Anisotropic magnetic nanoparticles: A review of their properties, syntheses and potential applications // *Progress in Mater. Sci.* – 2018. – V. 38, No 9. – P. 2532.
6. Yu. O. Shkurdoda, I.M. Pazukha, A. M. Chornous, Magnetic and Magnetoresistive Properties of Nanocomposites Based on Co and SiO // *Int. J. Min., Metall. Mater.* – 2017. – 24, No 12. – P. 1459.
7. L. Vicarelli, S.J. Heerema, C. Dekker, H.W. Zandbergen, Controlling Defects in Graphene for Optimizing the Electrical Properties of Graphene Nanodevices // *ACS Nano.* – 2015. – V. 9, No 4. – P. 3428.
8. S.B. Dalavi, J. Theerthagiri, M.M. Raja, R.N. Panda, Synthesis, characterization and magnetic properties of nanocrystalline  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{80-x}\text{Co}_{20}$  ternary alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2014. – V. 344. – P. 30.
9. A.R. Akbashev, A.V. Telegin, A.R. Kaul, Yu.P. Sukhorukov, Granular and layered ferroelectric–ferromagnetic thin-film nanocomposites as promising materials with high magnetotransmission effect // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2015. – V. 384. – P. 75.
10. S. Behrens, I. Appel, Magnetic nanocomposites // *Current Opinion in Biotechnol.* – 2016. – V. 39. – P. 89.

11. Yu.I. Dzhazherya, A.F. Kravets, I.M. Kozak, A.Ya. Vovk, A.M. Pogorily, Indirect Exchange Interaction Fields in Magnetic Nanogranular Films // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2014. – V. 6. – P. 02027.
12. Xiaoli Li, Yanchun Li, Yana Shia, Fanfan Du, Yuhao Bai, Zhiyong Quan, Xiaohong Xu, Electrically-controlled resistance and magnetoresistance in a SiO<sub>2</sub>-Co film // *Mater. Lett.* – 2017. – V. 194. – P. 227.
13. Synashenko O.V. Magnetoresistive Properties of Fe Films and Fe-Based Multilayers / O.V. Synashenko, D.M. Kondrahova, I.Yu. Protsenko // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2010. – V.2.№4. – P. 153-168.
14. Воробйов С.І. Магнетні та магнето резистивні властивості плівок ферромагнітних металів / С.І. Воробйов, Я.М. Литвиненко, І.О. Шпетний, та ін.// *Металлофиз. новейшие технол.* – 2015. – Т. 37, №8. – С. 1049-1062.
15. Шкурдода Ю.О. Структура та магніторезистивні властивості тришарових плівкових систем на основі пермалою та міді / Ю.О. Шкурдода, А.М. Черноус, В.Б. Лобода, Ю.М. Шабельник, В.О. Кравченко, Л.В. Дехтярук // *Журнал нано- та електронної фізики.* - 2016. - Т.8, №2. – С.02056-1 – 02056-6.
16. T. Lorenz, A. Käufler, Y. Luo, M. Moske, K. Samwer / Dependence of Magnetic Anisotropy and Magnetoresistance of Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>-Films on Annealing // *Condensed Mater.* – 1999. – P.9902222(14p.).
17. Patrin K.G. Magnetism and Magnetoresistance in NiFe/Bi/NiFe Films / K.G. Patrin, V.Yu. Yakovchuk, G.S. Patrin, S.A. Yarikov // *Solid State Phenomena.* –2012. – V.190. – P.439 – 442.
18. McGuire T.R. Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys / T.R. McGuire, R.I. Potter // *IEEE Transact. Magn.* – 1975. – V.11,№ 4. – P.1018 – 1038.
19. Don Ho K. Influence of easy magnetization axis orientation on magnetization reversal in permalloy strips / Dong Ho Kim, Tae-Jong Hwang, Kwang-Su Ryu, Sung-Chul Shin // *Phys. Stat. Sol. C.* – 2008. – V.5,№1. – P.405 – 408.

20. Nagura H. Influence of third elements on the anisotropic magnetoresistance in permalloy films / H. Nagura, K. Saito, K. Takanashi, H. Fujimori // *J. Magn. Mater.* – 2000. – V.212. – P.53-58.
21. Tabakovic I. Effect of magnetic field on electrode reactions and properties of electrodeposited NiFe films / I. Tabakovic, S. Riemer, V. Vas'ko, V. Sapozhnikov, M. Kief // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – V.150.–P.635.
22. R. O'Handley *Materials: Principles and Applications* // *Modern Magn. Mater.* (Wiley, New York, 2000).
23. Jian-Quing Wang *Transition metal granular solids: Microstructure, magnetic properties and giant magnetoresistance* / Jian-Quing Wang and Gand Xiao // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 49, № 6. – P. 3982-3996.
24. Tamisari M. Correlation between structural and giant magnetoresistance properties of Fe-Ag nanogranular films / Tamisari M., Spizzo F., Sacerdoti M., Battaglin G., Ronconi F.// *J. Nanopart. Res.* – 2011. – V. 13. – P. 5203-5210.
25. Alof C. Interface contribution to giant magnetoresistance in granular AgFe studied with Mossbauer spectroscopy / Alof C., Stahl B., Ghafari M., Hahn H. // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 88, № 7. – P. 4212-4215.
26. J.G. Na *Anisotropic giant magnetoresistance induced by magnetoannealing in FeAg 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.
27. Allia P. *Magnetic correlation states in cosputtered granular films* / P. Allia, M. Coisson, F. Spizzo, P. Tiberto, F. Vinai // *Phys.Rev. B.* – 2006. – V.73. – P.054409-1 – 054409-11.
28. Iannotti V. *Evidence of giant magnetoresistance effect in heterogeneous nanogranular films produced by ultrashort pulsed laser deposition* /, S. Amoruso, G. Ausanio, A.C. Barone, C. Campana, C. Hison, L. Lanotte // *J. Mater. Process. Technol.* – 2008. – V.208. – P.409 – 414.
29. Csontos M. *Magnetic and transport properties of Fe-Ag granular multilayers* / M. Csontos, J. Balogh, D. Kaptás et. al.// *Phys. Rev. B.* – 2006. – V.73. – P.184412 – 184421.

30. Shuxiang L. Giant Magnetoresistance of Fe/Ag Multilayer Films with Ultrathin Fe Layers /, Yu. Chengtao, Y. Minglang, L. Wuyan, W. Yizhong // Chin. Phys. Lett. – 1994. – V.11. – P.775 – 779.
31. Li S. Layer thickness and temperature variation of the giant magnetoresistance in Fe/Ag multilayers / S. Li, C. Yu, W. Lai, Y. Wang Y., Yan M. J. Appl. Phys. – 1995. – V.78. – P.405 – 408.
32. Birlikseven C. A Magnetization and GMR Study on Multilayered Fe/Ag/Co Thin Film / C. Birlikseven, A. Bek, H.Z. Durusoy // Turk. J. Phys. –1999. – V.23. – P.1101 – 1106.
33. Grunberg P. Layered magnetic structures in research and application // Acta Mater. – 2000. – V. 48. – P.239-251.
34. Johnson B. Magnetic materials and structures for thin-film recording media / Johnson B., Kenneth E. // J. Appl.Phys. – 2000. – V.87, №9. – P. 144-151.
35. Nepijko S.A. Sensor and microelectronic elements based on nanoscale granular systems (review) / S.A.Nepijko, D. Kutnyakhov, L.V. Odnodvoretz, S.I. Protsenko, G.J. Schonhense // J. Nanopart. Res. – 2011. – V.12 (13). – P.6263 – 6281.
36. Melo L.G.C. Optimization of the magnetic noise and sensitivity of giant magnetoimpedance sensors / L. G. C. Melo, D. Ménard, A. Yelon, L. Ding, S. Saez, and C. Dolabdjian // Journal of App. Phys. – 2008. – V.103. – P.033903-1 – 033903-6.
37. Lupu N. Magnetic properties of new glassy Fe–Au(Cu)–B alloys / N. Lupu Ak.Inoue // J. Magn. Magn. Mat. – 2005. – V.290-291. – P.1412-1418.
38. Pohorilyi A. Magnetic properties of heterogeneous (FeNi)–Ag films in a wide composition range / A. Pohorilyi, A. Kravets, E. Shypil // Thin Solid Films. – 2003. – V.423, №2. – P. 218-223.
39. Dieny B. Structural, magnetic and transport properties of NiFe $\chi$ Ag (1–  $\chi$ ) heterogeneous alloys / B. Dieny, S.R. Teixeira, B. Rodmacq, C. Cowache, S. Auffret, O. Redon, J. Pierre // J. Magn. Magn. Mat. – 1994. – V.130. – P.197 – 215.

40. M.L. Watson, J.A. Barnard, S. Hossain, M.R. Parker, *J. Appl. Phys.* 70 (1993) 5506.
41. Stavroyiannis. S. Annealing time dependence of structural and magnetotransport properties of Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>(2 nm)/Ag(4 nm) multilayers // *Materials Science and Engineering*. – 2002. – V. 90, № 2. – P. 180 – 184.
42. Fujimori H., Mitani S., Ohnuma S. Tunnel-type GMR in metal-nonmetal granular alloy thin films // *Mater. Sci. Eng. B*. – 1995. – V. 31. – P. 219-223.
43. S. Honda and Y. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* 93: 7936 (2003).
44. Tunneling magnetoresistance of ultra-thin Co–SiO<sub>2</sub> granular films with narrow current channels / S. Honda, M. Hirata, M. Ishimaru, *J Magn. Magn. Mater.* – 2017. – V. 290. - P. 1053-1055.
45. Guojian Li, Jianhao Wang, Jiaojiao Du, Yonghui Ma, Tie Liu, Qiang Wang, Effects of applying high magnetic field and doping SiO on magnetoresistance and magnetic properties of evaporated Co thin films // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2017. – V. 441. – P. 448
46. J.C. Denardin, M. Knobel, L.S. Dorneles, L.F. Schelp, Structural and magnetotransport properties of discontinuous Co/SiO/Sub multilayers // *Mater. Sci. Engineer. B*. – 2004. – V. 112. – P. 120.
47. Magnetic force microscopy study of domain structures in magnetoresistance (Ni<sub>74</sub>Fe<sub>16</sub>Co<sub>10</sub>)<sub>x</sub>Ag<sub>1-x</sub> granular films / H. Wang, W.Q. Li, S.P. Wong et al. // *Mater. Charact.* – 2002. – V. 48. – P. 153-158.
48. Study on GMR in Co-Ag thin granular films / H. Sang, Z.S. Jiang, Y.W. Du // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1995. – V. 140/144. - P. 589-590.
49. A phenomenological theory of the granular size effect on the giant magnetoresistance of granular films / C. Wang, Z. Guo, Y. Rong // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2004. – V.277. – P. 273–280.
50. Wang C. Designs of higher tunnelling giant magnetoresistance in granular films // C. Wang, Y. Rong, T.Y. Hsu (Xu Zuyao) // *Mater. Lett.* – 2006. – V. 60. – P. 379–382.
51. Concentration and heat treatment effects on magnetoresistive properties of



- Ag-added Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> film systems / I.M. Pazukha, D.O. Shuliarenko, O.V. Pylypenko, L.V., Odnodvoretts // *J Magn. Magn. Mater.* – 2019. – V. 290. – P. 89-94
52. Correlation between structural and giant magnetoresistance properties of Fe–Ag nanogranular films / M. Tamisari, F. Spizzo, M. Sacerdoti, et al. // *J. Nanopart. Res.* – 2011. – V. – 13. – P. 5203.
53. Isotropic positive magnetoresistance in Co–Al<sub>2</sub>O<sub>n</sub> nanocomposites / O.V. Stogneĭ, A.V. Sitnikov, Yu.E. Kalinin, et al. // *Phys. Solid State.* – 2007. – V. 49. – P. 164-170.
54. Percolation behaviour in the magnetic permeability and electrical conductivity in conducting magnetic – insulating non magnetic binary composites / S. McLachlana, B.T. Doyle, G. Sauti // *J. Magn. Mater. Magn.* – 2018. – V. 15. – P. 365-370 (2018).
55. Changzheng Wang, Yiqing Zhang, Peiming Zhang, Yonghua Rong, T.Y. Hsu, Influence of annealing on microstructure and magnetic-transport of FeCo–SiO<sub>2</sub> nanogranular films // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2008. – V. 320. – P. 683.
56. E.B. Dokukin, R.V. Erhan, A.Kh. Islamov, M.E. Dokukin, N.S. Perov, and E.A. Gan'shina // *Phys. Status Solidi B.* 2013. – V. 250, No. 8. – P. 1656.
57. Spin-dependent transport of Co–SiO<sub>2</sub> granular films approaching percolation / S. Sankar, A.E. Berkowitz, David J. Smith // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 62, No 21. – P. 14273
58. Slonczewski J.C. Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier // *Phys. Rev. B.* – 1989. – V. 39. – P. 6995
59. Dozier D. Synthesis of Iron Oxide nanoparticles with biological coatings / David Dozier, Soubantika Palchoudhury, Yuping Bao // *JOSHUA.* – 2010. – V.7. – P.16 – 18.
60. McBain S.C. Magnetic nanoparticles for gene and drug delivery / S. C. McBain, H. HP. Yiu, J. Dobson // *Int. J. Nanomedicine.* – 2008. – V.3, №2. – P.169 – 180.
61. Vestal C.R. Magnetic couplings and superparamagnetic properties of spinel

- ferrite nanoparticles: PhD thesis / Christy Riann Vestal // Georgia Institute of Technology. – Atlanta, 2004. – 256 p. 25.
62. Synthesis of core/shell spinel ferrite/carbon nanoparticles with enhanced cycling stability for lithium ion battery anodes / Yun-Ho Jin, Seung-Deok Seo, Hyun-Woo Shim [et al.] // *Nanotechnology*. – 2012. – V.23, №12. – P.125402–1 – 125402–6.
63. Synthesis and characterization of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and nanorods / P. Sivakumar, R. Ramesh, A. Ramanand [et al.] // *J. Alloy. Compd.* – 2013. – V.563. – P.6 – 11.
64. Synthesis and characterization of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano-octahedrons by EDTA-assisted hydrothermal method / Nermin Kasapoglu, Abdulhadi Baykal, Muhammet S. Toprak [et al.] // *Turk. J. Chem.* – 2007. – V.31, №6. – P.659 – 666.
65. Soldano C. Production, properties and potential of graphene / Caterina Soldano, Ather Mahmood, Erik Dujardin // *Carbon*. – 2010. – V.48, №8. – P.2127 – 2150.
66. Graphene prepared by one-pot solvent exfoliation as a highly sensitive platform for electrochemical sensing / Can Wu, Qin Cheng, Kangbing Wu [et. al.] // *Anal. Chim. Acta.* – 2014. – V.825. – P.26–33.
67. Large scale production of highly-qualified graphene by ultrasonic exfoliation of expanded graphite under the promotion of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> decomposition / Yunwei Wang, Xili Tong, Xiaoning Guo [et. al.] // *Nanotechnology*. – 2013. – V.24, №47. – P.475602–1 – 475602–23.
68. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids / Keith R. Paton, Eswaraiah Varrla, Claudia Backes [et. al.] // *Nat. Mater.* – 2014. – V.13, №6. – P.624 – 630.
69. Production of Graphene by Liquid-Phase Exfoliation of Intercalated Graphite / Ming Zhou, Tian Tian, Xuanfu Li [et. al.] // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2014. – V.9. – P.810 – 135 820.
70. Expanded graphite/phenolic resin-based carbon composite adsorbents for postcombustion CO<sub>2</sub> capture / [Yonggang Jin, Chi P. Huynh, Stephen C.

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

sensing at low temperature / Alexander Zopfl, Michael-Maximilian Lemberger, Matthias Konig [et. al.] // Faraday Discuss. – 2014. – V.173. – P.403–1 – 403–14.

81. Graphenes –

<https://www.utu.fi/en/units/sci/units/chemistry/research/mcca/Pages/Subpages%20of%20Functional%20Materials/Graphenes.aspx>

82. Chen H. Effect of structure on the tribology of ultrathin graphene and graphene oxide films / Hang Chen, Tobin Filletter // Nanotechnology. – 2015. – V.26, №13. – P.135702–1 – 135702–11.

83. Ferrari A.C. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene / Andrea C. Ferrari, Denis M. Basko // Nat. Nanotechnol. – 2013. – V.8. – P.235 – 246.

84. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects / Andrea C. Ferrari // Solid State Commun. – 2007. – V.143, №.1-2. – P.47 – 57.

85. Grosso D. How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation / David Grosso // J. Mater. Chem. – 2011. – V.21, №43. – P.17033 – 17038.

86. Hall D.B. Spin coating of thin and ultrathin polymer films / David B. Hall, Patrick Underhill, John M. Torkelson // Polymer Engineering and Science. – 1998. – V.38, №12. – P.2039 – 2045.

87. Layer-by-layer spray deposition and unzipping of single-wall carbon nanotube-based thin film electrodes for electrochemical capacitors / Chun Huang, Nicole Grobert, Andrew A.R. Watt [et. al.] // Carbon. – 2013. – V.61. – P.525 – 536.

88. Advancing spray deposition for low-cost solar cell production / K. Xerxes Steirer, Matthew O. Reese, Benjamin L. Rupert [et. al.] // Solar and Alternative Energy. –2009. – SPIE Newsroom.

89. Gennes P.G. Deposition of Langmuir–Blodgett layers / P.G. de Gennes // Colloid. Polym. Sci. – 1986. – V.264, №5. – P.463 – 465.

90. Volmer M., Neamtu J., Electrical and micromagnetic characterization of

- rotation sensors made from permalloy multilayered thin films // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2010. – V. 322. – P. 1631-1634.
91. Tran Quang Hung. Spin-valve planar Hall sensor for single bead detection / Tran Quang Hung, Sunjong Oh, Jong-Ryul Jeong [et al.] // *Sens. Actuat. A: Phys.* – 2010. – V. 157. – P. 42–46.v.
92. Stuart S. Magnetic Domain-Wall Racetrack Memory / S. Stuart, M. Hayashi, L. Thomas // *Science.* – 2008. – V. 320. – P. 190–194..
93. Investigations of magnetic properties of Tb- doped Ni<sub>78</sub>Fe<sub>22</sub> thin films / C. Luo, L. Sun, Y. Zhang et al. // *Status Solidi C.* – 2012. – V. 9. – P. 81/
94. Atsufumi Hirohata and Koki Takanashi. Future perspectives for spintronic devices // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* – 2014. – V. 47 – P. 193001.
95. F. Bardia, X. Batlle, A. Labarta, M.L. Watson, A.B. Johnston, J.N. Chapman, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 677.
96. Структурно-фазовий стан, магніторезистивні та магнітні властивості плівок пермалою / Я. М. Литвиненко, І. М. Пазуха, О. В. Пилипенко, В. В. Бібик // *Металлофізика и новейшие технологии.* – 2015. – Т. 37, № 10. – С. 1001–1017.
97. Електрофізичні та магніторезистивні властивості плівок сплаву Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> / О. В. Пилипенко, І. М. Пазуха, А. С. Овруцький, Л. В. Однодворець // *Журнал нано- та електронної фізики.* – 2016. – Т. 8, № 1. – С. 03022-1–03022-45.
98. Effects of Rapid Recurrent Thermal Annealing on Giant Magnetoresistance NiFe/Ag Multilayers / Wen Qi-Ye, Zang Huai-Wu, Jiang Xiang-et al. // *Chin. Phys. Lett.* – 2003. – V. 20. – P. 2242.
99. Shkurdoda Y.O. Effect of thermomagnetic treatment on magnetoresistive properties of trilayer thin films based on Fe<sub>x</sub>Ni<sub>100-x</sub> and Cu / Y.O. Shkurdoda, I.M. Pazukha, A.M. Chornous // *Intermetallics.* – 2018. – V. 93. – P. 1–5.
100. Structural, magnetic, and transport properties of Permalloy for spintronic experiments / G. Nahrwold, J.M. Scholtyssek, S. Motl-Ziegler [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V.108. – P. 013907–013914.

101. Studies of anisotropic magnetoresistance and magnetic property of  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$  ultra-thin films with the lower base vacuum / Shuyun Wang, Tiejun Gao, Cuntao Wang et al. // *J. Alloy and Compnd.* – 2013. – V.554. – P. 405-407.
102. Changzheng Wang. Nanoparticle morphology in FeNi-Cu granular films with giant magnetoresistance / Changzheng Wang, Xiaoguang Xiao, Haiquan Hu, Youghua Rong, T. Y. Hsu// *Physica B.* – 2007. – V.392. – P.72-78.
103. Clusters obtained by sputter deposition of cobalt atoms on alumina / J.L. Maurice, J. Briatico, J. Carrey et al. // *Philos. Mag. A.* – 1999. - V. 79. - P. 2921-2934.
104. Room temperature tunneling magnetoresistance of electron beam deposited  $(\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  cermet granular films / A.Ya. Vovk, J.Q. Wang, J. He et al. // *J. Appl. Phys.* – 2002. - V. 91. - P. 10017.
105. Direct Observation of Percolation in a Manganite Thin Film / L Zhang, C. Israel, A. Biswas, et al. // *Science.* – 2002. - V. 298. - P. 805807.
106. Structural-Phase State and Electrical Conductivity of Film Structures Based on FCC Phase of Fe-Co and Cu Alloy / D. I. Saltykov, Yu. O. Shkurdoda, I. Yu. Protsenko // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2018. – V. 10, No. 3. – P. 03024.
107. Graphene: synthesis, properties and application in transparent electronic devices / Pushpendra Kumar, Arun Kumar Singh, Sajjad Hussain [et. al.] // *Rev. Adv. Sci. Eng.* – 2013. – V.2, №4. – P.1 – 21.
108. Костюк Д. Магнітоопір масивів магнітних наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  у провідній матриці мультишарового графену / Дмитро Костюк, Сергій Проценко // *Матеріали Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики [«Еврика-2015»], (Львів, 13-15 травня 2015 р.).* – Львів: LNU, 2015. – С. D10.