

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

Проректор з наукової роботи,  
д-р. фіз.-мат. наук, професор  
\_\_\_\_\_ А.М.Чорноус

### **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 2019 року  
Результати роботи розглянуті науковою радою, протокол №6 від 26.12.2019р.

## СПИСОК ВИКОНАВЦІВ

Керівник НДР, головний науковий співробітник, д-р. фіз.-мат. наук, професор	<hr/> 20.12.2019 р.	С.І. Проценко (підрозділи 1.3, 3.2 висновки)
Старший науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук	<hr/> 20.12.2019 р.	І.М. Пазуха (підрозділи 2.5, 3.4,)
Старший науковий співробітник, д-р. фіз.-мат. наук, доцент	<hr/> 20.12.2019 р.	Ю.О. Шкурдода (підрозділи 1.2, 3.1, перелік скорочень)
Молодший науковий співробітник, аспірант	<hr/> 20.12.2019 р.	М.О. Шумакова (перелік скорочень, підрозділ 2.2)
Молодший науковий співробітник, аспірант	<hr/> 20.12.2019 р.	Д.О. Шуляренко (підрозділ 2.4)
Лаборант, студент	<hr/> 20.12.2019 р.	О.В. Ромась (перелік посилань)
Виконавець за цивільно- правовим договором № 52.20.01-19/21.ЗП-02/П2, д-р. фіз.-мат. наук, професор	<hr/> 20.12.2019 р.	А.М. Черноус (підрозділ 3.3, висновки)
Виконавець за цивільно- правовим договором № 52.20.01-19/21.ЗП-02/П5, д-р. фіз.-мат. наук, професор	<hr/> 20.12.2019 р.	Л.В. Отодворець (підрозділ 1.2, висновки)
Виконавець за цивільно- правовим договором № 52.20.01-19/21.ЗП-02/П1, канд. фіз.-мат. наук	<hr/> 20.12.2019 р.	О.В. Пилипенко (підрозділ 2.1)
Виконавець за цивільно- правовим договором № 52.20.01-19/21.ЗП-02/П3, аспірант	<hr/> 20.12.2019 р.	В.В. Щоткін (підрозділ 2.3)
Виконавець за цивільно- правовим договором № 52.20.01-19/21.ЗП-02/П4, студент	<hr/> 20.12.2019 р.	С.Р. Долгов-Гордійчук (перелік посилань)

## РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 63 с., 39 рис., 73 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 просвічуюча, 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.

Запропонована методика формування функціональних елементів на основі композитних матеріалів, до складу яких входять феромагнітні гранули сплавів (NiFe, FeCo) або магнітні наночастинки (Co та оксиди Fe) впроваджені у немагнітні матриці різних типів (провідна чи діелектрична).

## 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 Кристалічна структура і фазовий склад композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал.....	7
1.2 Структура композитних матеріалів типу феромагнетик-діелектрик.....	11
1.3 Формування композитних матеріалів із упорядкованих масивів із наночастинок і нанорозмірного графену.....	16
<b>2 Формування композитних матеріалів з впровадженими наночастинками та методи дослідження їх структурно-фазового стану.....</b>	<b>20</b>
2.1 Формування композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал та ферромагнітний метал-діелектрик.....	20
2.2 Методика формування масивів наночастинок та плівок нанорозмірного графену.....	24
2.3 Методика дослідження структури та фазового складу композитних матеріалів.....	26
2.4 Аналіз структури масивів наночастинок.....	29
2.5 Методика дослідження електрофізичних властивостей композитних матеріалів.....	31
<b>3 Структурно-фазовий стан та електрофізичні властивості властивості плівкових композитних матеріалів.....</b>	<b>33</b>
3.1 Фазовий склад композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал.....	33
3.2 Динаміка формування композитних матеріалів на основі феромагнітних наночастинок і провідником матриці (графену).....	37
3.3 Аналіз АСМ-зображень масивів наночастинок як складових компонент композитних матеріалів.....	44
3.4 Електрофізичні властивості композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал.....	50
<b>Висновки.....</b>	<b>54</b>
<b>Перелік джерел посилання.....</b>	<b>56</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ І СКОРОЧЕНЬ

НЧ – наночастинки;

УМНЧ – упорядковані масиви наночастинок;

МШГ – мультишаровий графен;

ВОГ – відновлений оксид графену;

П – підкладка;

т.р. – твердий розчин;

$C_{\text{НЧ}}$  – концентрація наночастинок у розчині;

$T_{\text{п}}$ ,  $T_{\text{в}}$  – температура підкладки, відпалювання;

$D_i$  – густина матеріалу плівки;

ПАР – поверхнево-активні речовини;

ПЕМ – просвічуючий електронний мікроскоп;

РЕМ – растровий електронний мікроскоп;

АСМ – атомно-силовий мікроскоп;

$a$  – параметр ґратки;

$d_{hkl}$  – міжплощинна відстань;

$hkl$  – кристалографічні індекси Міллера;

ТКО – термічний коефіцієнт опору;

Ру – феромагнітний сплав пермалой  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$

## 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 Кристалічна структура і фазовий склад композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал

Фізичні властивості композитних матеріалів суттєво залежать від їх структурно-фазового стану, який може змінюватися у залежності від умов отримання та термообробки [13-15]. Серед композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал широке практичне застосування знайшли системи на основі Fe (феромагнетик) та Ag або Au (немагнітні метали).

Двокомпонентні системи Fe-Ag та Fe-Au у масивному стані згідно діаграми стану [16] характеризуються обмеженою взаємною розчинністю компонент. Однак, дослідження останніх років показали, що структурно-фазовий стан даних систем суттєво залежить як від методики, так і від умов отримання. Так, наприклад, автори робіт [17, 18] показали, що компоненти систем на основі Co і Ag та Co і Au, аналогічно до систем на основі Fe і Ag та Fe і Au, майже не перемішуються перебуваючи у масивному стані [16]. Однак, використовуючи метод одночасної конденсації для формування зразків, можна реалізувати утворення гранульованого твердого розчину (т.р.) [19]. Авторами роботи [17] був зроблений висновок, що в композитних матеріалах Co-Ag та Co-Au, можливе формування метастабільних твердих розчинів, при цьому може також фіксуватися часткове утворення гранульованого стану.

Для композитних матеріалів на основі Fe і Ag та Fe і Au можна реалізувати умови та підібрати метод формування такий, щоб відбулося або збереження індивідуальності окремих компонент, або формування твердих розчинів [22-24]. Так, наприклад, автори роботи [23] для комбінованого мультишару, що складається з двох частин (I –  $[\text{Ag}(2,6)/\text{Fe}(0,2)]_{75}$  та II –  $[\text{Ag}(2,6)/\text{Fe}(1,5)]_{75}$ ) показали, що при зменшенні товщини магнітного шару

відбувається зміна його структури. Багатошарова магнітна структура періодичного типу переходить до структури, у якій відбувається перемішування компонент по всьому об'єму (рисунок 1.1). Також для перемішування компонент у системах Fe-Ag та формування однофазної кристалічної структури автори роботи [24] запропонували застосувати метод імпульсного лазерного осадження. Особливістю методики, запропонованої у роботі [24], було те, що піжкладка Si(111)/SiO<sub>2</sub> охолоджувалася до температури 150 К. Авторами [24] було показано, що перехід однофазної структури до двофазної відбувається за концентрації атомів срібла 40 ат. %.

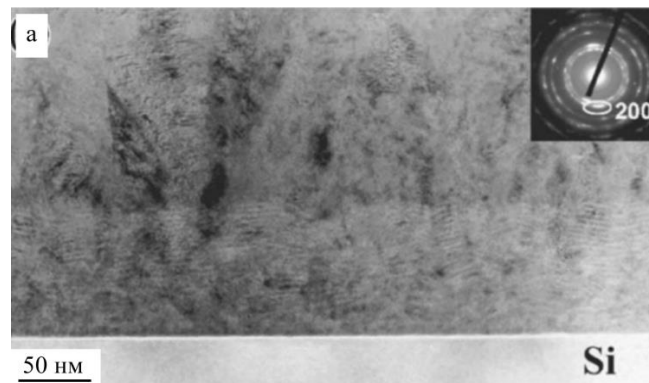


Рисунок 1.1 – Світлопольне зображення та дифракційна картина (на вставці) структури мультишару Ag(2,6)/[Ag(2,6)/Fe(0,2)]<sub>75</sub>/[Ag(2,6)/Fe(1,5)]<sub>25</sub>/Ag(2,6)/П, отримане методом cross-section [24]

Процеси формування твердих розчинів у композитних матеріалах Fe-Au були проаналізовані у роботі [25] на прикладі серії нанорозмірних кластерів за  $c_{\text{Fe}} = 33-79$  ат.%. Структура цих кластерів згідно до результатів мають монокристалічну структуру з середнім розміром, який змінюється при зміні концентрації магнітної компоненти. Максимальний розмір кластерів був отриманий за концентрації атомів Fe, яка становила 65 ат.%. При цьому незалежно від концентрації компонент (позиція 2, на рис. 1.2) кластери за  $c_{\text{Fe}} = 65$  і 79 ат.% формують ОЦК ґратку, параметр якої становить  $a = 0,339$  та



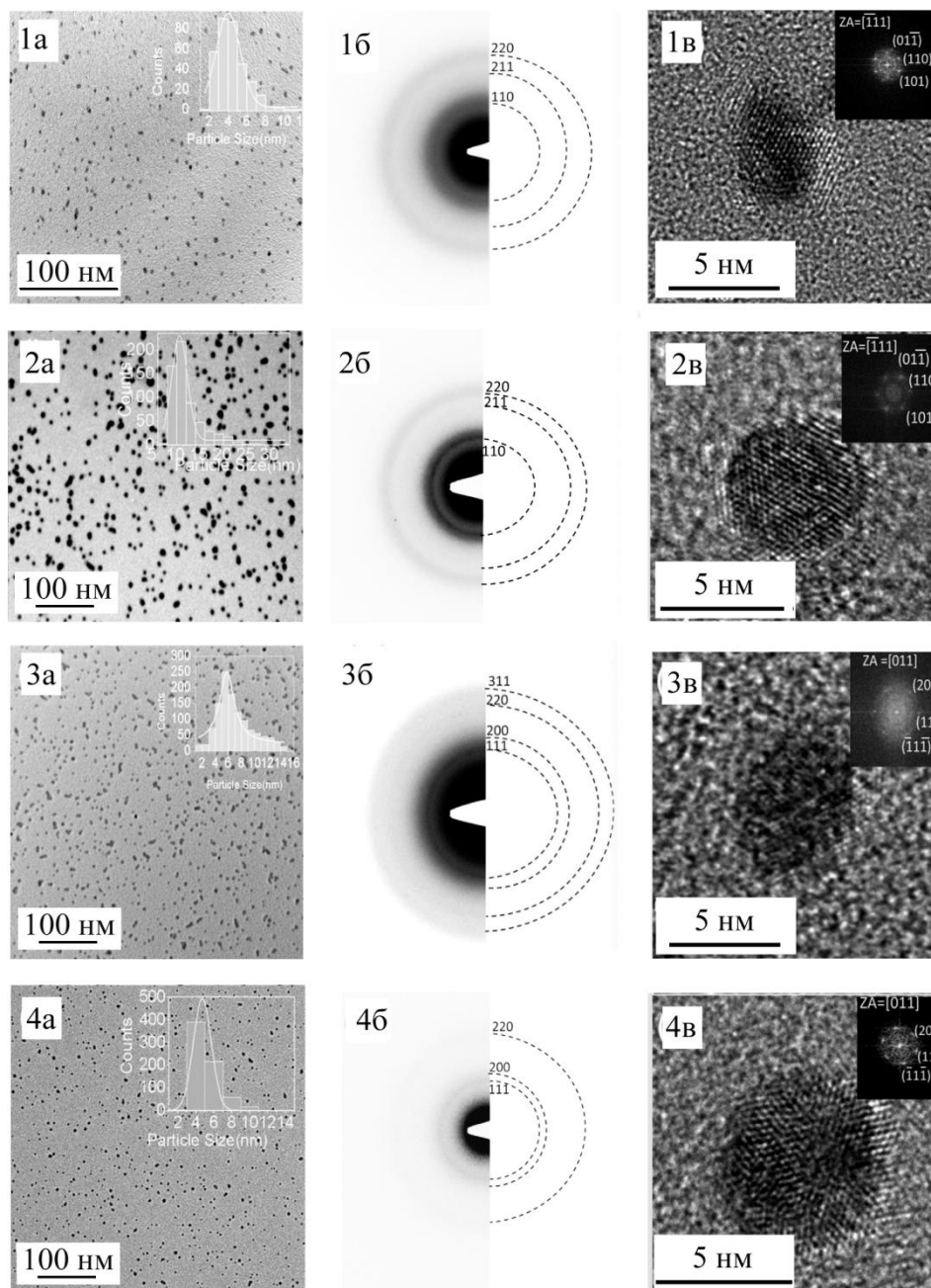


Рисунок 1.2 – Світлопольне зображення структури кластерів Fe у немагнітні матриці (1, 3), дифракційні картини (2) при різних концентраціях атомів Fe у вихідній системі 79 (а), 65 (б), 53 (в) та 33 ат.% (г) [25]

0,330 нм відповідно. Зменшення концентрації атомів Fe до 53 ат.% призводить до фазового переходу та утворення ГЦК ґратки з параметром  $a = 0,415$  нм. Формування однофазної структури (ОЦК або ГЦК у залежності від вмісту немагнітної компоненти) свідчить про взаємну розчинність атомів Au і Fe [25].

Також у літературі зустрічаються роботи, в яких описано, що у композитних матеріалах Fe-Au спостерігається формування упорядкованої фази  $L1_0$ . Це можна реалізувати змінивши або режим термообробки, або температури підклади безросередньо у процесі конденсації [26].

Часто двокомпонентні феромагнітні сплави стають альтернативою застосування феромагнітних металів при формування функціональних елементів електроніки. Двокомпонентні феромагнітні сплави дозволяють забезпечити низьку коерцитивність, високі поля насичення (до 2 Тл), а також характеризуються високою температурною стабільністю. Поміж магнітом'яких сплавів можна виділити сплави Ni-Fe за  $c_{Fe}$  до 50 ат.% (пермалоеві сплави). Згідно літературних даних фазовий стан плівок пермалою після осадження – ГЦК- $Ni_3Fe$ , а параметр ґратки змінюється у межах від 0,354 до 0,359 нм у залежності від концентрації компонент та не змінюється після термообробки до 900 К (рис. 1.3а) [27]. Лише за  $T_b > 900$  К

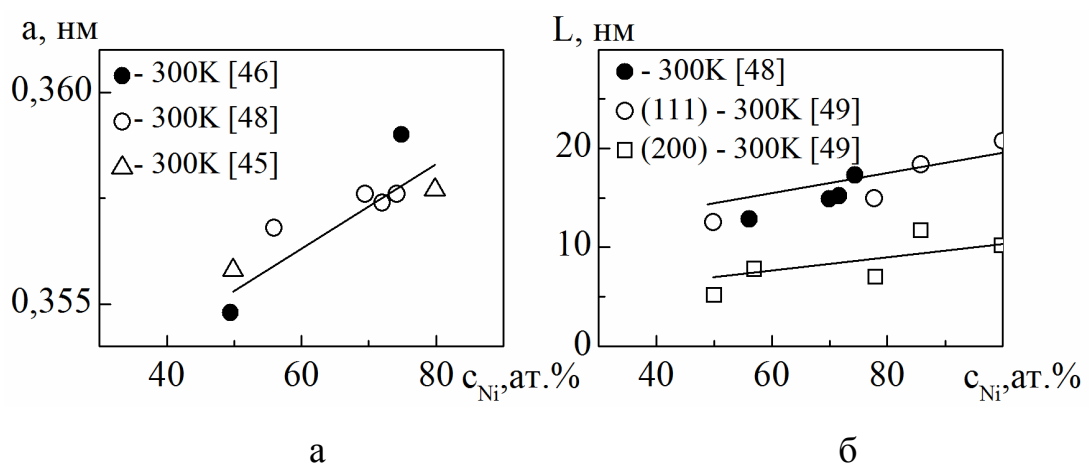


Рисунок 1.3 – Концентраційні залежності параметра решітки (а) та середнього розміру кристалітів (б) тонких плівок сплаву пермалою після конденсації [27]

на електронограмах з'являються лінії оксидних фаз  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Дослідження кристалічної структури показали, що плівок пермалою після конденсації мають дрібнодисперсну лабіринтну структуру, яка є типовою для магнітних матеріалів. Величина з середнього розміру зерна не більша за 20 нм та збільшується при зростанні  $c_{\text{Ni}}$  (рис. 1.3б). Процес термовідпалювання призводить до подальшого зростання кристалітів до (40-50) нм. Це свідчить про той факт, що структурно-фазового стан плівок пермалою не залежить від метода їх одержання.

## 1.2 Структура композитних матеріалів типу феромагнетик-діелектрик

Для формування композитних матеріалів типу феромагнетик-діелектрик, як правило, використовуються різні методи, що дозволяють реалізувати одночасне осадження на підкладку металевої та діелектричної компоненти (магнетронне, іонно-променеве, резистивне тощо) [28], а також такі методи як зол-гель та іонна імплантація [29, 30].

На рисунку. 1.4а поданий мікрознімок кристалічної структури, отриманий методом «cross-section» просвічуючої електронної мікроскопії від плівкового зразка загальною товщиною 30 нм, сформованого методом одночасного термічного випарування Co та SiO при вмісті кобальту  $x = 83,33\%$  [31]. Зразок складається із наногранул Co, між якими формуються канали з SiO. Причина сегрегації SiO на поверхні гранул Co згідно з [31] полягає у зменшенні енергії системи внаслідок того, що поверхнева енергія SiO менша ніж у Co. Середній розмір зерен магнітної компоненти, які рівномірно розподілені у матриці діелектричного матеріалу, становить близько 6 нм.

У роботі [22] була запропонована методика формування композитних матеріалів шляхом конденсації багаточислової структури  $[\text{Co}(0,7)/\text{SiO}_2(3)]_{10}/\text{SiO}_2(10)/\text{Si}$  (у дужках вказана товщина у нм) з

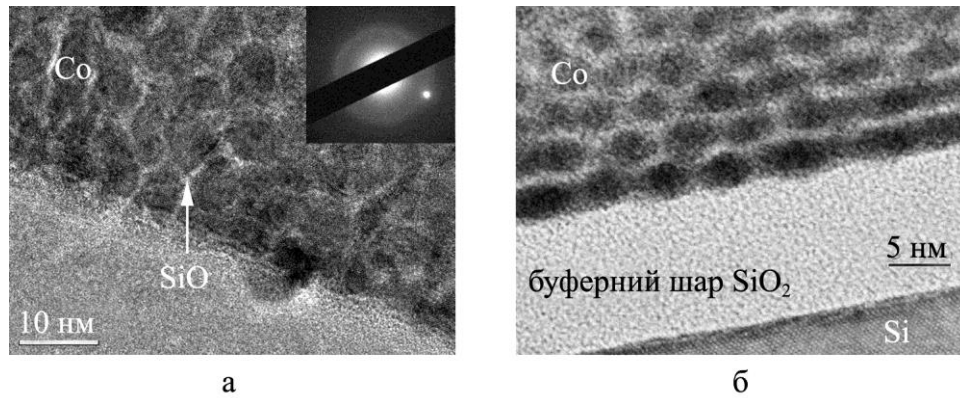


Рисунок 1.4 – Мікроснімки кристалічної структури, отримані методом «cross-section» просвічуючої електронної мікроскопії від плівкового зразка загальною товщиною 30 нм, отриманого методом одночасного термічного випарування Co та SiO при  $x(\text{Co}) = 83,33\%$  [31], та багатошарової плівкової структури  $[\text{Co}(0,7)/\text{SiO}_2(3)]_{10}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  [32] після конденсації

ультратонкими шарами. Застосування додаткового буферного шару SiO<sub>2</sub> товщиною 10 нм спричиняє тривимірне зростання гранул Co у вигляді сферичних кластерів. Автори роботи [22] також вважають, що таке зростання магнітного матеріалу на поверхні буферного шару відбувається внаслідок різниці між поверхневими енергіями Co та SiO<sub>2</sub>. Наступний шар аморфного SiO<sub>2</sub> ідеально змочує цей гранульований шар Co, в результаті чого поверхневий шар має форму хвилі. При конденсації наступного шару Co формування кластерів відбувається переважно на заглибленнях шорсткості поверхні. Періодичне повторення нанесення шарів Co та аморфного SiO<sub>2</sub> спричиняє самоорганізоване зростання багатошарової структури (рис. 1.4б) [33]. Середній розмір зерен Co для структури  $[\text{Co}(0,7)/\text{SiO}_2(3)]_{10}/\text{SiO}_2(10)/\text{Si}$  не перевищує 3 нм.

Важливим для подальшого аналізу магнітних властивостей композитних матеріалів є фазовий стан магнітних компонент. Якщо говорити про Co, то в масивному стані у зразка стабілізується низькотемпературна ГЦП-фаза, а поліморфний перехід ГЦП-Co → ГЦК Co відбувається за температур 690-700 К. Однак, як показали результати робіт [34-36], у наночастинках Co,

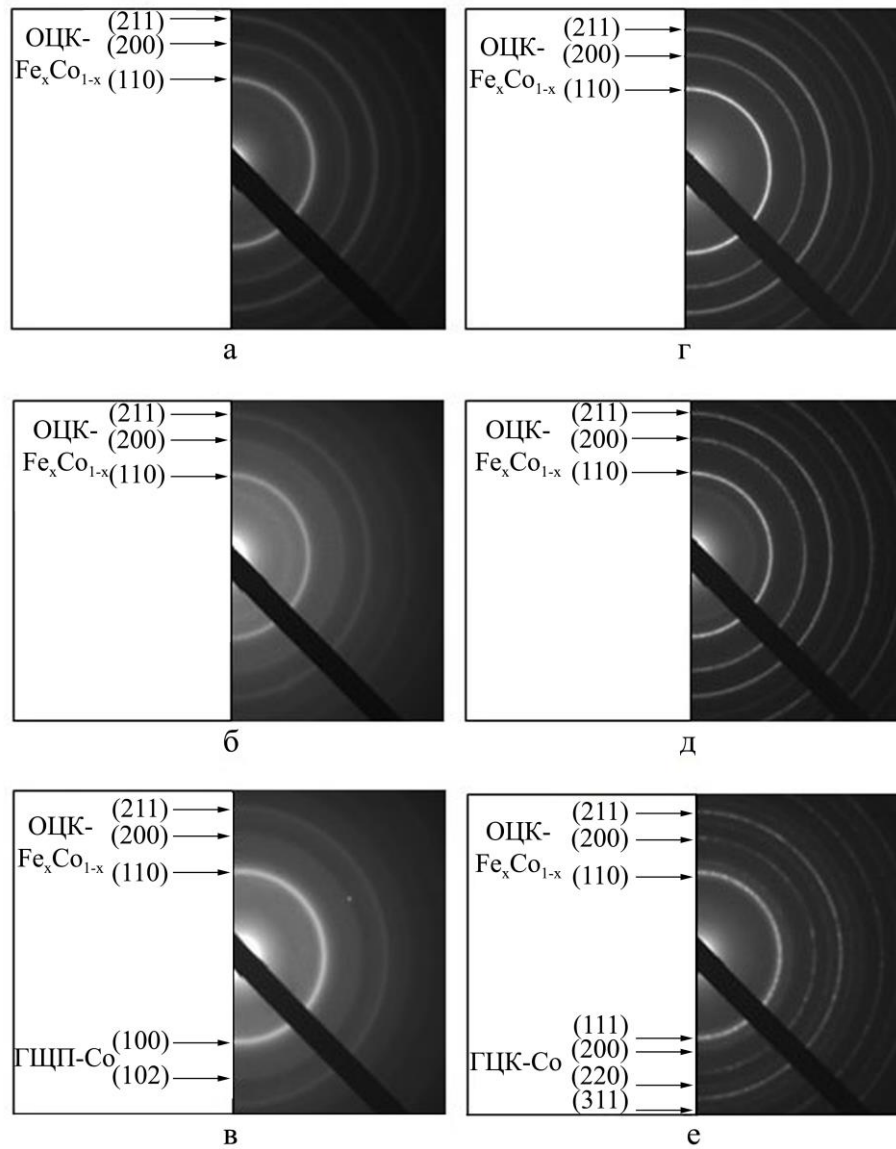


Рисунок 1.5 – Електронограми одношарових плівок  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$  ( $d = 50$  нм) після осадження (а, б, в) та термовідпалювання при  $T_B = 700$  К (г, д, е) (а, г –  $x = 80$ ; б, д –  $x = 50$ , в, е –  $x = 20$  ат.%) [40]

залежно від їх розміру у свіжосконденсованому стані, можуть стабілізуватися тільки ГЦП-фаза (у гранулах, розмір яких перевищує 40 нм), одночасно ГЦП- і ГЦК-фази (якщо розмір гранул змінюється в межах від 20 до 40 нм) і тільки ГЦК-фаза (для гранул з середнім розміром не більшим за 20 нм). При цьому необхідно враховувати, що впровадження Со у діелектричну матрицю може змінити діапазони розмірів наногранул, при яких стабілізуються ГЦП- і ГЦК-фази [37-39].

Результати дослідження [40] кристалічної структури та фазового стану свіжосконденсованих та термооброблених при  $T_b = 700$  К плівок феромагнітних сплавів Fe-Co за різних концентрацій магнітної компоненти подані на рисунку 1.5. Згідно з даними електронно-мікроскопічних та електронографічних досліджень як для свіжосконденсованих (рис. 1.5 а, б), так і відпалених за температури 700 К (рис. 1.5 г, д), одношарових зразків товщиною  $d = 10-80$  та  $x > 30$  ат.% їх фазовий склад відповідає ОЦК  $Fe_xCo_{1-x}$  з параметром ґратки  $a = 0,292-0,293$  нм. Для свіжосконденсованих плівок з  $x < 30$  ат.% на електронограмах фіксуються лінії, які відповідають відбиттям від кристалографічних площин ОЦК та ГЦП ґраток (рис. 1.5 в). Їх фазовий стан представляє собою комбінацію твердого розчину ОЦК- $Fe_xCo_{1-x}$  та ГЦП-Co. Параметр решітки твердого розчину дорівнює  $a_{т.р.} = 0,291-0,294$  нм, а фаза ГЦП-Co має наступні параметри:  $a = 0,250-0,253$  нм і  $c = 0,410-0,413$  нм. У процесі відпалювання при  $T_b = 700$  К, на електронограмах з'являються лінії, що належать ГЦК-фазі. Таким чином, сплави на основі Fe і Со у тонкоплівковому стані після термообробки залишаються двофазними. На електронограмах фіксуються лінії від ОЦК- $Fe_xCo_{1-x}$  та ГЦК-Co. Щодо фіксації ГЦК-Co нижче температури поліморфного переходу в масивному Со ( $T_0 = 690-700$  К), то автори [40] окреслюють дві можливі причини: високотемпературна фаза Со стабілізується як метастабільна або рефлексії від ГЦК-Co відповідають відбиттям від сукупності дефектів пакування в ГЦП-Co, яка має ГЦК структуру.

Рисунок 1.6 ілюструє типовий мікрознімок кристалічної структури та

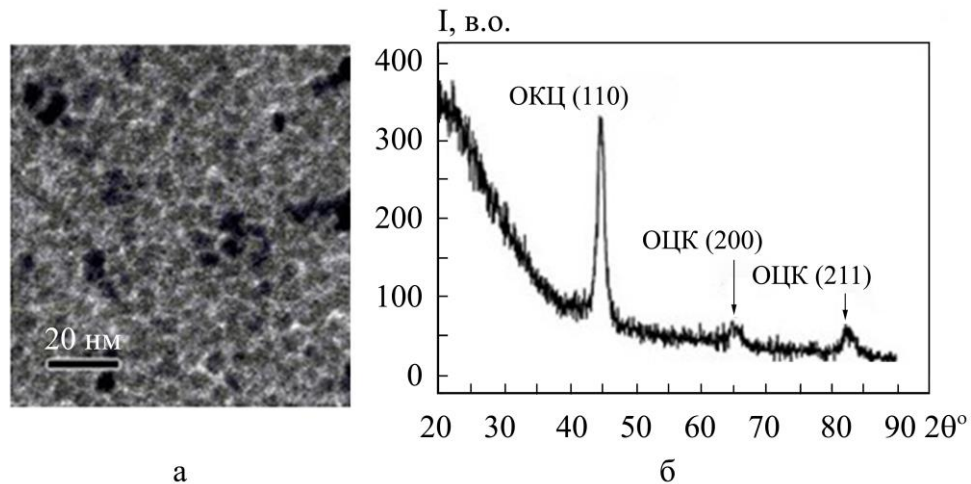


Рисунок 1.6 – Мікроснімок кристалічної структури (а) та рентгенограма (б) від плівкового зразка на основі феромагнітного сплаву  $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$  та діелектричної матриці  $\text{SiO}_2$ . Концентрація магнітної компоненти у зразку становить  $x = 60\%$ , загальна товщина зразка 300 нм [42]

рентгенограму від плівкового зразка загальною товщиною 300 нм на основі феромагнітного сплаву  $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$  та діелектричної матриці  $\text{SiO}_2$  (концентрація магнітної компоненти  $x = 60$  об.%) [41]. На рентгенограмі фіксується ОКЦ-фаза, що відповідає сплаву  $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ , а діелектрична складова знаходиться в аморфному стані. Середній розмір зерен магнітної компоненти становить 6,2 нм, а ширина діелектричних каналів – 1 нм. Для системи на основі феромагнітного сплаву  $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$  та діелектричної матриці  $\text{SiO}_2$  при феромагнітного сплаву  $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$  та діелектричної матриці  $\text{SiO}_2$  (концентрація магнітної компоненти  $x = 60$  об.%) [41]. На рентгенограмі фіксується ОКЦ-фаза, що відповідає сплаву  $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ , а діелектрична складова знаходиться в аморфному стані. Середній розмір зерен магнітної компоненти становить 6,2 нм, а ширина діелектричних каналів – 1 нм. Для системи на основі феромагнітного сплаву  $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$  та діелектричної матриці  $\text{SiO}_2$  при  $c(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}) = 30,5$  об.% на електронограмах також фіксується лише ОКЦ-фаза, що відповідає гранулам  $\text{FeCo}$ , середній розмір яких становить 3,3 нм [13]. Процес термовідпалювання до 573 К призводить до монотонного зростання їх розмірів у 1,5 рази (рис. 1.7).

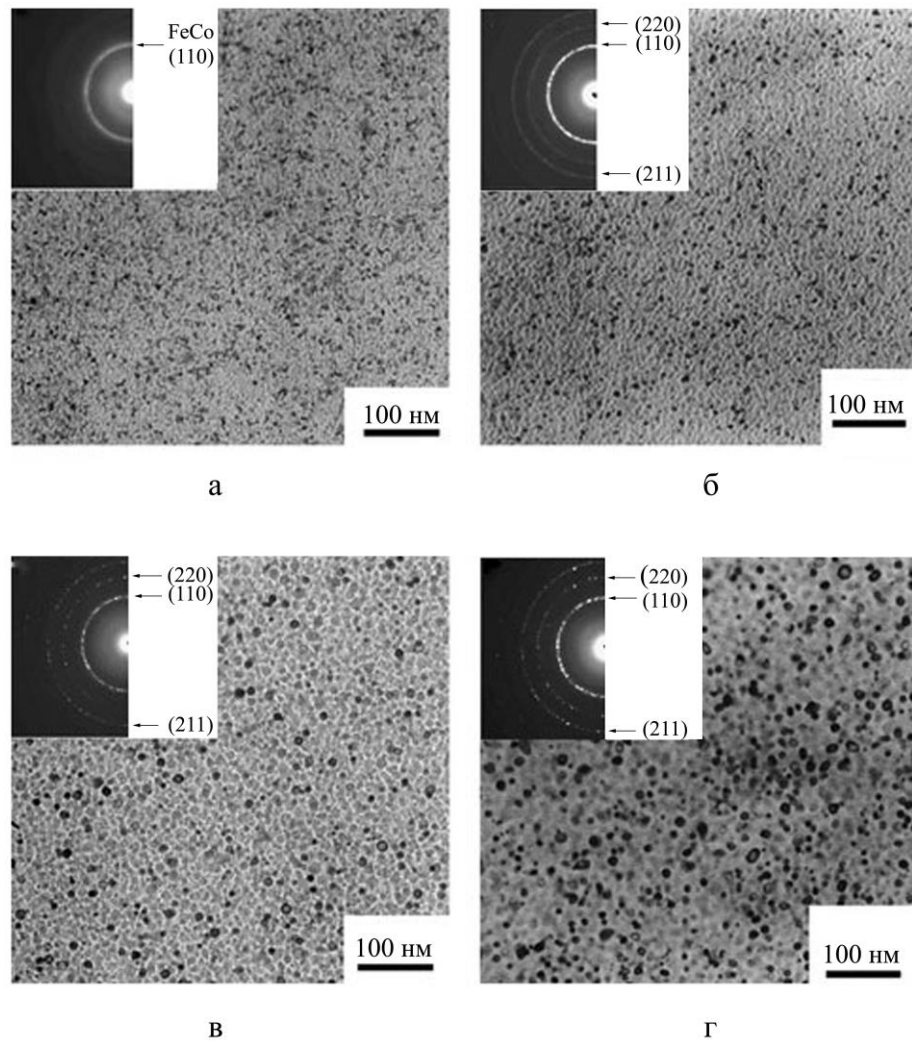


Рисунок 1.7 – Мікрознімки кристалічної структури та дифракційні картини (на вставках) від плівкового зразка на основі феромагнітного сплаву  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  та діелектричної матриці  $\text{SiO}_2$  при концентрації магнітної компоненти  $x = 30,5\%$  після конденсації (а) та відпалювання до 373 (б), 473 (в) та 573 К (г) [43]

### 1.3 Формування упорядкованих масивів із наночастинок і нанорозмірного графену

Дослідження фізичних властивостей упорядкованих масивів наночастинок (УМНЧ) або нанорозмірного мультишарового графену (МШГ) передбачає процес формування суцільних плівок даних матеріалів на різних типах підкладок відносно великої площі (рис. 1.8). Даний тип композитних



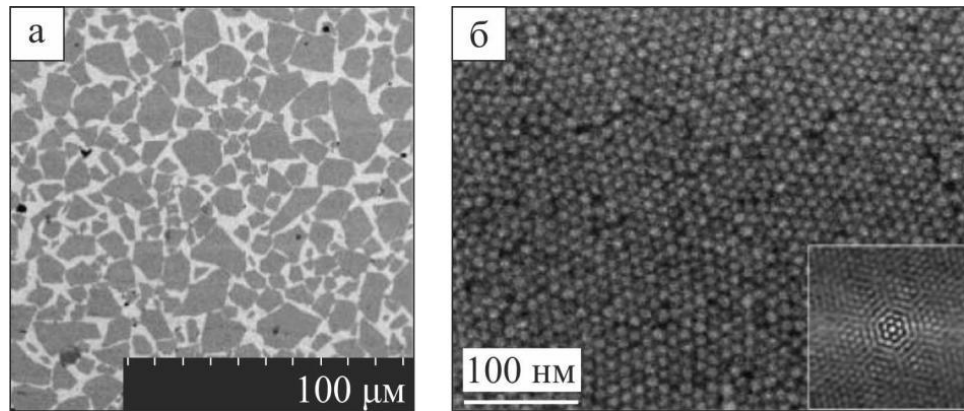


Рисунок 1.8 – Мікроснімки поверхні шару нанорозмірного графену (а) та масиву із наночастинок (б), що були отримані з використанням методу Ленгмюра – Блоджетт [44, 45]

матеріалів є перспективним при формуванні функціональних елементів сенсорів неелектричних величин. Для формування суцільних шарів використовуються різноманітні методики: розпилення спреєм, спінь-коатинг, занурення, Ленгмюра – Блоджетт та ін.

Комбінуючі зазначені вище методи, можна формувати мультишари з композиційни матеріалів різних типів у довільній послідовності. При цьому має концентрація вихідного матеріалу у розчиннику. У першу чергу це стосується методів спінь-коатингу та занурення. При використанні цих методів на поверхні підкладки практично неможливо сформувати суцільний шар матеріалу за низьких концентрацій. У випадку методу Ленгмюра – Блоджетт відносно мале значення концентрація матеріалу компенсується концентрацією матеріалу, що наноситься на поверхню поділу вода/повітря. У роботі [46] було досліджено особливості процесу розподілу НЧ оксидів заліза, що наносилися методом спінь-коатингу на підкладках з Si/SiO<sub>2</sub> [56]. Автори роботи [47] вивчили як впливая надлишкова концентрація сурфактанту на формування упорядкованого, рівномірно розподіленого масу наночастинок FePt отриманих методом занурення на підкладки з Si/SiO<sub>2</sub>.

Методи синтезу наночастинок, що відомі на сьогоднішній день, дозволяють отримати масиви НЧ з відносно високою їх концентрацією у розчині. У випадку мультишарового графену, розчини, що використовуються при їх формуванні мають зазвичай концентрацію порядку 1 мг/мл. Це власне

і є причиною застосування методу Ленгмюра – Блоджетт при одержання суцільних шарів МШГ. У роботі [48] суцільні шари МШГ було сформовано шляхом використанням вищезазначеної технології. Альтернативним варіантом є технологія формування шарів МШГ на основі оксиду графену, який відновлюється, для того щоб видалити оксидні групи. Даний метод був використаний у парці [49]. Зазначимо, що матеріали, сформовані з використанням даного методу, характеризуються високою дефектністю. Останнє є важливо при формуванні чутливих елементів функціональної електроніки. Так, наприклад, на чутливість сенсорів газу, сформованих на основі МШГ, впливає густина дефектів у його площині [50].

Також при формуванні чутливих елементів сенсорів неелектричних величин часто використовують такі методи як термічне осадження у вакуумі, хімічна модифікація для формування композитних матеріалів на основі МШГ та НЧ. У процесі термічного осадження у наслідок особливостей процесів змочування на поверхні графену утворюються металеві кластери [51]. Їх розмір буде залежати від кількості матеріалу, що наноситься та температури підкладки. У той же час, формування композитних матеріалів шляхом використання методу хімічної функціоналізації графену (графен оксиду) дозволяє отримати декорований графен вже безпосередньо у розчинах. Це дозволяє розширити область застосування таких структур. Використання описаних вище методів дозволяє отримати композитні матеріали на основі МШГ і НЧ, забезпечуючи при цьому необхідно взаємодію на електронному рівні.

У роботі [52] було сформовано нанокompозитний матеріал Графен/НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Даний матеріал може знайти практичне використання при очистці від органічних забрудників води (рисунок 1.9). У роботі [53] показано наскільки ефективним може бути використання такого композу при застосуванні для магніто-резонансної томографії, або при поглинанні мікрохвильового випромінювання.

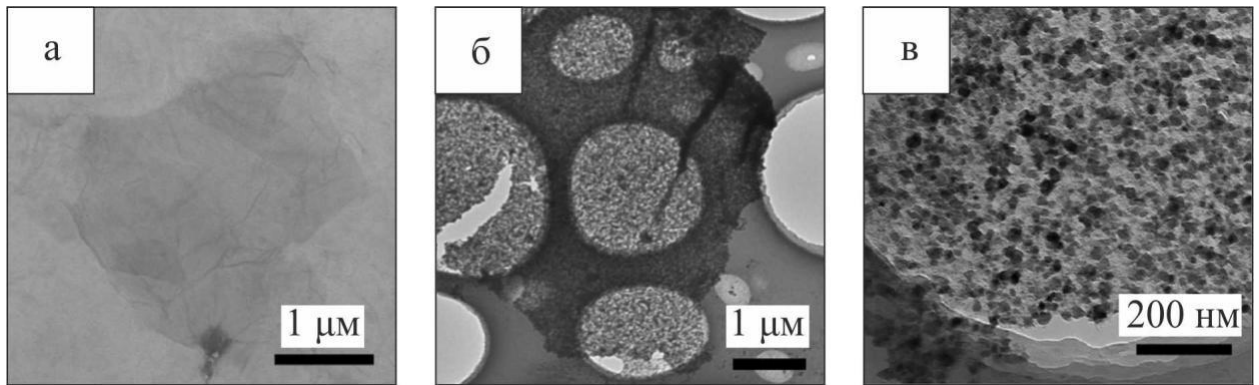


Рисунок 1.9 – Світлопольне зображення, отриманого методом ПЕМ, композитного матеріалу на основі графену та наночастино  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [52]

Принцип роботи датчика на основі композитних матеріалів Графен/НЧ Au, що може бути використаний для детектування біологічних молекул описаний у роботі [54]. Композитні матеріали на основі графену та наночастинок можуть бути використані при формуванні функціональних елементів сенсорів газу  $\text{H}_2$  [55].

## **2 ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ З ВПРОВАДЖЕНИМИ НАНОЧАСТИНКАМИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СТАНУ**

У результаті проведеного аналізу літературних даних було визначено мету даного етапу досліджень: вивчення особливостей структурно-фазового стану в процесі термообробки та з зміною концентрації компонент композитних матеріалів на основі сплаву  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  і Ag та Co і SiO; розробка методики формування композитних матеріалів на основі наночастинок і мультишарів нанорозмірного графену та аналізу їх структури.

При проведенні експериментальних досліджень були використані такі методи:

- пошарова та одночасна вакуумна конденсація композитних матеріалів на основі  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  і Ag та Co і SiO;
- метод кварцового резонатора та оптичні методи для контролю ефективної товщини плівок в процесі їх конденсації та після конденсації;
- методики Ленгмюра- Ленгмюра – Блоджетт та спін-коатингу для формування композитних матеріалів на основі НЧ та МШГ;
- просвічувальна електронна мікроскопія та електронографія для вивчення структурно-фазового стану плівкових матеріалів;
- рентгенівський мікроаналіз для визначення концентрації компонент у композитних матеріалах;
- атомно-силова мікроскопія для аналізу топології поверхні отриманих зразків
- термообробка в умовах високого вакууму.

Нижче наведений опис приладів та методів, які використовувалися під час експериментальних досліджень.

## 2.1 Формування композитних матеріалів типу ферромагнітний метал-немагнітний метал та ферромагнітний метал-діелектрик

Конденсація плівкових гранульованих структур та композиційних матеріалів відбувалося у вакуумній камері установки ВУП-5М при тиску газів залишкової атмосфери  $p \cong 10^{-4}$  Па на ситалові підкладки. У якості випарників використовувались електронно-променеві гармати діодного типу. Швидкість випарування металів змінювалась в межах (0,05 – 0,3) нм/с. Швидкість конденсації зразків складала (0,03 – 0,2) нм/хв.

Товщина сконденсованих компонент гранульованих та композиційний ним плівок контролювалася “*in situ*” методом кварцового резонатора за допомогою. Для забезпечення необхідної термостабільності використовували кварц РГ-08 із низьким температурним коефіцієнтом лінійного розширення.

Для розрахунку ефективної товщини сконденсованих зразків використовувалося співвідношення:

$$d = \frac{N_q \cdot \rho_q}{\rho_f \cdot f^2} \cdot (f_q - f), \quad (2.1)$$

де  $N_q$  – частотна стала для сколу кварцового кристалу,  $N_q = 1,668 \cdot 10^5$  Гц·см;  $\rho_q$ ,  $\rho_f$  – густина плівки та кварцу відповідно,  $\rho_q = 2,65$  г/см<sup>3</sup>;  $f_q$ ,  $f$  – резонансні частоти кварцової пластини до та після осадження на неї зразків відповідно.

Підкладкотримач було виготовлено у формі барабану (рис. 2.1), що забезпечувало можливість в одному технологічному циклі осаджувати до 10-ти зразків з різними товщинами [56]. Також у конструкції підкладко-тримача було вмонтовано нагрівач для можливості підігріву зразка. Контроль температури підкладки в процесі осадження плівок здійснювався за допомогою термопари.

Також метод одночасної конденсації був реалізований з використанням спеціально виготовленого підкладкотримача на якому розташовувалось в ряд

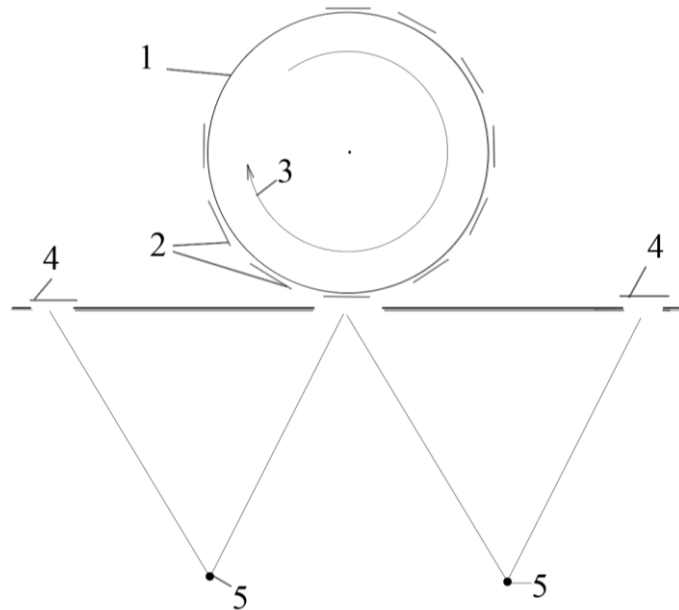


Рисунок 2.1 – Структура тримача підкладок, виготовленого у формі барабану: 1 – підкладкотимач; 2 – підкладки, на які безпосередньо осаджувалися плівкові композитні матеріали; 3 – напрям обертання; 4 – пластини кварцу для «*in situ*» контролю товщини кожного компоненту системи; 5 – електронно-променеві гармати

між кварцовими резонаторами до 10 підкладок одночасно (рисунок 2.2.а). Для контролю швидкості конденсації протягом всього часу осадження для дотримання заданої стехіометрії по всій товщині плівкової системи була використана програма контролю швидкості конденсації одночасно з двох джерел з використанням двох кварцових пластин [56].

Виходячи із геометрії розташування випарників, підкладок та кварцових пластин, схематично представлено на рисунку 2.2б, здійснювався розрахунок ефективної товщини окремих компонент для заданої точки підкладки П за співвідношенням для точкового випарника [56]:

$$d_1 = d_{01} \cdot \left[ 1 + \left( \frac{l_1}{h} \right)^2 \right]^{-\frac{3}{2}}, \quad d_2 = d_{02} \cdot \left[ 1 + \left( \frac{l_2}{h} \right)^2 \right]^{-\frac{3}{2}}, \quad (2.2)$$

де  $d_0$  – товщина плівки в точці над випарником.

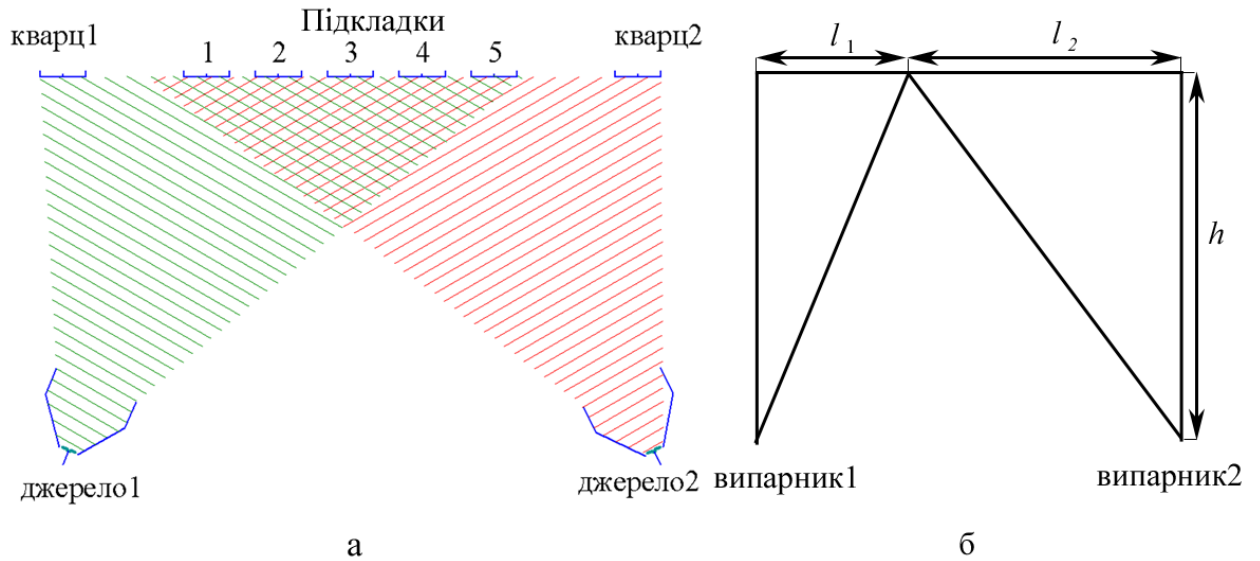


Рисунок 2.2 – Структура системи гармати-підкладки-кварцові пластини для формування композитних матеріалів за різних концентрацій компонент (а) та геометрія для розрахунку концентрації (б)

На основі отриманих даних за співвідношеннями (2.2) проводилися розрахунки концентрації компонент для кожного з отриманих плівкових зразків за співвідношенням:

$$c_{Fe} = \frac{D_{Fe} d_{Fe} \mu_{Fe}^{-1}}{D_{Fe} d_{Fe} \mu_{Fe}^{-1} + D_{Ag} d_{Ag} \mu_{Ag}^{-1}}, \quad (2.3)$$

де  $D$  – густина матеріалу;  $d$  – ефективна товщина компонентів плівкового зразка;  $\mu$  – молярна маса елементів.

Контроль концентрації компонент отриманих зразків також проводився за допомогою енерго-дисперсійного аналізу. Порівняння розрахункових та експериментальних даних щодо концентрації компонент у отриманих зразках показав, що вони співпадають у межах похибки вимірювання.

## 2.2 Методика отримання масивів наночастинок та плівок нанорозмірного графену

Наночастинки  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  і  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  були отримані методом хімічного синтезу, який детально описаний авторами роботи [57].

Розчин багат шарового графену отримувався методом відшарування експандованого графіту в органічному розчиннику НМП. Величина його поверхневої енергії співрозмірна із величиною енергії взаємодії між шарами графену [58]. Це дає змогу розділити попередньо експандовані шари графену, стабілізувати їх у розчині та запобігти повторної агломерації.

Для отримання розчину було використано ультразвукову обробку в ультразвуковій ванні (компанії Bandelin Sonorex 200 W, Німеччина). Після відстоювання протягом 1 дня розчин центрифугувався у центрифугі «Sigma 3-30k» (компанії Sigma, Німеччина рисунок 2.3 а) для видалення невідшарованих фрагментів графіту. У результат було отримано розчин багат шарового графену у НМП із концентрацією 0,1-0,2 мг/мл.

Як магнітні НЧ так і розчин МШГ наносились на підкладки модифікованим методом Ленгмюра – Блоджетт (компанії KSV NIMA TECHNOLOGY, Великобританія) із інтерфейсу повітря/вода в умовах атмосферного тиску (рис. 2.4). Даний метод полягає у формуванні шару матеріалу на поверхні води (1) та її поступовому переносі на підкладку (4) [59]. Нанесення розчину необхідного матеріалу відбувалось методом капання із використанням прецизійного лабораторного мікрошприца об'ємом 50 мкл.

НЧ наносились із розчину у хлороформі, який ідеально підходить для цього процесу за рахунок високої швидкості випарування. З іншого боку він приводить до агломерації МШГ. Для виключення можливості перемішування МШГ із водою через високу масу органічного розчинника НМП, 1 мл хлорної кислоти розміщували в 1 л води. Контроль величини поверхневого натягу відбувається із використанням вагів Вільгельмі (2). Після досягнення певного початкового значення величини поверхневого натягу (1-2 мН/м)



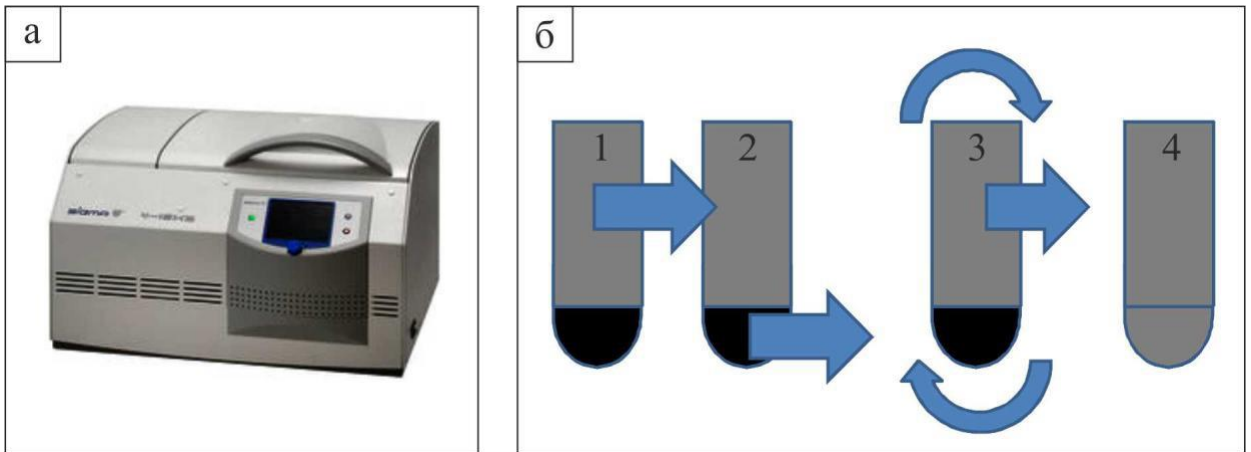


Рисунок 2.3 – Зовнішній вигляд центрифуги Sigma 3-30k (а) та схема оптимізації процесу центрифугації розчину мультишарового графену (б): 1 – видалення невідшарованих фрагментів (300 – 500 g); 2 – видалення малих фрагментів (4k – 5k g); 3 – очистка отриманого матеріалу (300 g до відсутності осаду); 4 – готовий матеріал

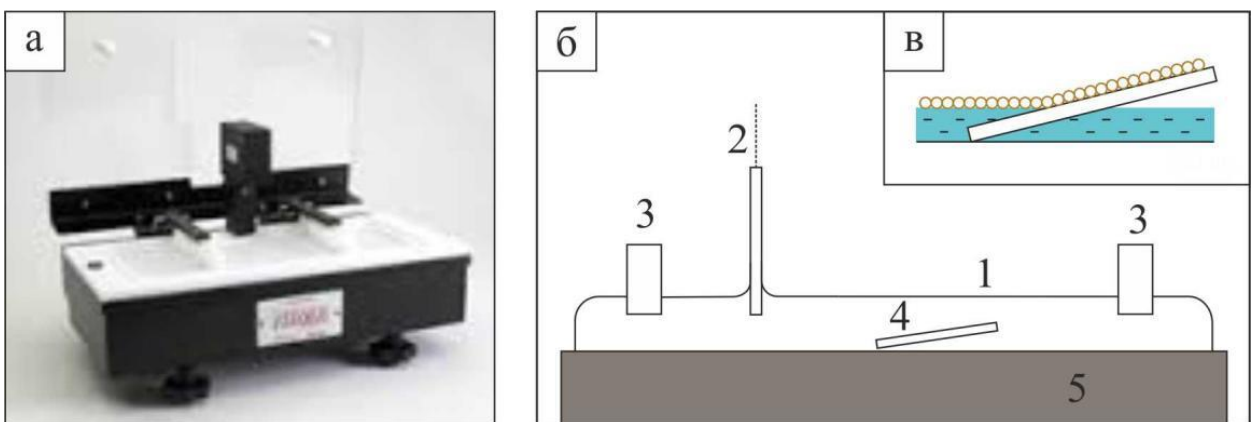


Рисунок 2.4 – Зовнішній вигляд (а) та основні конструктивні елементи (б) установки для формування наноструктурованих композитних матеріалів методом Ленгмюра – Блоджетт (а): 1 – поверхня води; 2 – датчик сили поверхневого натягу (ваги Вільгельмі); 3 – тефлонові бар'єри; 4 – зразок; 5 – тефлонова ванна. Процес осадження сформованої структури на підкладку (в)

починається етап формування шару шляхом повільного стискання тefлонових бар'єрів (3). Цей процес проводився повністю в автоматичному режимі із використанням спеціального програмного забезпечення. Після досягнення необхідної величини поверхневого натягу вода повільно відкачується із тefлонової ванни (5) у результаті чого сформований шар осаджується на поверхню підкладки.

#### **2.4 Методика дослідження структури та фазового складу композитних матеріалів**

Кристалічна структура плівкових зразків та їх фазовий склад залежить від умов одержання та впливу на зразок як в процесі конденсації так і по її завершенню температури, магнітних та електричних полів, деформації тощо. Для проведення досліджень структурно-фазового стану отриманих зразків був використаний просвічуючий електронний мікроскоп ПЕМ-125К. Діапазон збільшень в режимі ПЕМ склав величину  $(1-200) \cdot 10^3$  крат, точність визначення параметру кристалічної решітки  $\pm 0,0001$  нм. У якості підкладок використовувалися монокристалу NaCl на які попередньо були сконденсовані вуглецеві плівки. Після конденсації зразки були препаровані на мікроскопічні мідні або платинові сіточки.

Термообробка мікроскопічних сіточок із досліджуваними плівками проводилася в умовах високого вакууму з застосуванням мідного столику та екранів. Сіточки були поміщені між двома ситалових пластинами що виключало можливість термодифузії атомів міді із столику у досліджувану плівку.

Обробка електроннограм здійснювалася за методикою детально описаною в роботах [60, 61]. Для цього, спочатку на основі електроннограми від еталонної плівки Al, визначалася стала приладу (C). Потім на дифракційних зображеннях отриманих для досліджуваних зразків проводились визначення діаметрів дифракційних кілець. За результатами

вимірювання діаметрів дифракційних кілець розраховувались відповідні ним міжплощинні відстані ( $d_{hkl}$ ) та параметр решітки ( $a$ ). Для розрахунків використовувалися співвідношення для кристалів кубічної сингонії:

$$C = D_{hkl}^0 \cdot d_{hkl}^0, \quad d_{hkl} = \frac{C}{D_{hkl}}, \quad a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (2.4)$$

У якості ілюстрації, на рисунку 2.5.а., наведені мікроструктура плівкової системи на основі Fe та Ag. Аналіз дифракційних картин проводилося з використанням програмного забезпечення, яке детально описане у [62]. Зовнішній вигляд вікна програми, яка використовувалась, наведено на рисунку 2.5.б.

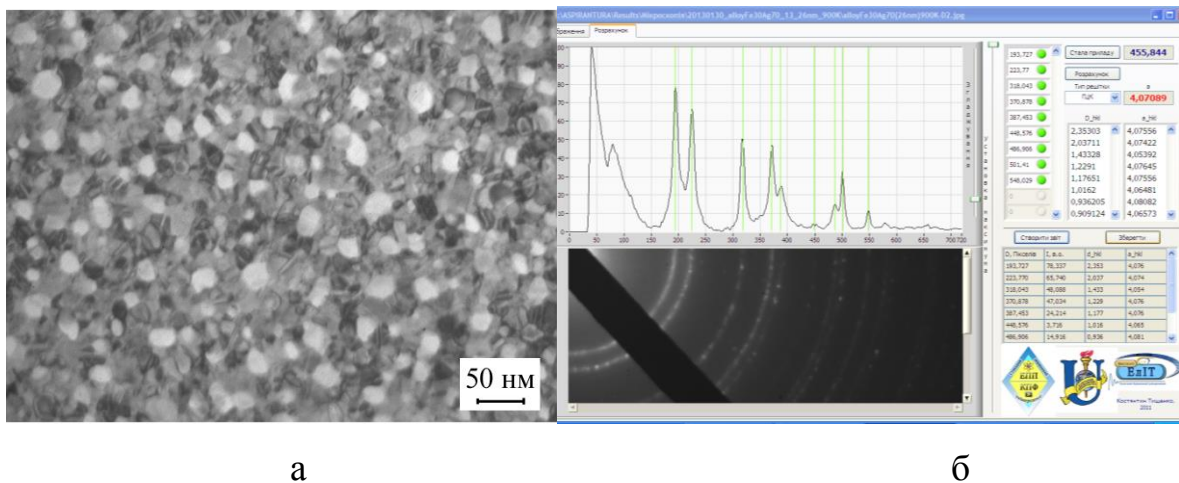


Рисунок 2.5 – Світлопольне зображення кристалічної структури плівкового зразка (а) та вікно програми для аналізу дифракційної картинки (б)

Для дослідження топології поверхні отриманих зразків застосовувалася атомно-силова мікроскопія (АСМ). У даних дослідженнях застосовувався атомно-силовий мікроскоп компанії «Дмен шен Едж». АСМ модуль дає можливість проводити вимірювання у двох режимах: контактному та напівконтактному (тепінг). Для сканування було використано зонди ТЕСПА, із величиною радіусу округлення порядку 15-20 нм та ТЕСПА-С.

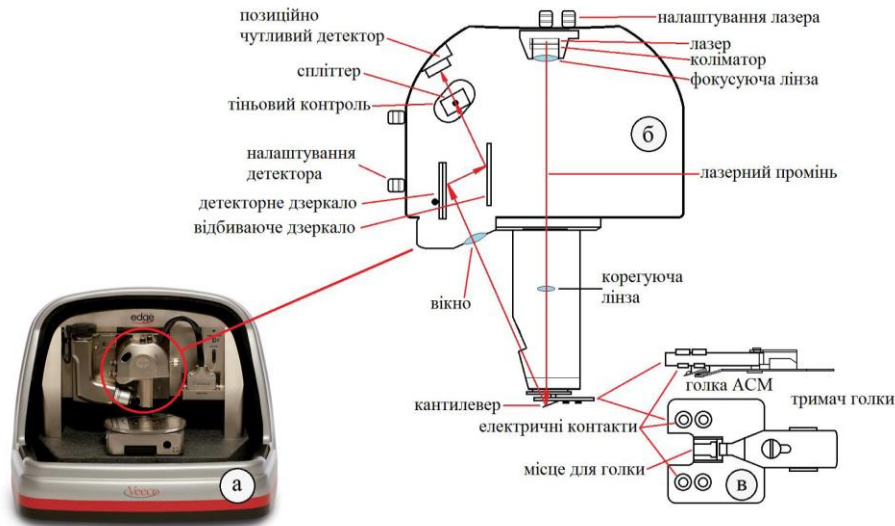


Рисунок 2.6 – Атомно-силовий мікроскоп Dimension Edge: зовнішній вигляд (а) та особливості конструкції скануючого модуля (б) та тримача зонду (в)

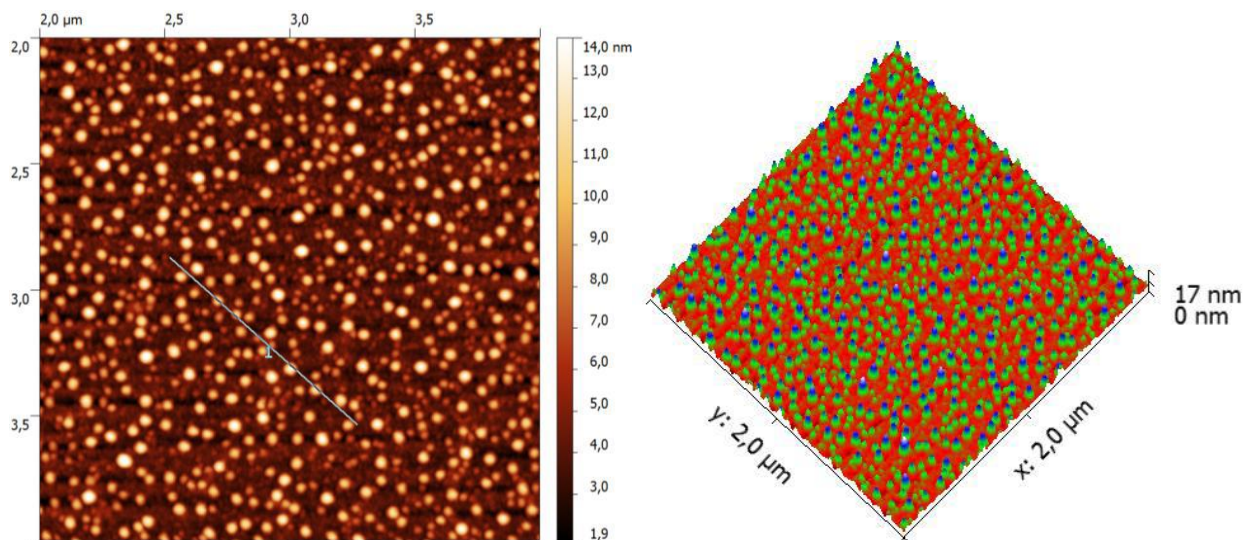


Рисунок 2.7 – 2D- (а) та 3D-зображення (б) масиву наночастинок Co, отриманих методом атомно-силової мікроскопії

Дослідження морфології УМНЧ проводилося безпосередньо після їх формування на підкладці незалежно від технології та умов отримання.

Також для дослідження структурних характеристик використовувався растровий електронний мікроскоп JEOL JSM 7500F.

## 2.4 Аналіз структури масивів наночастинок

Як було показано у роботах [63-65] для характеристики морфології масивів наночастинок використовують такі параметри, як розподіл за розміром, середній, максимальний, мінімальний, найбільш імовірний радіуси частинок, густина розподілу.

Для проведення аналізу електронно-мікроскопічних зображень та розрахунку структурних характеристик масивів НЧ використовувалось розроблене у середовищі програмування LabVIEW 2010 програмне забезпечення. Лицьова панель програми наведена на рисунку 2.8. Дана програма дозволяє задавати режими вимірювання та розрахунків, побудови гістограм розподілу за розміром, проводити масштабування зображень та обирати область дослідження.

Блок-діаграма програмного забезпечення (рис. 2.9) складається з трьох функціональних частин: блоку вхідних параметрів, блоку обробки подій користувача та блоку числової індикації результатів. За допомогою блоку вхідних параметрів при запуску програми проводиться встановлення початкових значень параметрів налаштувань, ініціалізація масивів даних.

Блок обробки подій користувача побудований на базі структури «Event». Структура динамічно реагує на дії з боку користувача (натискання клавіш лицьової панелі, робота з областю зображення), виконуючи відповідну сторінку коду. Також вона містить в собі основні функції та підпрограми, які відпові дають за збір та обробку даних, проведення розрахунків, обробку зображення, графічну та числову індикацію.

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



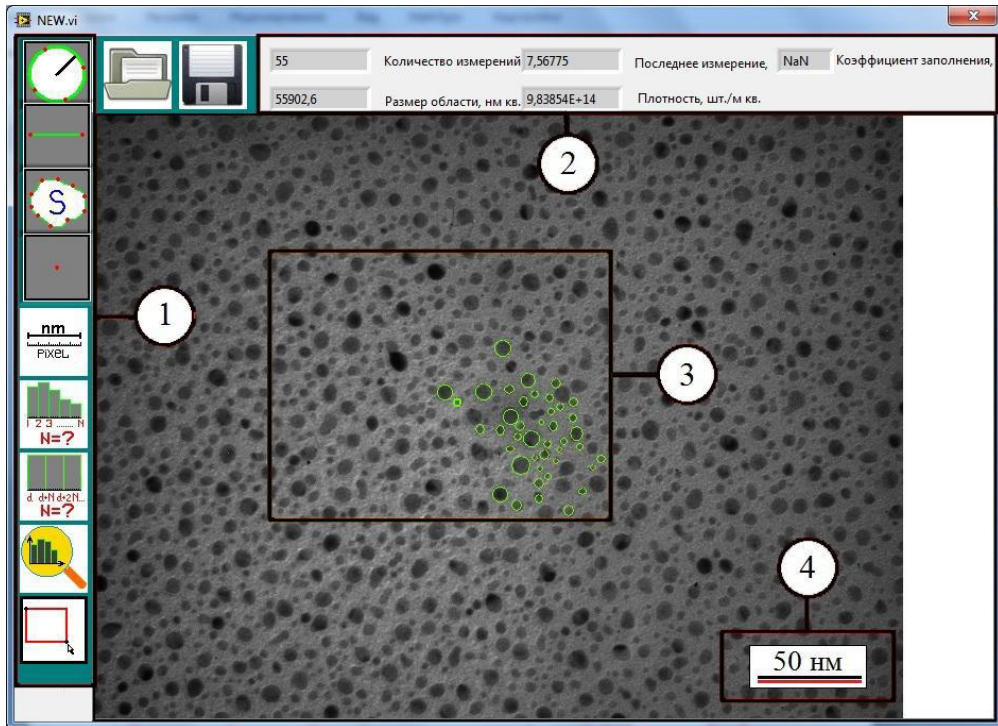


Рисунок 2.8 – Лицьова панель програмного забезпечення для аналізу електронно-мікроскопічних зображень та розрахунку структурних характеристик масивів НЧ: 1 – функціональні кнопки різного призначення; 2 – результати поточного вимірювання; 3 – електронно-мікроскопічне зображення; 4 – еталонна мітка

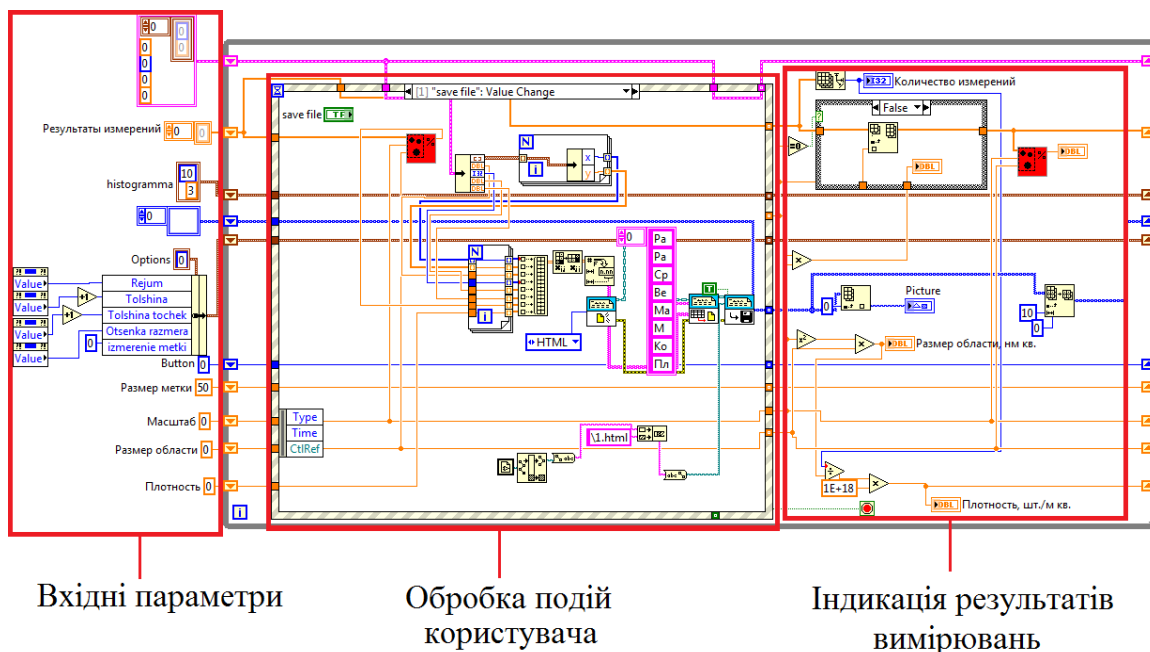


Рисунок 2.9 – Блок-діаграма програми для аналізу електронно-мікроскопічних зображень та розрахунку структурних характеристик НЧ

вимірювань у файл. Інформація зберігається у вигляді таблиць з числовими даними. Також передбачене збереження інформації у графічній формі.

### 2.5 Методика дослідження залежності питомого опору та термічного коефіцієнту опору від температури.

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 2.10.

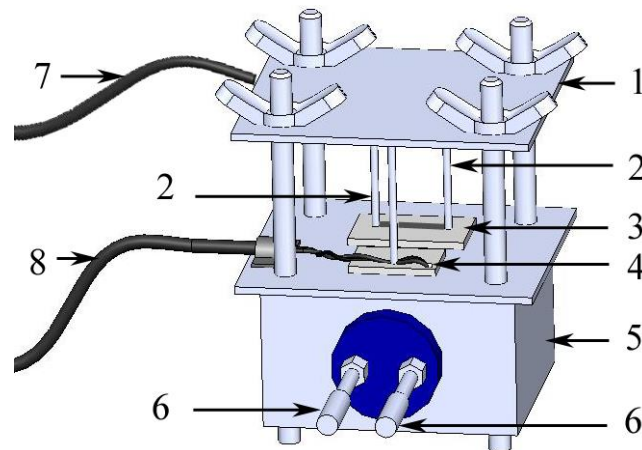


Рисунок 2.10 – Схематичне зображення системи нагрівач-зразок-електричні контакти: 1 – тримач електричних контактів; 2 – електричні контакти телескопічного типу; 3 – підкладка з нанесеним на неї плівковим зразком; 4 – термопара; 5 – корпус нагрівача; 6 – контакти нагрівача; 7 – дроти для вимірювання опору; 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.

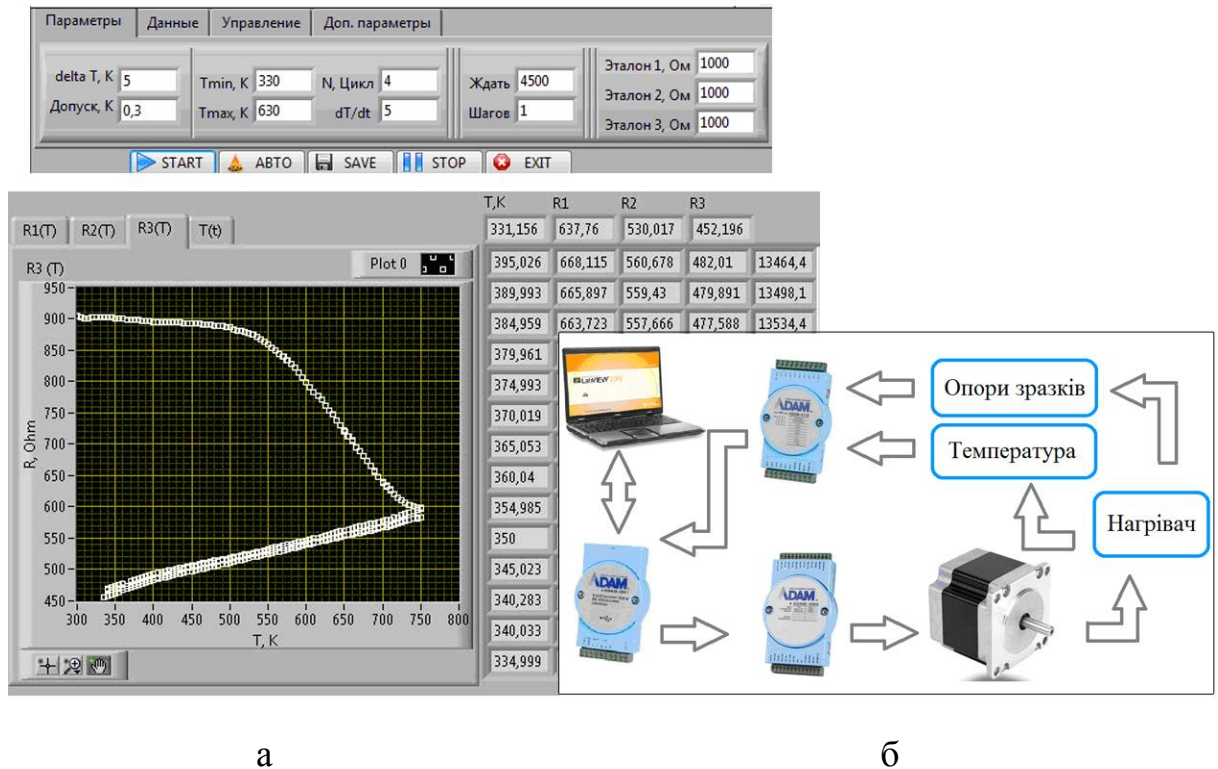


Рисунок 2.11 – Головне вікно програми для автоматичного контролю процесу термообробки зразків (а) та блок-схема системи для термообробки матеріалів за схемою «нагрівання↔охолодження» у автоматизованому режимі (б)

Вимірювання електрофізичних характеристик отриманих зразків проводилося безпосередньо, без використання контактних майданчиків. Геометричні розміри плівок для дослідження температурної залежності 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 2.11 а.

Вимірювання електричного опору проводилось за чотирьохточковою схемою з використанням 8 каналних 16 бітних сигма-дельта АЦП ADAM-4018 і ADAM-4118 [66].



### **3 СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ**

#### **3.1 Фазовий склад композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал**

Значний вплив на фізичні властивості композитних матеріалів мають процеси конденсаційно-стимульованої дифузії та термодифузії. Ці процеси можуть спричинити зміни у кристалічній структурі та фазовому стані плівкових композитних матеріалів не тільки у процесі конденсації (по відношенню до вихідного складу компонент системи), але й при подальшому їх термовідпалюванні. У зв'язку з цим на першому етапі роботи були проведені дослідження особливостей структурно-фазового стану композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал. Як досліджувана система був обраний композитний матеріал на основі феромагнітного сплаву  $Ni_{80}Fe_{20}$  (Pu) та срібла.

На рисунках 3.1 та 3.2 наведені дифракційні картини та світлопольні зображення кристалічної структури композитних матеріалів (Pu+Ag)/П загальною товщиною яких становила 55 нм при  $c(Ag) = 60$  ат.% до та після термобробки за температури заліковування дефектів 500 К (зауважимо, що формування зразків проводилося методом одночасної конденсації компонент). Для коректної оцінки отриманих результатів, одночасно із системою (Pu+Ag)/П також були проведені дослідження структурно-фазового стану складових компонент системи. Ввідповідні дифракційні картини та світлопольні зображення їх кристалічної структури наведені на рисунках 3.1 та 3.2.

Аналіз розшифровки електронोगам показав, що фазовий стан композитних матеріалів після конденсації є комбінацією двох ГЦК-граток, які з високою точністю співпадають з дифракційними картинами для

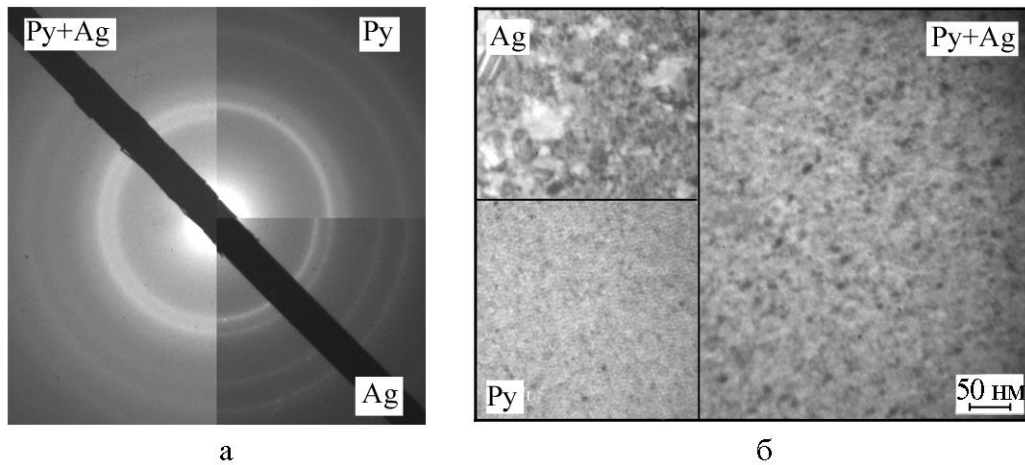


Рисунок 3.1 – Дифракційні картини (а) та світлопольні зображення кристалічної структури (б) свіжосконденсованого композитного матеріалу на основі Py і Ag ( $d = 55$  нм) та їх складових компонент при концентрації немагнітної компоненти 60 ат. %

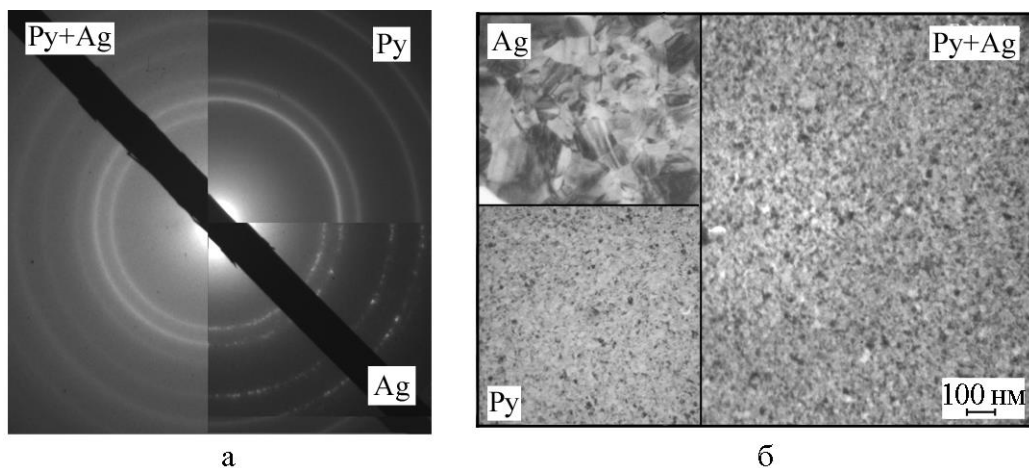


Рисунок 3.2 – Дифракційні картини (а) та світлопольні зображення кристалічної структури (б) термообробленого при 500 К композитного матеріалу на основі Py і Ag ( $d = 55$  нм) та їх складових компонент при концентрації немагнітної компоненти 60 ат. %

складових компонентів (Py та Ag). Таким чином, можна зробити висновок, що композитний матеріал на основі Py і Ag є комбінацією двох ГЦК ґраток ГЦК-Ni<sub>3</sub>Fe ( $a = 0,353$  нм) та ГЦК-Ag ( $a = 0,407$  нм), що відповідає даним для одношарових плівок ГЦК-Ag ( $a = 0,407$  нм) і ГЦК-Py ( $\bar{a} = 0,354$  нм) та даним для Ag [67] та Py [68] у масивному стані. Відмітимо, що на електронограмах

для композитних матеріалів, так і їх складових компонент, відсутні додаткові лінії. Це свідчить про відсутність домішкових фаз (оксидів, карбідів тощо) або настільки незначну їх концентрацію, що електроннографічно вони не фіксуються.

Аналізуючи розподіл інтенсивностей ліній на дифракційних картинах, відмітимо, що лінії  $d_{200}(\text{Ag})$  і  $d_{111}(\text{Ni}_3\text{Fe})$  та  $d_{311}(\text{Ag})$  і  $d_{220}(\text{Ni}_3\text{Fe})$  на дифракційних картинах від зразків (Pу+Ag)/П збігаються, тому відбувається перерозподіл інтенсивностей (рис. 3.1 а). При цьому на дифракційних картинах кільця нечіткі. Це є результатом формування дрібнодисперсної структури у процесі осадження композитного матеріалу, світлопольне зображення якої наведено на рисунку 3.1 б. Використання методу одночасної конденсації призводить до суттєвого зменшення кристалітів Ag, на відміну від одношарової плівки Ag, яка у вихідному стані складається з кристалітів, розмір яких не перевищує 20 нм. Це відбувається за рахунок додавання магнітної компоненти, яка у вихідному стані має лабіринтну структуру, яка є типовою для плівок феромагнетиків. Розмір кристалітів магнітної фази становить близько 5 нм. Нанорозмірні кристали магнітного матеріалу при одночасній конденсації сповільнюють зростання кристалів немагнітного матеріалу в об'ємі зразка. Це узгоджується з даними роботи [69], автори якої для системи (Pу+Cu)/П показано, що при  $c(\text{Cu}) = 68$  ат.% середній розмір зерна магнітної компоненти становить 3,5 нм.

У процесі термовідпалювання зразка не відбувається змін його фазного стану (рис. 3.2 а). Фазовий стан композитних матеріалів  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}+\text{Ag}$  залишається двофазним. Дифракційна картина – комбінація двох ГЦК ґраток з параметрами  $a(\text{ГЦК-Ni}_3\text{Fe}) = 0,356$  нм та  $a(\text{ГЦК-Ag}) = 0,408$  нм. Вплив процесу термообробки на динаміку зростання кристалітів магнітної і немагнітної компоненти різний. Нанорозмірні зерна пермалюю, які збільшуються у розмірах у процесі відпалювання несуттєво, залишаються нанорозмірними і не перевищують 5 нм. У той же час зерна срібла збільшуються у розмірах істотніше, однак не так інтенсивно як у випадку

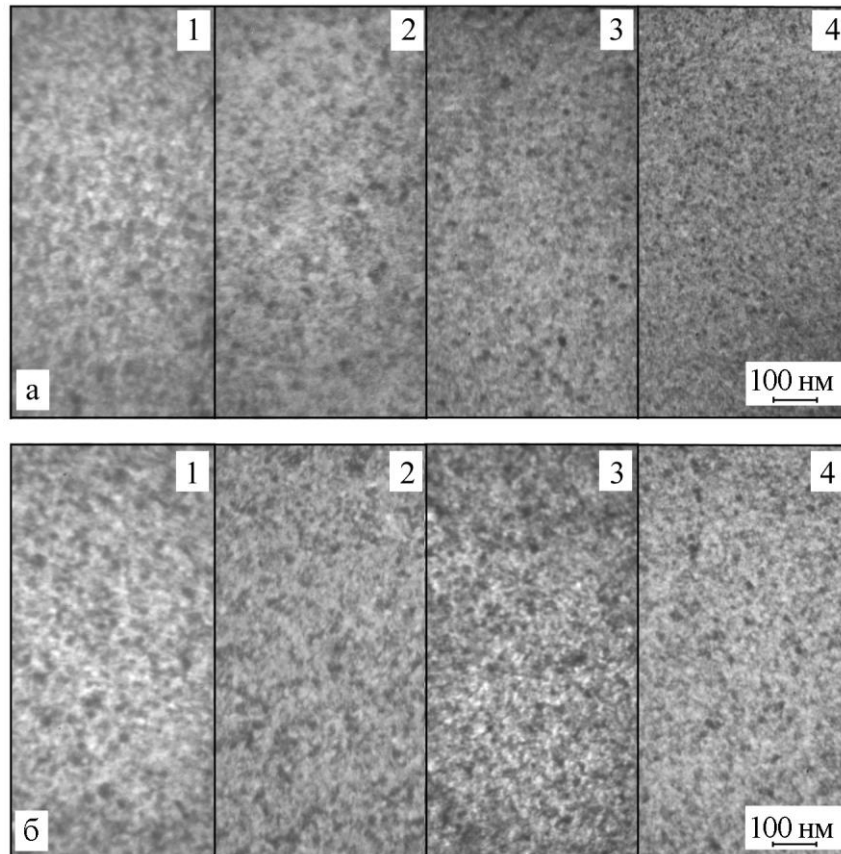


Рисунок 3.3 – Мікроснімки кристалічної структури композитних матеріалів (Pu+Ag)/П загальною товщиною 55 нм до (а) та після термообробки при 500 К за  $c_{Ag} = 82$  (1), 60 (2), 34 (3), 26 ат.% (4)

плівок чистого Ag (рис. 3.2б).

Збільшення концентрації немагнітної компоненти з 20 до 82 ат.% не впливає на фазовий склад зразків, але призводить до змін у їх кристалічній структурі. При збільшенні  $c_{Ag}$  відбувається зміна розподілу зерен магнітної компоненти у об'ємі зразка. На рисунку 3.3 наведені мікроснімки кристалічної структури композитних матеріалів (Pu+Ag)/П за  $c_{Ag} = 82, 60, 34$  та 26 ат.% до та після термообробки за температури 500 К. Як видно з рисунка 3.3, для зразків для зразки (Pu+Ag)/П з незначним вмістом немагнітної компоненти (до 35 ат.%) спостерігається зменшення середнього розміру кристалів. Швидше за все це пов'язано зі збільшенням середньої кількості зерен магнітної компоненти з нанокристалічною структурою у об'ємі сформованого композитного матеріалу.

### 3.2 Динаміка формування композитних матеріалів на основі феромагнітних НЧ та провідної матриці (графену)

Аналіз сучасних методик отримання композитних матеріалів на основі феромагнітних наночастинок, нанесених на поверхню провідникового матеріалу (графену) показав, що при використанні методики спін-коатингу, можна змінювати характеристик поверхні магнітних і провідникових шарів. Однак, все ж таки найбільш ефективним для формування якісних суцільних шарів необхідно використовувати спеціальне обладнання, що дозволяє контролювати не тільки процес формування наноструктурованих шарів, а й процес їх подальшого переносу на підкладку. До таких методів відноситься метод Ленгмюра – Блоджетт. При цьому слід зауважити, що для формування композитних матеріалів, описаних на початку пункту, необхідною передумовою такі фактори: 1) присутність поверхню активних речовин різних типів; 2) розподіл наночастинок за розмірами; 3) властивості води (температура, кислотність); 4) характеристики обладнання при використанні методу Ленгмюра – Блоджетт.

Процеси формування масивів магнітних наночастинок та нанорозмірного мультишарового графену на поверхні води мають схожий характер. Це обумовлено у першу чергу тим, що розміри частинок у їх вихідному розчині є нанорозмірними. На першому етапі формування 2-D шару на поверхні води відбувається утворення кластерів НЧ із практично ідеальним характером сферичного пакування. На данному етапі це є найбільш енергетично вигідним станом (рис. 3.4). Як видно з рунка 3.4, сформовані кластери магнітних металевих НЧ мають переважно округлу форму. На нашу думку, формування кластеру сферичної форми із наночастинок обумовлено тим, що такі кластери прагнуть мінімізувати свою поверхневу. Також треба враховувати дію сил поверхневого натягу води, які залишають їх на поверхні рідини у горизонтальній площині, не дозволяючи НЧ утворити сферичну форму.

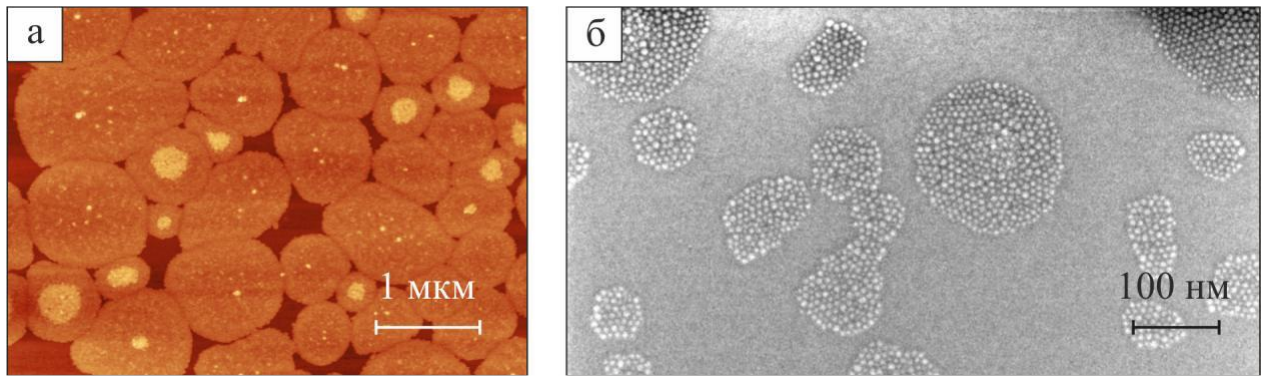


Рисунок 3.4 – Зображення топології поверхні масивів магнітних наночастинок на першому етапі формування, отримані за допомогою атомно-силової (а) та растрової електронної мікроскопії (б)

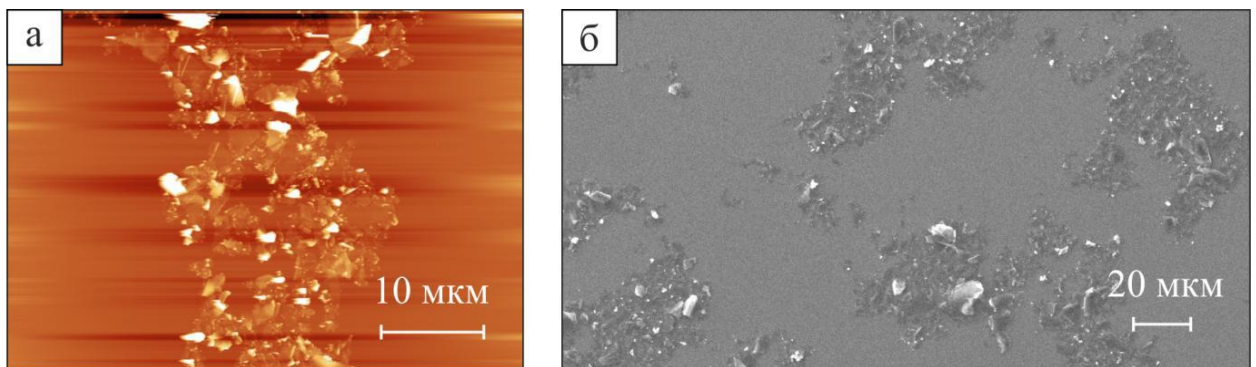


Рисунок 3.5 – Зображення топології поверхні мультишарового графену на першому етапі формування, отримані за допомогою атомно-силової (а) та растрової електронної мікроскопії (б)

Дуже схожі процеси відбуваються і при формуванні шарів нанорозмірного графену, відрізняючись лише тим, що фрагменти МШГ мають неправильну геометричну форму. Це призводить до появи порожнин у фрагментах МШГ. Таким чином, на початковому етапі агломерації МШГ формують неправильні геометричні форми або ланцюжки (рис. 3.5). Сформовані агломерації МШГ хаотично рухаються при незмінній кімнатній температурі поверхнею рідини, стикаються один з одним, що може спричинити їх часткову коалесценцію, а також незначну зміну розподілу

агломерацій МШГ на поверхні води. Однак, острівцевий характер плівки при цьому зберігається. Наявність агломерацій мультишарового графену на поверхні рідини призводить до змін у величині сил поверхневого натягу. Процес зміни величини сил поверхневого натягу супроводжується процесом стискання бар'єрів, оскільки система буде намагатися зменшити площу активної поверхні. Як результат відбувається зменшення відстані від одного острівця до іншого і відбувається утворення суцільного шару МШГ по всій поверхні води. Однак, слід зазначити, що навіть у тому випадку, коли відбувається формування майже суцільний шару графену, він зберігає свою острівцеву природу (рис. 3.6). Ці острівці, рухаючись хаотично по поверхні води, характеризуються нерівномірним розподілом на поверхні підкладки, а це спричиняє появу порожнин та нашарувань у формі 2D дисків. Діаметр цих дисків буде зменшуватися при збільшенні кількості шарів. На рисунку 3.7 а схематично зображений як відбувається формування нашарувань при формуванні масивів НЧ. Його зображення зроблене з використанням методу високо роздільної атомно-силової мікроскопії – на рисунку 3.7 б.

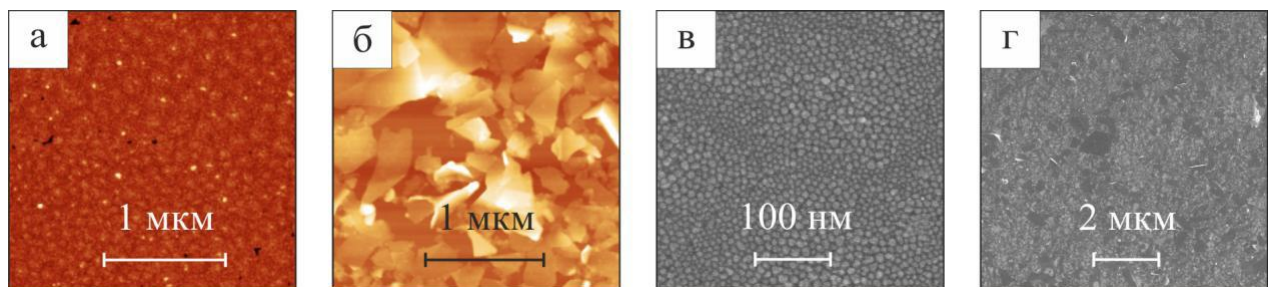


Рисунок 3.6 – АСМ та РЕМ зображення сформованих методом Ленгмюра – Блоджетт моношарів металевих НЧ  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (а, в) та плівок МШГ (б, г)

Нашарування МШГ мають інший характер, що обумовлено фундаментальними відмінностями природи металевих наночастинок та графену. Навіть у випадку коли у процесі формування графену відбувається утворення моношару, процес стискання бар'єрів може продовжуватися,



спричиняючи утворення стовпців мультишарового графену, орієнтованих перпендикулярно загальній поверхні. Такі стовпці отримали назву графенових наностінок [70, 71]. Особливістю цих графенових наностінок є те, що вони зберігають перпендикулярну орієнтацію до загальної поверхні і після розходження бар'єрів. Це пов'язано з тим, що графен характеризується високою гнучкістю (рис. 3.8). При формуванні композитних матеріалів на основі магнітних наночастинок, необхідно сформувати моношари рівномірно розподілені по поверхні. Це можна досягти тільки реалізуючи формування масивів наночастинок за певного значення сил поверхневого натягу.

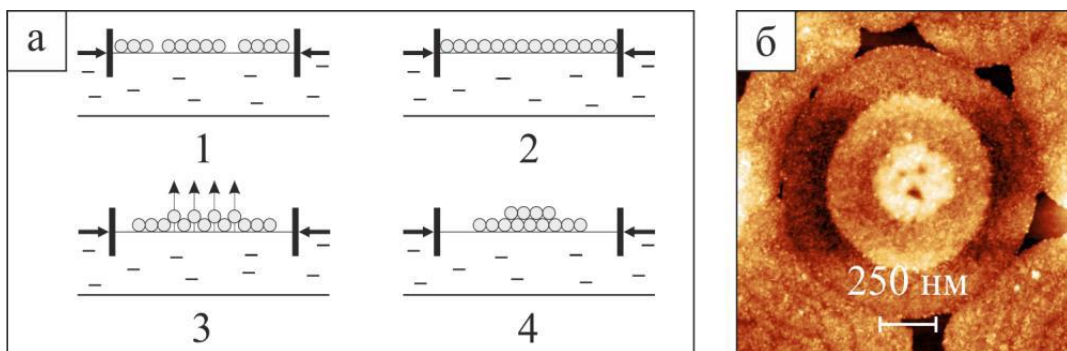


Рисунок 3.7 – Схема утворення нашарувань у формі 2D дисків (а) та їх зображення, отримані методом атомно-силової мікроскопії (б): 1 – формування кластерів на поверхні води ; 2 – формування суцільного шару; 3 і 4 – утворення нашарувань

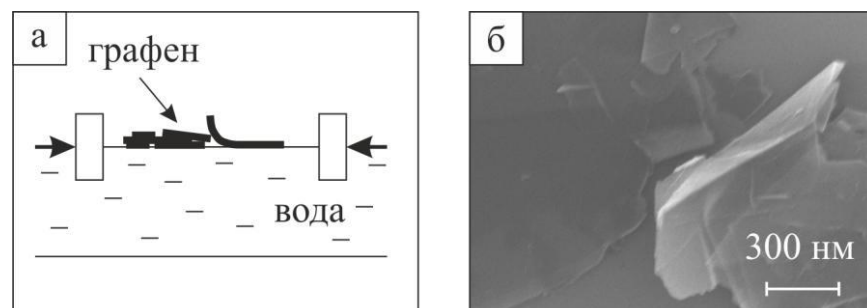


Рисунок 3.8 – Схема утворення графенових наностінок (а) та їх зображення, отримане методом растрової електронної мікроскопії (б)



Для розрахунку величини сили поверхневого натягу використовують ізотерми росту величини сили поверхневого натягу, яка була отримана у процесі стискання бар'єрів. Точка утворення моношару матеріалу, що досліджується, на поверхні води отримала назву проєкції мінімуму першої похідної на оригінальну ізотерму росту величини поверхневого натягу. Точка формування моношару матеріалу є індивідуальною для кожного типу матеріалу, тому розраховується окремо. На рисунок 3.9 наведено як проводилися розрахунки точки формування моношару на прикладі наночастинок  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , що були сформовані на поверхні води. Для моношару наночастинок  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  точка формування дорівнює 24 мН/м, а для шару нанорозмірного МШГ – 35 мН/м.

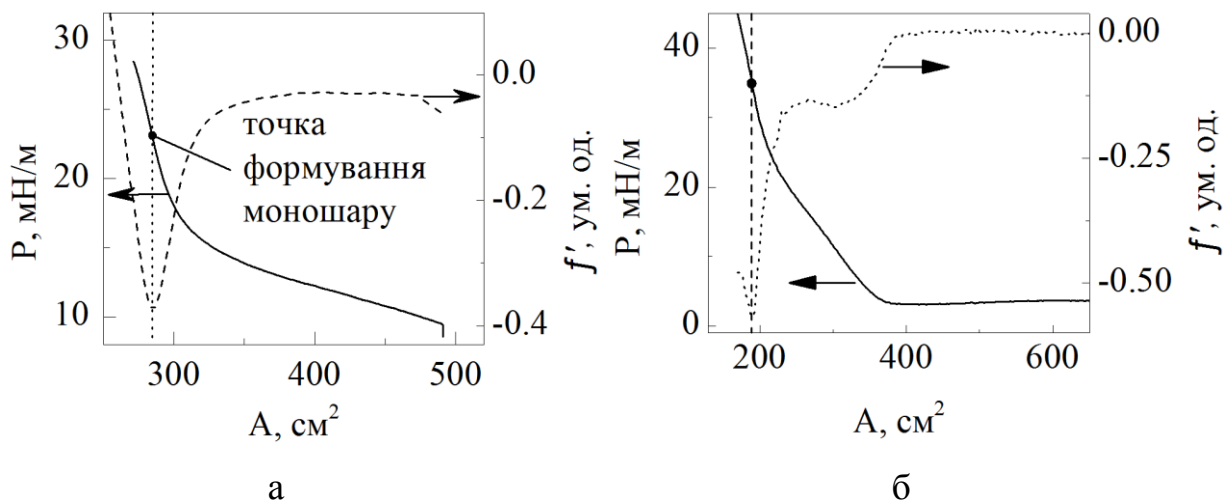


Рисунок 3.9 – Експериментальне визначення точки формування моношару наночастинок  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (а) та шару мультишарового графену (б) на поверхні води

При формуванні моношару для НЧ та шару МШГ досить часто у їх структурі виникають незаповнені ділянки. Саме за ці ділянки стають центрами можливого руйнування шару або зміни його структури у процесі осадження на підкладку. З метою зменшення кількості таких ділянок і підвищення якості шарів НЧ або МШГ, слід використовувати осциляційний механізм стискання бар'єрів. Рисунки 3.10 та 3.12 ілюструють відповідність етапів

утворення шару металевих наночастинок або нанорозмірного мультишарового графену на поверхні води отриманим ізотермам зростання величини сили поверхневого натягу. На першому етапі формування шару (1) відбувається пропорційне зростання величини сили поверхневого натягу, яке поступово виходить на «сходинку» насичення (2).

«Сходинка» насичення говорито про, те що на поверхні води відбулося утворення моношару матеріалу. На даному етапі для підвищення якості наноструктурованого шару необхідно проводити декілька циклів стискання-розтискання, що мають осциляційний характер. При подальшому зменшенні площі активної поверхні відбувається утворення локальних острівцевих нашарувань.

При стисканні острівців відбувається збільшення їх розмірів і з'єднання з сусідніми острівцями, у наслідок чого на третій ділянці ізотерми відбувається різке зростання величини сили поверхневого натягу. Це пояснюється тим, що при зближенні острівців відбувається процес утворення нашарувань

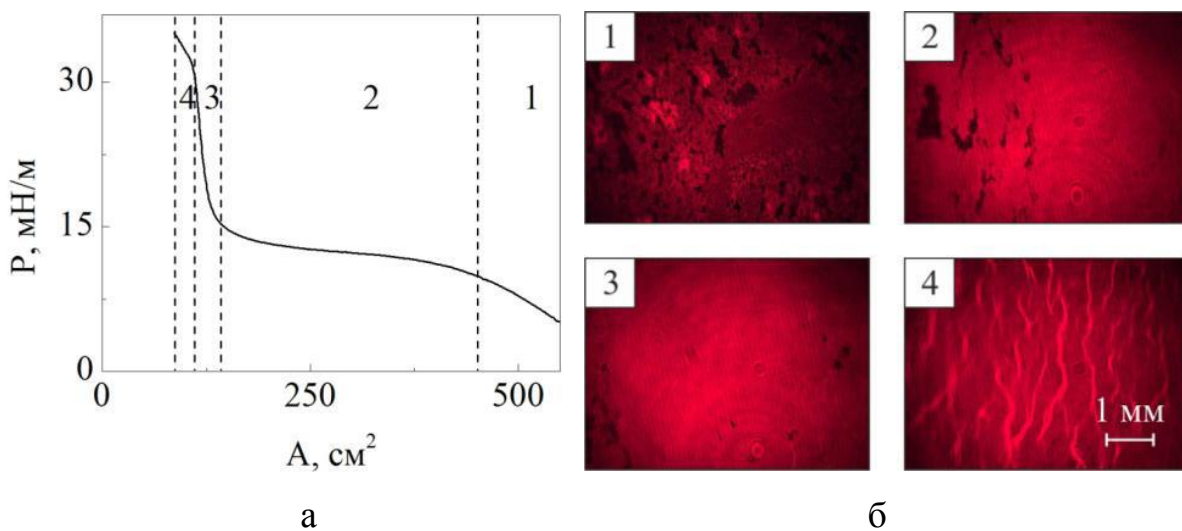


Рисунок 3.10 – Відповідність ізотерми зростання величини сили поверхневого натягу (а) до процесу формування моношару на частинках  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . На позиції (б) представлені мікрознімки стану поверхні наноструктурованого шару, отримані методом Брюстерівської мікроскопії, 1 і 2 – формування несучого шару; 3 – формування суцільного шару; 4 – суцільна плівка

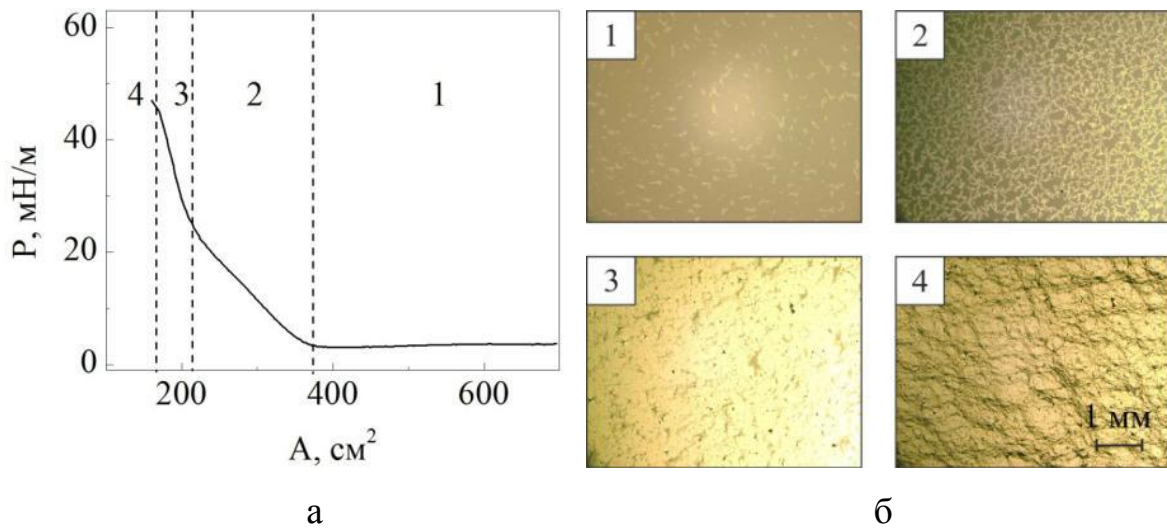


Рисунок 3.11 – Відповідність ізоТЕРМИ зростання величини сили поверхневого натягу (а) до процесу формування шару МШГ. На позиції (б) представлені мікрознімки стану поверхні наноструктурованого шару, отримані методом оптичної мікроскопії. 1 – острівцеві структура; 2 – мережі; 3 – формування суцільного шару; 4 – суцільна плівка

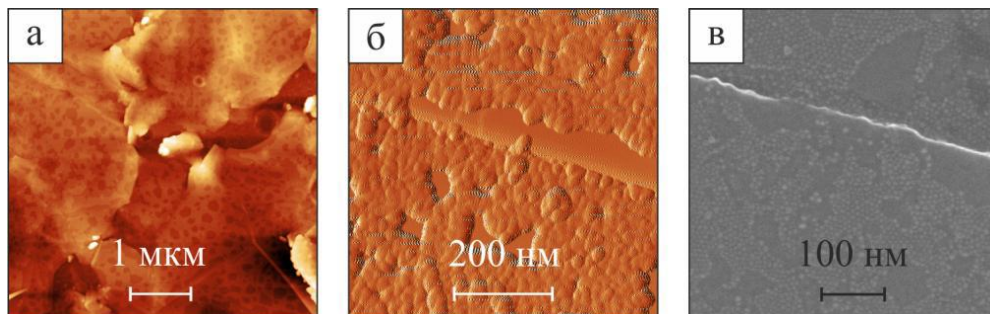


Рисунок 3.12 – Зображення поверхні сформованого масиву магнітних наночастинок  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  на поверхні нанорозмірного графену з використанням методу спін-коатингу за швидкість обертання 10 об/с та за концентрації 100 мкгр/мл: (а, б) – атомно-силова мікроскопія, (в) – растрова електронна мікроскопія

зповільнюється, оскільки він стає енергетично не вигідним.

При формуванні композитних матеріалів на основі наночастинок і нанорозмірного графену існують обмеження, які стосуються черги формування шарів композитних матеріалів МШГ/НЧ або НЧ/МШГ використовуючи тільки метод Ленгмюра – Блоджетт. Це пов'язане з тим, що енергія моношару НЧ, які намагаються утворити сферичну форму контактуючи з гідрофобною поверхнею, недостатня для утримання сил поверхневого натягу. Як результат, не можна сформувати якісний моношар НЧ на поверхні МШГ. У той же час сформовані шари нанорозмірного графену володіють необхідною енергією для утримання сил поверхневого натягу. Це дозволяє реалізувати процес осадження масивів НЧ та шарів графену при формуванні на різні типи поверхонь, навіть гідрофобні.

Виходячи із цього, формування композитних матеріалів на основі наночастинок і нанорозмірного графену проводилося шляхом використання двох методик: спінін-коатингу (для формування моно шарів НЧ) і Ленгмюра – Блоджетт (для формування шарів нанорозмірного МШГ). Таким чином, було сформовано композитні матеріали типу НЧ/МШГ/П, МШГ/НЧ/П та МШГ/НЧ/МШГ/П. На рисунку 3.12 наведено зображення поверхні сформованого масиву магнітних наночастинок  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  на поверхні нанорозмірного графену з використанням методу спінін-коатингу за швидкість обертання 10 об/с та за концентрації 100 мкг/мл. За даних параметрів, металеві магнітні НЧ вкрили поверхню шару МШГ на 80%.

### **3.3 Аналіз АСМ-зображень масивів наночастинок як складових компонент композитних матеріалів**

Метод атомно-силової мікроскопії це метод, який дозволяє отримати 3D-зображення морфології поверхні композитних матеріалів та визначити реальні розміри кристалітів або НЧ, впроваджених у різні типи магнітних і немагнітних матриці, у вертикальній площині. Одним з небагатьох недоліків

цього методу є роздільну здатність, яка впливає на якість зображення, та не дозволяє з високою ступеню точності дослідити нанорозмірних об'єктів, розміри яких не перевищують десятки нанометрів. Одним з найважливіших факторів, що визначають роздільну здатність даного методу та якість зображення, вцілому, стають геометричні параметри скануючого зонду.

При дослідженні композитних матеріалів методом АСМ виникає явище «конволюції». Причиною його виникнення є те, що вістря зонда має неідеальну форму та скінченні розміри. Зображення, яке спостерігається на екрані приладу це результат накладання функцій виду  $z(x,y)$ . Ці функції описують не тільки форму поверхні зразка, алу й форму зонда. Накладання функцій виду  $z(x,y)$  викликає спотворення форми досліджуваного об'єкта і проявляється у збільшенні його розмірів на зображенні відносно реальних. Пояснення цього явища схематично наведене на рисунку 3.13. Аналізуючи рисунок 3.13, слід зазначити, що інтерпретація АСМ-зображень ускладнюється у тому випадку, коли розміри об'єктів, що досліджують співрозмірні з розмірами зонду. Ефект конволюції впливає на точність вимірювання і горизонтальних, і вертикальних розмірів.

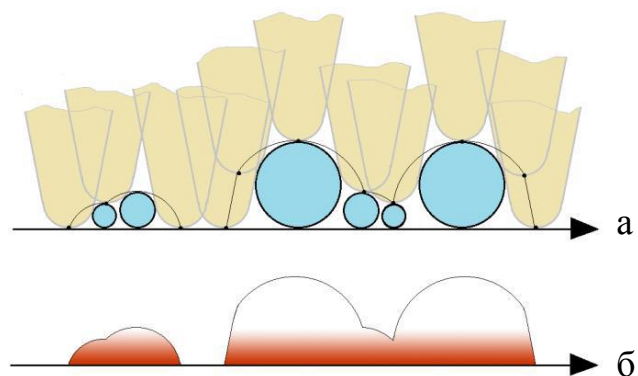


Рисунок 3.13 – Схематичне зображення траєкторії руху зонду атомно-силового мікроскопу АСМ при скануванні поверхні масиву наночастинок (а) та профіль отриманого рельєфу зразка на зображенні (б)

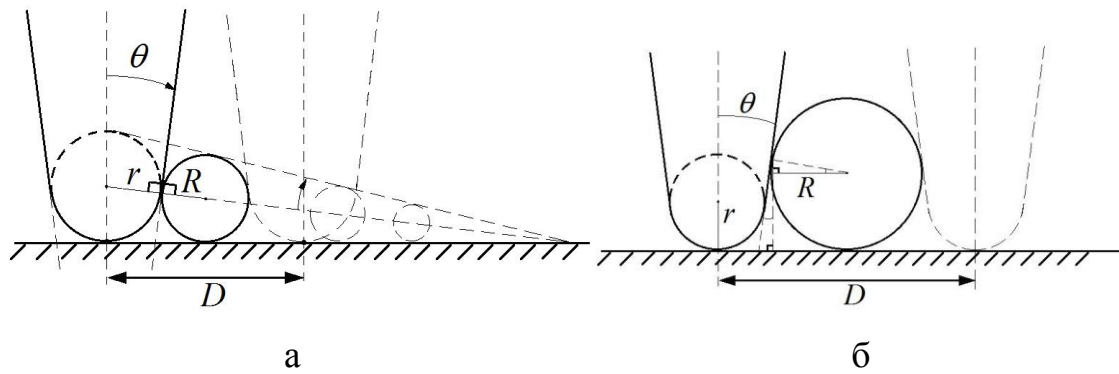


Рисунок 3.14 – Зображення геометричних моделей, які були використані при розрахунках розмірів НЧ сферичної форми: радіус НЧ  $R$  більший за радіус вістря зонда атомно-силового мікроскопу  $r$  (а); (б)  $R < r$

Для правильної оцінки реальних розмірів об'єктів проводяться додаткові розрахунки за відомими геометричними моделями. Для спрощення аналізу, припускається, що вістря зонда має сферичну форму, при цьому сам зонд характеризується кутом  $\theta$  при вершині (рис. 3.14 а). Також необхідно враховувати, що радіус  $R$  досліджуваних об'єктів, які мають сферичну форму, може бути меншим за радіус кривизни зонда АСМ  $r$ . У цьому разі внесок конволюції при вимірюванні горизонтальних розмірів НЧ  $D$  визначається радіусом вістря зонда. Жійсний радіус НЧ буде розраховуватися за співвідношенням:

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

де  $R$  – радіус наночастинки, що розраховується за даним співвідношенням;  $r$  – радіус зонда атомно-силового мікроскопа;  $D$  – діаметр НЧ на АСМ-зображенні.

Обмеження у використанні даної модулі пов'язані з тим, що радіус НЧ не може перевищувати деяке граничне значення  $R_{гр}$ .  $R_{гр}$  – радіус сфери, яка вписана в конус, що відсікається нижньою точкою зонда атомно-силового мікроскопу, та представляє собою уявне продовження його форми.

У тому випадку, коли радіус НЧ більший за радіус вістря зонда (рис. 3.14 б), з поверхнею взаємодіє не тільки вістря зонду, а й його бічна поверхня. Для оцінки реальних розмірів об'єкту сферичної форми у даному випадку можна, використавши таке співвідношення [72]:

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

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

Аналіз останнього виразу, свідчить про той факт, що на виміряні розміри об'єкту будуть впливати не тільки радіус кривизни зонда, а й кут при вершині. Рисунок 3.15 ілюструє як функції, що описуються рівняннями (3.1) і (3.2), відображаються на координатній площині (3.2) ( $r = 10$  нм,  $\theta = 15^\circ$ ). Згідно рисунку 3.15, вибір моделі для розрахунку визначається точкою дотику кривих з координатами ( $D_{\text{гр}}$ ;  $R_{\text{гр}}$ ). Спільний розвиток виразів (3.1) та (3.2) дозволяє отримати співвідношення для визначення та провівши певні перетворення координат  $D_{\text{гр}}$  і  $R_{\text{гр}}$ :

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

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

Провівши розрахунки, отримуємо, що  $R_{\text{гр}} = 5,93$  нм, а  $D_{\text{гр}} = 30,79$  нм. Це повністю узгоджується графіком, представленим на рисунку 3.15, і дозволяє використати дані моделі для аналізу поверхонь масивів наночастинок  $\text{Co}$ , отриманих методом атомно-силової мікроскопії.

Попередню обробку знімків поверхні зразків та визначення геометричних розмірів наночастинок проводилося з використанням програмного забезпечення Gwyddion 2.26. За вихідні дані були використані



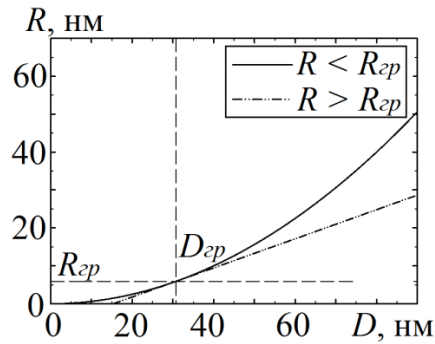


Рисунок 3.15 – Залежність радіусу наночастинки, розрахованого за співвідношеннями (3.1) та (3.2), у залежності від діаметру НЧ на зображеннях, отриманих методом атомно-силової мікроскопії

ділянки на зображенні розмірами від  $0,5 \times 0,5$  мкм до  $1 \times 1$  мкм. Програмне середовище LabVIEW 10.0 дозволило провести моделювання структури поверхні наночастинок та визначити їх розміри за співвідношеннями, описаними вище. Паспортні дані зонду приладу АСМ Bruker TESPА були використані при розрахунках. Згідно паспортним даним  $\theta = 15^\circ$ ,  $r_{\text{ном}} = 8$  нм та  $r_{\text{max}} = 12$  нм. Зауважимо, що внаслідок взаємодії зонду з поверхнею зразка, його вістря може призводити до зміни його форми. Також, згідно [73], навіть нові зонди можуть мати радіус кривизни більший за заявлений виробником.

Рисунок 3.16 ілюструє приклади зображень наночастинок Со, отриманих методом атомно-силової мікроскопії, при різних збільшеннях.

Рисунок 3.17 ілюструє як залежить розрахунковий радіус (а) та висота (б) НЧ від ефективного діаметру, визначеного методом атомно-силової мікроскопії. На вставках представлені гістограми розмірів частинок враховуючи кривизну зонду. Відмітимо, що вклад конволюції у даному випадку у вертикальні розміри НЧ незначний [72, 73], у наслідок чого зображення згладжується, а висота об'єкту зменшується. Однак, незважаючи на це, помітна невідповідність діаметра наночастинок до їх висоти, що пов'язано з недосконалістю форми НЧ (їх форма не сферична, а еліптична або напівсферична).

Як відмічалось раніше, морфологія масивів НЧ характеризується наступними ефективними радіусами: максимальним  $r_{\text{max}}$ , мінімальним  $r_{\text{min}}$ ,



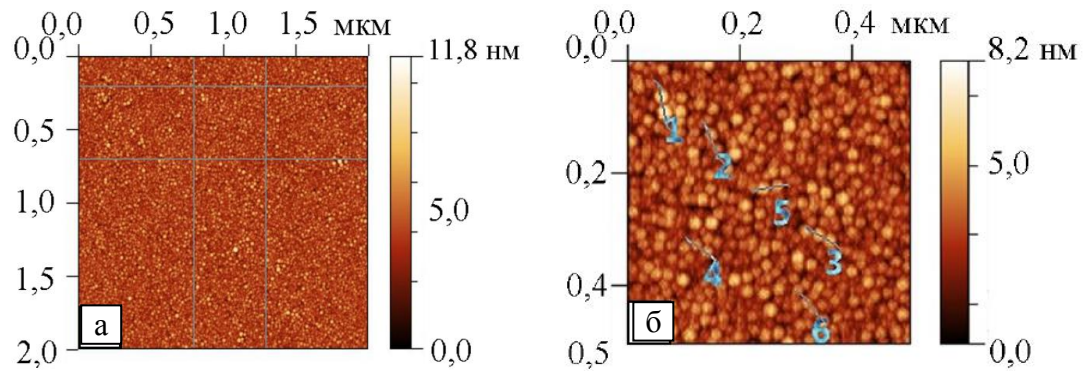


Рисунок 3.16 – Топологія поверхні масивів наночастинок, отримана методом атомно-силової мікроскопії (а) та збільшена ділянка її ділянка (б)

середнім  $r_{\text{сер}}$  та найбільш імовірним. Дані параметри для зразка, представленого на рисунку на рисунку 3.16 при радіусі зонда 12 нм відповідно становлять 2,7; 21,0; 10,6 і 16,3 нм. Для висоти НЧ  $h$  були отримані такі ж параметри, які становили 1,5; 10,5; 5,4 та 3,6 нм.

Рисунок 3.18 ілюструє залежність розрахункового діаметру та висоти НЧ від діаметру на АСМ-зображенні.

Аналізуючи отримані дані, можна зробити висновок, що середнє значення висоти наночастинок від 4 до 8 разів менше від їх середнього ефективного радіусу.

Отже, наведені вище теоретичні моделі, дають можливість визначити дійсний розмір окремої частинки, хоча в дійсності відстань між сусідніми наночастинками може виявитися менше ніж радіус кривизни зонду атомно-силового мікроскопу. З рисунка 3.16 б видно, що НЧ знаходяться достатнього близько.

У роботі [72] була розроблена модель, яка аналітичним чином дає можливість оцінити величину радіусу НЧ сферичної форми, які знаходяться на незначній відстані. Апробація моделі, запропонованої у роботі [72], на випадок НЧ Со (рис. 3.16) показала, що радіус наночастинок, розрахований за даною моделлю має значення більші за їх розмір на зображенні. Отже, отримані результати не мають фізичного змісту. Пояснюється це тим, що

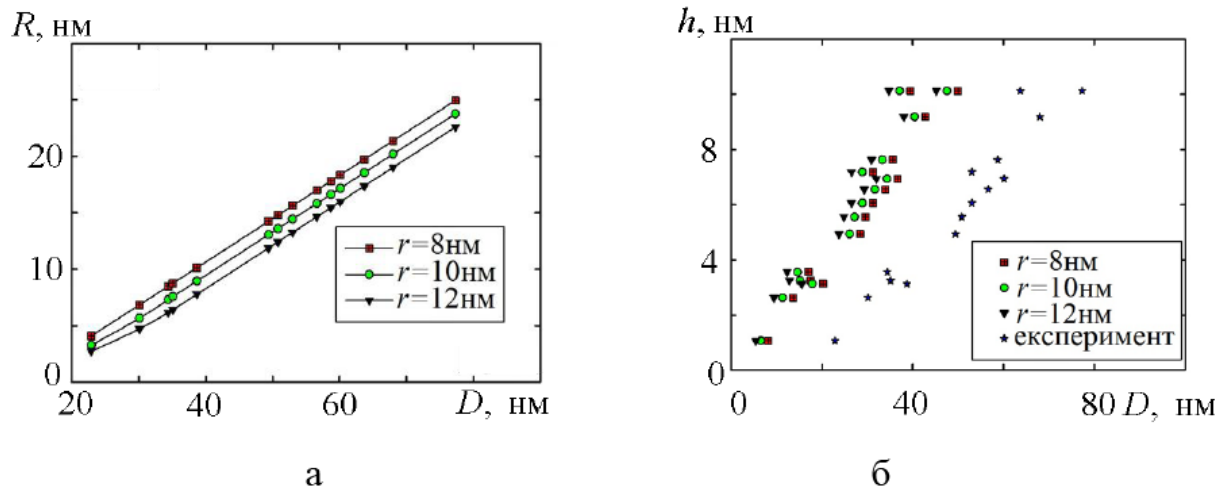


Рисунок 3.17 – Залежність розрахункового діаметру (а) та висоти НЧ (б) від діаметру на АСМ-зображенні

реальні НЧ у масиві не щільно прилягають, а знаходяться на деякій відстані одна від одної.

### 3.4 Електрофізичні властивості композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал

Розглянемо результати досліджень електрофізичних властивостей композитних матеріалів типу феромагнітний метал-немагнітний метал (Pу+Ag)/П у залежності від концентрації немагнітної компоненти. Приклади температурних залежностей  $\rho(T)$  та  $\beta(T)$  для композитних матеріалів при  $c_{Ag} = 26, 48$  і  $77$  ат.% наведені на рисунку 3.18. Їх характер обумовлений такими процесами, що відбувається в об'ємі плівкових зразків: необоротне зменшення величини питомого опору на першому циклі нагрівання пов'язано з процесами рекристалізації та заліковування дефектів, які призводять до зростання рухливості електронів вздовж плівкового зразка та знижує ймовірність розсіювання електронів на межах зерен та домішках. Подальший процес охолодження спричиняє появу типової для металів температурної залежності питомого опору (спостерігається зменшення величини  $\rho$  за лінійним законом у процесі охолодження композитного матеріалу до 300 К).

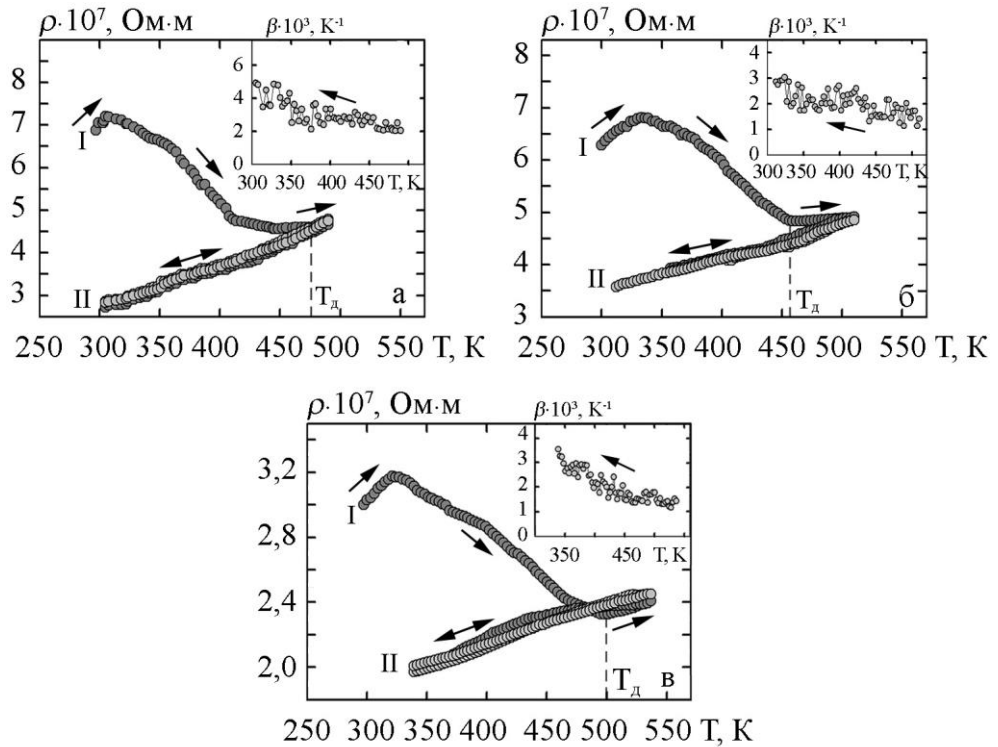


Рисунок 3.18 – Залежність питомого опору та ТКО (на вставках) від температури для композитного матеріалу (Cu+Ag)/П, товщина якого становить 55 нм за  $c_{Ag} = 26$  (а), 48 (б) та 77 ат.% (в) для двох циклів «нагрівання↔охолодження»

Температура, за якої під час першого циклу термообробки спостерігається мінімальне значення величини  $\rho$  на графіку  $\rho(T)$ , означається як температуру заліковування дефектів ( $T_d$ ). На величину даної температури будуть впливати не тільки процес заліковування дефектів та процес рекристалізації, а й технологічні параметр, у першу чергу швидкість осадження. Відмітимо, що лінійна залежність питомого опору від температури зберігається і на другому циклі охолодження, що свідчить про завершення термостабілізаційних процесів у системі (Cu+Ag)/П. На температурній залежності ТКО, розрахованої за другим циклом охолодження, спостерігається залежність  $\beta \sim 1/T$ , тобто при збільшенні температури відбувається поступове зменшення величини  $\beta$  (вставки на рис. 3.18). При цьому зміна концентрації  $c_{Ag}$  від 26 до 77 ат.% не вносить змін у загальних характер залежностей  $\rho(T)$ .

Слід відмітити, що питомий опір невідпалених зразків у незалежності від концентрації компонент має величину порядку  $10^{-7}$  Ом·м, що пов'язано з високою дефектністю зразків, отриманих методом одночасної конденсації компонент. Величина  $\beta$  у всіх зразків має порядок  $10^{-3}$  К<sup>-1</sup>.

Узагальнені концентраційні залежності величини питомого опору та термічного коефіцієнту опору представлені на рисунку 3.19 а, із якого витікає, що додавання до складу системи (Ру+Аg)/П атомів срібла у діапазоні концентрації  $c_{Ag} = 26-48$  ат.% призводить до зростання величини питомого опору ( $\rho(Pu+Ag) = 2,5 \cdot 10^{-7}$  Ом·м при  $c_{Ag} = 48$  ат.%) у порівнянні з даними для одношарових плівок пермалою товщиною 55 нм  $\rho(Pu) = 2,0 \cdot 10^{-7}$  Ом·м. При збільшенні вмісту немагнітного матеріалу спостерігається різке зменшення  $\rho$  до питомого опору одношарової плівки Ag(55)/П, яка становить  $1,7 \cdot 10^{-7}$  Ом·м. Це пов'язано з тим, що при  $c_{Ag} = 63-85$  ат.% кристаліти магнітного матеріалу все менше і менше стримують ріст кристалітів немагнітного Ag у процесі конденсації термообробки. Про це свідчать результати дослідження кристалічної структури зразків системи (Ру+Аg)/П, представлені вище.

Для термічного коефіцієнту опору характерним є поступовий спад на концентраційній залежності при додаванні атомів Ag з концентрацією до 50 ат.%, при якій фіксується, хоч і не такий виражений у порівнянні з даними

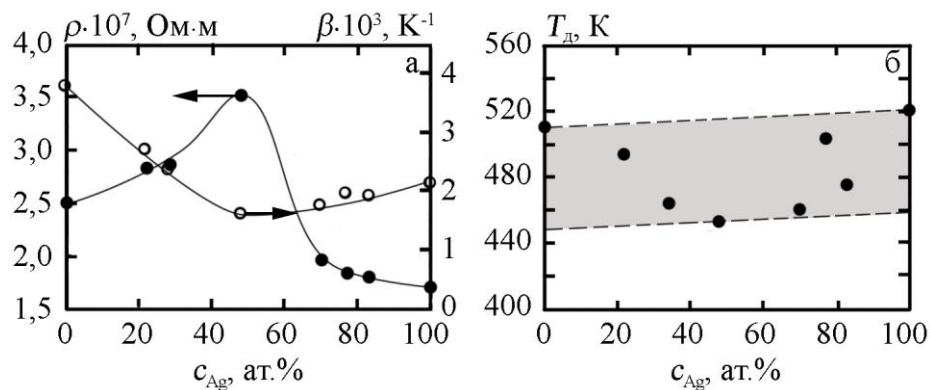


Рисунок 3.19 – Концентраційні залежності питомого опору  $\rho$  і термічного коефіцієнту опору  $\beta$  (а) та температури заліковування дефектів  $T_d$  (б) для композитних матеріалів (Ру+Аg)/П

для питомого опору, мінімуму  $\beta = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  (рис. 3.19а).

Таким чином, залежно від концентрації компонент композитних матеріалів на основі  $\text{Pu}$  та  $\text{Ag}$ , змінюється середня концентрація та тип структурних дефектів (вакансій, дефектів пакування, меж зерен). При  $c_{\text{Ag}} < 50$  ат.% структура системи в цілому є нанорозмірною з середнім розміром кристалітів 5 нм, а основним механізмом заліковування дефектів є процес заліковування вакансій атомами  $\text{N}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{H}$  із залишкової атмосфери і частково атомами  $\text{Ag}$ . При зростанні вмісту атомів  $\text{Ag}$  відбувається збільшення середнього розміру кристалітів та збільшення концентрації зерен з дефектами пакування. У результаті в діапазоні  $c_{\text{Ag}}$  від 20 до 50 ат.% відбувається перехід від структури з переважаючими дефектами типу вакансійних комплексів до структури, для якої характерні дефекти пакування. Концентраційна залежність  $T_d$  (рис. 3.19б) має нелінійний характер, що пов'язано із заліковуванням дефектів (вакансійних комплексів та дефектів пакування) і частково рекристалізаційними процесами. Хоча цей висновок не підтверджений експериментально і носить гіпотетичний характер, він дозволяє якісно пояснити результати представлені на рисунку 3.19 б.

## ВИСНОВКИ

1. Реалізована методика формування композитних матеріалів, до складу яких входять ферромагнітні сплави NiFe або FeCo та провідна (Ag, Cu) або діелектрична компонента (SiO<sub>2</sub>). Дана методика дозволяє отримати в одному технологічному циклі плівкові системи, в яких концентрація магнітної компоненти змінюється у широких межах (від 5 до 95 ат.%).

2. Розроблено методику формування комбінованих функціональних елементів сенсорів неелектричних величин на основі мультишарового графену (МШГ) і наночастинок (НЧ). Особливість даної методики полягає у тому, що для почергового нанесення шарів наноматеріалів використовуються комбінація двох методів: Ленгмюра – Блоджетт та спін-коатингу. Це дозволило сформувати мультишарові структури типу МШГ/НЧ/П, НЧ/МШГ/П, та МШГ/НЧ/МШГ/П.

3. Установлено, що у композитних матеріалів типу ферромагнітний метал-немагнітний метал на основі Ru і Ag у свіжосконденсовано та відпаленому до 700 К станах має місце двофазний склад, що представляє собою комбінацію двох ГЦК ґраток з параметрами  $a(\text{ГЦК-Ni}_3\text{Fe}) = 0,353$  нм і  $a(\text{ГЦК-Ag}) = 0,407$  нм. Процес відпалювання у інтервалі температур 300-700 К суттєво не змінює розміри (не перевищують 5 нм) і характер розподілу кристалітів в об'ємі зразка.

4. Структура композитів ферромагнітний метал (Co) - діелектрик (SiO) складається із ферромагнітних гранул з середнім розміром 3-6 нм, розділених діелектричними каналами шириною 1-2 нм. Процес термовідпалювання призводить до монотонного росту середнього розміру ферромагнітних гранул у 1,5 рази.

5. Для визначення реальних розмірів наночастинок за даними атомно-силової мікроскопії були запропоновані геометричні моделі. Проведено розрахунки для масивів НЧ Co, які показали, що радіуси наночастинок на

зображеннях, отриманих методом атомно-силової мікроскопії, більші за реальні у 1,5–5 рази.

6. Порівняльний аналіз залежностей питомого опору і ТКО від температури композитних матеріалів (Pу+Ag)/П показав, що на залежності питомого опору та ТКО від концентрації немагнітної компоненти спостерігаються максимум та мінімум, відповідно, при  $c_{Ag} = 48$  ат. %. Це пов'язано зі змінами типу та середньої концентрації структурних дефектів (поступовий перехід від дефектів вакансійного типу при  $c_{Ag} = 50$  ат.% до появи дефектів пакування), а також середнього розміру зерен кристалічної структури.

**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. Matert. – 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. Dzhzherya, 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. Проценко С.І. Структурно-фазовий стан, стабільність інтерфейсів та електрофізичні властивості двошарових плівкових систем (огляд) / С.І. Проценко, І.В. Чешко, Д.В. Великодний, І.М. Пазуха, Л.В. Однодворець, І.Ю. Проценко, О.В. Синашенко // *Успехи физ. мет.* – 2007. – Т.8, №4. – С. 247 – 278.
14. Kuznetsov V.N. Controllability of brushite structural parameters using an applied magnetic field/ V.N. Kuznetsov, A.A. Yanovska, A.S. Stanislavov, S.N. Danilchenko, A.N. Kalinkevich, L.F. Sukhodub// *Materials Science and Engineering C* – 2016. – V. 60. – P. 547 –553.
15. Yang G.H. Formation of metastable phases and their effect on the magnetic properties of Co-Cu multilayers / G.H. Yang, K.W. Geng, F. Zeng // *Thin Solid Films.* – 2005. – V.484. – P.283-288.
16. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3х Т. / [Н.П. Лякишев, С.П. Алисова, О.А. Банных и др.]; под ред. Н. П. Лякишева. – Москва: Машиностроение, 1996. – 992 с. Cheshko I.V. Physical Properties of Film Alloys Based on Ferromagnetic and Noble Metals (review). II. Film Materials Based on Co and Ag or Au / I.V. Cheshko, L.V. Odnodvoretz, I.Yu. Protsenko, M.O. Shumakova, O.P. Tkach // *JNEP.* – 2016. – V.8 No 4(1). – P.04028 – 04035.
17. Nabika H. Microstructure and electron transport properties of AuCo nanoalloys embedded in polyacrylonitrile thin films / Nabika H., K.Akamatsu, M.Mizuhata et al. // *J. Mater. Chem.*– 2000. – V.208. – P.244-2456.
18. Aziz A. Correlation between the structural and transport properties of granular CoAg systems prepared by MBE / A.Aziz, S.M.Thompson, K.Ounadjela et al.

- // J.Magnet. Magn. Mat. – 1995. – V. 148. – P. 313-321.
19. Проценко І.Ю. Формування метастабільних твердих розчинів у плівкових системах на основі Co і Cu, Ag та Au / І.Ю. Проценко, І.В. Чешко // *Металлофиз. новейшие технол.* – 2009. – Т. 31, № 7. – С. 963–967.
  20. Loboda V.B. Structure and Magnetoresistive Properties of Nanocrystalline Film Systems Based on Co, Fe, Ag, and Cu / V.B. Loboda, V. M. Kolomiets, Yu.O. Shkurdoda, V.O. Kravchenko, and L.V. Dekhtyaruk // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* – 2002. – V.34 №8. – P.1043 – 105
  21. Xiao-ying Zhu Microstructure and nanoindentation hardness of Ag/Fe multilayers / ZHU Xiao-ying, LIU Xue-jing, ZENG Fei, PAN Feng // *Trans.Nonferrous Met. Soc. China.* – 2010. – V.20. – P.110-114.
  22. Csontos M. Magnetic and transport properties of Fe-Ag granular multilayers // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – P. 184412-1–184412-9.
  23. Srivastava A.K. Microstructural investigations on ion beam mixed Fe/Ag multilayer. / A.K. Srivastava, S. Amirthapandian, B.K. Panigrahi et al.// *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* – 2006. – V.244. – P.359-364.
  24. Allia P. Magnetic correlation states in cosputtered granular Ag<sub>100-x</sub>Fe<sub>x</sub> films. / Allia P., Coisson M., Spizzo F., Tiberto P., Vinai F.// *Phys. Rev. B.* 2006. – V.73 – P.054409 – 054420.
  25. Mukherjee P. Formation of non-equilibrium Fe-Au solid solutions in nanoclusters /Mukherjee P., Zhou Lin, Kramer M. J., Shield J. E.// *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V.102. – P.243103-1 – 243103-4.
  26. Mukherjee P. L10 structure formation in slow-cooled Fe-Au nanoclusters / Mukherjee P., Zhang Y., Kramer M. J., Lewis L. H., Shield J. E.// *Appl. Phys. Lett.* – 2012. V.100. – P.211911-1 –211911-3.
  27. Seo J.H. Textures and grain growth in nanocrystalline Fe-Ni alloys / J.H. Seo, J.K. Kim, T.H. Yim, Y.B. Park // *Materials Science Forum.* – 2005. – V.475-479. – P.3483 – 3488.
  28. E. Cattaruzza, G. Battaglin, P. Canton, C. de Juli6n Fern6ndez, M. Ferroni, F. Gonella, C. Maurizio, P. Riello, C. Sada, C. Sangregorio, B.F. Scremin,

- Radiofrequency magnetron co-sputtering deposition synthesis of Co-based nanocomposite glasses for optical and magnetic applications // *Appl. Surf. Sci.* – 2004. – V. 226. – P. 62.
29. R. Sen, G.C. Das, S. Mukherjee, X-ray diffraction line profile analysis of nano-sized cobalt in silica matrix synthesized by sol–gel method // *J. Alloys Compd.* – 2010. – V. 490. – P. 515.
30. P. Gangopadhyay, T.R. Ravindran, B. Sundaravel, K.G.M. Nair, B.K. Panigrahi, Growth of nanoscale cobalt clusters formed during implantation of 2 MeV  $\text{Co}^{2+}$  ions in a silica matrix // *Nucl. Instrum. Methods B.* – 2008. – V. 266. – P. 1647.
31. 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.
32. J.C. Denardin, M. Knobel, L.S. Dorneles, L.F. Schelp, Structural and magnetotransport properties of discontinuous  $\text{Co/SiO}_2$  multilayers // *Mater. Sci. Engineer. B.* – 2004. – V. 112. – P. 120.
33. J.L. Maurice, J. Briatico, J. Carrey, F. Petroff, L.F. Schelp, A. Vaures, Clusters obtained by sputter deposition of cobalt atoms on alumina // *Philos. Mag. A.* – 1999. – V. 79. – P. 2921.
34. W. Wernsdorfer, C. Thirion, N. Demoncy, H. Pascard, D. Maily, Magnetisation reversal by uniform rotation (Stoner–Wohlfarth model) in FCC cobalt nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2002. – V. 242–245. – P. 132.
35. Osamu Kitakami, Hisateru Sato, and Yutaka Shimada, Size effect on the crystal phase of cobalt fine particles // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 56, No 21. – P. 13849.
36. M Jergel, I Cheshko, Y Halahovets, P. Siffalovic, I. Mat'ko, R. Senderak, S. Protsenko, E. Majkova and S. Luby, Annealing behaviour of structural and magnetic properties of evaporated Co thin films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2009. – V. 42. – P. 135406.

37. T. Hinotsu, B. Jeyadevan, C.N. Chinnasamy, K. Shinoda, and K. Tohji, Size and structure control of magnetic nanoparticles by using a modified polyol process // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 95. – P. 7477.
38. V.V. Matveev, D.A. Baranov, G.Yu. Yurkov, N.G. Akatiev, I.P. Dotsenko, S.P. Gubin, Cobalt nanoparticles with preferential hcp structure: A confirmation by X-ray diffraction and NMR // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – V. 422. – P. 402.
39. R.H. Kodama and A.S. Edelstein, Synthesis and characterization of magnetic nanocomposite films // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 85. – P. 4316.
40. D.I. Saltykov, Yu.O. Shkurdoda, I.Yu. Protsenko, The Study of Thermal Decomposition of Natural Calcium Carbonate by the Temperature-programmed Mass Spectrometry Technique // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2018. – V. 10, No 3. – P. 03024.
41. Hakan Kockar, Mursel Alper, Properties of electrodeposited CoFe/Cu multilayers: The effect of Cu layer thickness // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2015. – V. 373. – P. 128.
42. Dongsheng Yao, Shihui Ge, Xueyun Zhou, Study on microstructure and soft magnetism of  $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  nano-granular films with very high ferromagnetic resonance frequency // *Physica B.* – 2010. – V. 405. – P. 1321.
43. 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.
44. Cote L.J. Langmuir-Blodgett assembly of graphite oxide single layers / Laura J. Cote, Franklin Kim, Jiaying Huan // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V.131, №3. – P.1043 – 1049.
45. Spacing-dependent dipolar interactions in dendronized magnetic iron oxide nanoparticle 2D arrays and powders / Solenne Fleutot, Gareth L. Nealon, Matthias Pauly [et. al.] // *Nanoscale.* – 2013. – V.5, №4. – P.1507 – 1516.
46. Structural and magnetic characterization of self-assembled iron oxide nanoparticle arrays / M. J. Benitez, D .Mishra, P. Szary [et. al.] // *J. Phys.:*

- Condens. Matter. – 2011. – V.23, №12. – P.126003–1 – 126003–12.
47. Shukla N. Dip-coating of FePt nanoparticle films: surfactant effects / Nisha Shukla, Joachim Ahner, Dieter Weller // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2004. – V.272-276. – P.E1349 – E1351.
48. Optoelectronic properties of graphene thin films deposited by Langmuir-Blodgett assembly / Ho Kwon Kim, Cecilia Mattevi, Hyun Jun Kim [et. al.] // *Nanoscale.* – 2013. – V.5, №24. – P.12365 – 12374.
49. 59. Goki E. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material / Eda Goki, Giovanni Fanchini, Manish Chhowalla // *Nat. Nanotechnol.* – 2008. – V.3. – P.270 – 274.
50. Harnessing the influence of reactive edges and defects of graphene substrates for achieving complete cycle of room-temperature molecular sensing / Lakshman K. Randeniya, Hongqing Shi, Amanda S. Barnard [et. al.] // *Small.* – 2013. – V.9, №23. – P.3993 – 3999.
51. Rishi R. Wettability of Graphene / Raj Rishi, Shalabh C. Maroo, Evelyn N. Wang // *Nano Lett.* – 2013. – V.13, №4. – P.1509 – 1515.
52. Facile preparation of graphene–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for extraction of dye from aqueous solution / [L. Wei, Yao Wu, Jie Chen, Yue Yang] // *Cryst. Eng. Comm.* – 2014. – V.16, №4. – P.609 – 615.
53. 64. Hongkun H. Supraparamagnetic, conductive, and processable multifunctional Graphene nanosheets coated with high-density Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles / He Hongkun, Chao Gao // *Appl. Mater. Inter.* – 2010. – V.2, №11. – P.3201 – 3210.
54. Depositing Au nanoparticles onto Graphene sheets for simultaneous electrochemical detection ascorbic acid, dopamine and uric acid / [Chunyan Wang, Fucheng Ye, Hongfu Wu, Yong Qian] // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2013. – V.8, №2. – P.2440 – 2448.
55. Selective metal deposition at graphene line defects by atomic layer deposition / Kwanpyo Kim, Han-Bo-Ram Lee, Richard W. Johnson [et. al.] // *Nat. Commun.* – 2014. – V.5. – P.4781–1 – 4781–9.

56. Лобода В.Б. Структура та електрофізичні властивості плівок сплаву Ni-Cu в температурному інтервалі 300-700 К / Лобода В.Б., Пирогова С.М., Проценко С.І. // Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка. – 2001. – № 3(24)-4(25). – С. 74-83.
57. Nitric dioxide and acetone sensors based on Iron Oxide nanoparticles / Ivanco J., Luby S., Jergel M. [et. al.] // Sensor Lett. – 2013. – V.11, №12. – P.2322 – 2326.
58. 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.
59. Theory note 2. What and why: Langmuir-Blodgett films – <http://www.biolinscientific.com/>
60. Проценко І.Ю. Прилади і методи дослідження плівкових матеріалів / І.Ю. Проценко, А.М. Черноус, С.І. Проценко; [навч. посібник]; за заг. ред. проф. Проценка І.Ю.– Суми: СумДУ, 2007. – 264 с.
61. Проценко І.Ю. Технологія одержання і фізичні властивості плівкових матеріалів та основи мікроелектроніки: лабораторні і практичні заняття [навч. посібник] / І.Ю. Проценко, Л.В. Одноворець. – Суми: СумДУ, 2011. – 232 с.
62. Тищенко К.В. Програмне забезпечення для розшифрування картин дифракції за спектром інтенсивності / К.В. Тищенко // Матеріали II наукового семінару [«Сучасні проблеми наноелектроніки»], Суми: СумДПУ ім. А.С.Макаренка. – 2011. – С. 60 – 62.
63. Зленко В.О. Одержання малих частинок Cu і Ni методом диспергування / В.О. Зленко, С.І. Проценко // Металлофіз. и новейш. технол. – 2011. – Т.33, № 4. – С. 495–500.
64. Зленко В.О. Двошарові плівки Cu/наночастинки Ni/підкладка / В.О. Зленко, С.І. Проценко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2011. – Т.9, № 3. – С. 607–615.
65. Зленко В.О. Формування гранульованих сплавів (Cu, Co) із рівномірним

- розподілом магнітних гранул на основі масивів наночастинок Co / В.О. Зленко, М.Г. Демиденко, С.І. Проценко, А.В. Боюн, А.А. Возний // Ж. нано-електрон. фіз. – 2012. – Т.4, № 4. – 04023(бсс).
66. Зленко В.О. Автоматизированный комплекс исследований терморезистивных свойств наноструктурированных пленочных систем / Зленко В.О., Проценко С.І., Сафаріч Р. // ЖНЕФ. – 2009. – Т.1, №2. – С.34 – 42.
67. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронографический анализ металлов. – Москва: ГНТИ, 1963. – 126 с.
68. Gasiot W. Heat of formation of FeNi70, FeNi73. 5 and FeNi80 ordered alloys from the homogenous region of the FeNi3 phase / W. Gasiot, Z. Moser, A. Debski // J. Alloy. Compd. – 2009. – V.487. – V.132. – P.132-137.
69. C. Wang, X. Xiao, H. Hu, Y. Rong and T.Y. Hsu, Nanoparticle morphology in FeNi–Cu granular films with giant magnetoresistance // Phys. B. – 2007. – V. 392. P. – 72.
70. Hojati-Talemi P. Preparation of graphene nanowalls by a simple microwave-based method / Pejman Hojati-Talemi, George P. Simon // Carbon. – 2010. – V.48, №14. – P.3993 – 4000.
71. Deposition of few layer graphene nanowalls at the electrodes during electric field-assisted laser ablation of carbon in water / Giuseppe Compagnini, Marco Sinatra, Paola Russo [et. al.] // Carbon. – 2012. – V.50, №6. – P.2347 – 2374.
72. Zeng Zh.-g. A simple method for AFM tip characterization by polystyrene spheres / Zh.-g. Zeng, G.-d. Zhu, Zh. Guo, L. Zhang, X.-j. Yan, Q.-g. Du, R. Liu // Ultramicroscopy. – 2008. – V. 108. – P. 975–980.
73. Вакштейн М.С. Определение размеров коллоидных квантовых точек в полуконтактном режиме АСМ / М.С. Вакштейн, Н.В. Аратов, В.В. Зосимов // Молекулярные технологии. – 2007.- Т.1. – С. 1–14.