

Сумський державний університет
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця на
правах рукопису

Бездіько Олександр Валерійович

УДК 621.793.8; 316.8

ДИСЕРТАЦІЯ

**ФІЗИЧНІ ПРОЦЕСИ В ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТАХ ГНУЧКОЇ
ЕЛЕКТРОНІКИ НА ОСНОВІ МЕТАЛЕВИХ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ
МАТЕРІАЛІВ**

за спеціальністю 105 – прикладна фізика та наноматеріали
у галузі природничих наук

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

_____ О.В. Бездіько

Науковий керівник – Шкурдода Юрій Олексійович,
доктор фіз.-мат. наук, професор

Суми – 2021

АНОТАЦІЯ

Бездідько О. В. Фізичні процеси в функціональних елементах гнучкої електроніки на основі металевих наноструктурованих матеріалів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – прикладна фізика та наноматеріали. – Сумський державний університет, МОН України, Суми, 2021.

Дисертаційна робота присвячена комплексному дослідженню структури, електрофізичних, магнітооптичних та магніторезистивних властивостей нанорозмірних плівкових шаруватих несиметричних структур на основі феромагнітних металів Fe, Ni, Co і сплавів FeNi і (Co-Cr) та немагнітних металів Cu, Cr і Pt. Крім того, окремо досліджено вплив температури відпалу (600-1100K) на структурно - фазовий склад наночастинок феритів Fe_3O_4 , $NiFe_2O_4$ та $CoFe_2O_4$, які можуть виступати базовою магнітною компонентою в структурах типу магнітні наночастинки / провідна матриця, в яких, за аналогією з гранульованими структурами, може реалізовуватись ефект гігантського магнітоопору (ГМО).

Багатошарові плівкові структури отримували методом пошарої конденсації незалежних джерел, з подальшим відпалом до температури 400 – 800 K. Наночастинки феритів отримувались методом хімічного синтезу за допомогою реакції між ацетилацетонатами Fe, Ni та Co з 1,2 - гексадекандіолом та олеїною кислотою і олеїламіном у ролі попередника поверхнево активної речовини у феніловому ефірі. При нанесенні частинок на підкладку використовувались декілька методів, а саме капання розчину з наночастинками на підкладку, модифікована методика Ленгмюра – Блоджет і метод спінін – коатингу. Крім просвічуючої мікроскопії для дослідження структури наночастинок додатково використовувались методи растрової електронної мікроскопії і атомно - силової мікроскопії, для контролю досконалості сформованих шарів.

Оскільки для багат шарових плівкових структур надзвичайно важливим є збереження індивідуальності шарів то були досліджені структурно - фазовий стан та дифузійні процеси у двошарових структурах. Показано, що в двошарових структурах Cr/Fe/П та Pt/Fe/П (де П – підкладка) дифузія може відбуватись вже в процесі нанесення шарів за рахунок так званої конденсаційно – стимульованої дифузії. Так, для систем Fe/Cr, незалежно від концентрації компонент та температури відпалу формуються неупорядковані тверді розчини. У системах Fe/Pt спостерігається інша картина. Залежно від концентрації атомів компонент у невідпалених зразках можна сформувати три фази: Fe₃Pt; FePt, FePt₃, а також твердий розчин т.р. Fe (Pt). Постійна решітки для цих систем дуже близька і лежить в діапазоні 0,384 – 0,386 нм. Перераховані фази можуть формуватись при кімнатній темпетурі, при зміні концентрації компонент. Крім того, подальший відпал тієї чи іншої фази може призводити до переходу до іншої фази.

Акцент в роботі було зроблено на дослідженні та аналізі зміни магнітних характеристик плівкових систем (коерцитивна сила B_c , залишкова намагніченість B_R , намагніченість насичення B_s та кут Керра), які можуть бути індикатором переходу від однієї фази до іншої. Показано, що для одношарових плівок Fe в діапазоні товщин 20 – 100 нм коерцитивність складає порядка 12 мТл. Найбільша зміна магнітних параметрів спостерігалась для систем Fe/Cr та Fe/Pt в діапазоні товщин 5 – 20 нм для хрому і 3 – 15 нм для платини. В обох випадках плівки не піддавались процесу відпалювання, оскільки очевидно, що вже в процесі конденсації сформувались тверді розчини. Температура підкладки 450 К під час осадження шару Cr на шар Fe значно підвищує процеси дифузії між шарами, зменшує коерцитивність системи і не впливає на величину кута Керра. Цікавим являється результат для мультишарів Fe(3)/Pt(3) з кількістю повторюваних елементів від 2 до 8. Для таких систем спостерігається збільшення основних магнітних параметрів порівняно з двошаровими плівками при однаковій ефективній товщині.

Наступним етапом було дослідження структурно фазового стану та магніторезистивних властивостей асиметричних структур (Co-Cr)/Cu/Co/П та

Fe/Pt/Cr/Fe/П, де (Co-Cr – плівковий сплав Co-Cr, який отримувався одночасним випаровування металів із незалежних джерел: Cr – з вольфрамової стрічки, Co – електронно-променевої гармати).

Електронно-мікроскопічні дослідження невідпалених плівок Co-Cr/Cu/Co з $C_{Cr} < 30$ ат.%, $d_F = 20 - 30$ нм, $d_N = 3 - 15$ нм (де F – ферромагнетик, N – немагнітний матеріал) мають дрібнокристалічну структуру (розмір зерен менше 10 нм). Для них електроннографічно фіксуються широкі дифракційні кільця, що очевидно належать фазам ГЦК-Cu, α -Co-ГЦП та α -Co(Cr). Отже, при формуванні покриваючого шару утворюється твердий розчин хрому в кобальті Co(Cr) і ця фаза має ГЦП решітку. Після відпалювання за температури 700 К у плівках Co-Cr/Cu/Co/П наявні ті ж фази, що і в свіжосконденсованих зразках: α -Co та ГЦК-Cu і α -Co(Cr). Ширина дифракційних максимумів після відпалювання суттєво зменшується, але лінії які належать фазам α -Co та т.р. α -Co(Cr) внаслідок близьких міжплощинних відстаней електроннографічно не розділяються. Дифузія атомів Cr в процесі відпалювання відбувається значно інтенсивніше. Для відпалених плівок відбувається проникнення атомів Cr через прошарок Cu із подальшою взаємодифузією атомів Co та Cr в базовому шарі Co.

Теоретично показано, що для несиметричних структур можлива інверсія (зміна знаку) ефекту ГМО за умови, якщо спінова асиметрія в розсіюванні електронів протилежна в суміжних ферромагнітних шарах.

Для свіжосконденсованих та відпалених за температур 400 і 550 К плівок Co-Cr/Cu/Co/П з $C_{Cr} < 30$ ат.%, $d_F = 20 - 30$ нм, $d_N = 3 - 15$ нм спостерігається нетиповий як для анізотропного так і гігантського магнітоопору характер поведінки польових залежностей магнітоопору (МО). Такі особливості польових залежностей магнітоопору можливо обумовлені різними значення коефіцієнтів спінової асиметрії ферромагнітних шарів α ($\alpha < 1$ для сплаву Co-Cr та $\alpha > 1$ для Co).

Для структур Fe/Pt/Cr/Fe/П та Co/Cu/Cr/Fe/П з $d_F = 20 - 30$ нм, $d_N = 3 - 5$ нм спостерігався анізотропний характер магнітоопору. Причиною анізотропного характеру магнітоопору структур з відносно тонкими немагнітними прошарками є

перемішування компонент системи та утворення твердих розчинів у процесі конденсації.

До несиметричних систем також відносяться структури, в яких, в якості одного з магнітних шарів, може виступати сплав. В нашому випадку це був сплав на основі пермалою $\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ та Cu . Дослідження фазового складу плівок методом дифракції електронів показало, що в усіх свіжосконденсованих та відпалених за температури 700 К плівках FeNi товщиною $d = 20 - 100$ нм, як і в масивних зразках відповідного складу, фіксується ГЦК - фаза NiFe із параметром решітки $a = 0,360 - 0,361$ нм. Фазовий склад свіжосконденсованих плівок $\text{FeNi}(\text{Cu})$ товщиною $d = 20 - 100$ нм та при $c_{\text{FeNi}} = 0,5 - 0,9$ відповідає ГЦК-фазі т.р. $\text{FeNi}(\text{Cu})$ з параметром решітки $a = 0,360 - 0,361$ нм. Після відпалювання плівок при температурі 700 К, внаслідок збільшення розміру кристалітів до 50 нм, ширина дифракційних кілець зменшується. При цьому зміни фазового складу та параметра решітки електроннографічно не фіксуються. Для плівкових сплавів $d = 20 - 70$ нм і $c_{\text{Cu}} = 5 - 50$ ат. % у температурному інтервалі 120 – 400 К фіксується анізотропний характер магнітоопору з амплітудою поздовжнього та поперечного ефекту 0,02 – 0,5 % залежно від товщини і концентрації компонент. Зауважимо, що амплітуда магніторезистивного ефекту для плівкових сплавів із концентрацією Cu менше 50 ат. % складає величину меншу за 0,02 %.

Останнім етапом було дослідження структурно – фазових змін при термообробці наночастинок феритів Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 та CoFe_2O_4 . Термообробка необхідна по причині того, що вихідні наночастинки мають дуже малі розміри (3 – 10 нм) і знаходяться у суперпарамагнітному стані. Саме тому потрібно досягти ефекту збільшення розмірів частинок, при збереженні їх фазового складу. Було показано, що в діапазоні температур 300 – 600 К зберігається фазовий стан частинок з незначним їх збільшенням розмірів. Подальше збільшення температури відпалу до 800 К призводить до значного зменшення інтенсивності деяких ліній, що свідчить про початок фазового переходу. Після 800 К починається розпад оксидів і утворюється велика кількість допоміжних фаз. За температури 1100 К оксиди остаточно розпадаються і стабілізуються фази Fe та

Ni. Фактично, наночастинки залишаються в вихідному фазовому стані лише до 800 К, після чого починається їх розпад. Збільшення розмірів частинок відбувається за рахунок їх коагуляції з сусідніми частинками. Однак таке збільшення не призвело збільшення сумарного магнітного моменту.

З аналізу даних стає зрозумілим, що найбільш ефективною методикою отримання однорідних шарів є методика Ленгмюра - Блоджет. Однак вона є найскладнішою у використанні, низькопродуктивною та неможливою для виробництва у промислових масштабах. У той же час техніка простого капання розчину наночастинок на поверхню підкладки є найпростішою та найефективнішою, що дозволяє отримувати впорядковані моно - та невпорядковані мультишари НЧ, з правильним підбором їх концентрації в розчині. Окремо потрібно виділити метод спін - коатингу. Завдяки своїй відносній простоті, залежно від використовуваних параметрів (концентрація НЧ та швидкість обертання), можна отримати структури абсолютно різних типів, з різним розподілом на підкладці. Однак нам не вдалося отримати однорідний шар наночастинок, оскільки, навіть за низьких концентрацій НП у розчині, спостерігалось утворення скупчень різного розміру (кластерів).

Ключові слова: асиметричні системи, твердий розчин, наночастинки, ТКО, ГМО, МОКЕ.

Список публікацій здобувача

Наукові праці, в яких опубліковані основні результати

1. Formation of Ordered Magnetic Nanoparticles Arrays Using Various Obtaining Techniques / **Bezdidko O. V.**, Cheshko I. V., Kostiuk D. M., Protsenko S. I. // J. Nano- Electron. Phys. 11 № 3, P. 03037-1-03037-5 (2019). – **Q3** (*Особистий внесок – проведення експериментів, написання статті*).

2. Electrical Conductivity and Magnetoresistive Properties of Film Alloys Based on Permalloy $Fe_{0.5}Ni_{0.5}$ and Copper / **Bezdidko O.V.**, Shkurdoda Yu.O., Shpetnyi I.O., // J. Nano- Electron. Phys. 12 № 3, P. 03034-1-03034-4 (2020). – **Q3** (*Особистий внесок – участь в обробці експериментальних даних та підготовці тексту статті*).

3. Magneto-Optical Properties of Two – Layer Film Systems Based on Fe And Cr / Bezdidko O. V., Shkurdoda Yu.O, Fedchenko O., Cheshko I. V., Protsenko S. I. // Int. J. of Mod. Ph. B 34 №27, P. 2050521-1-2050521-8 (2020). – **Q4** (*Особистий внесок – обробка експериментальних даних та підготовка тексту статті*).

4. Structure and magnetoresistive properties of three-layer films (Co - Cr) / Cu / Co / Bezdidko O.V., Nepijko S.O., Shkurdoda Yu. O., Shabelnyk Yu. M. // J. Nano- Electron. Phys. 13 № 3, P.03042-1-03042-4 (2021). – **Q3** (*Особистий внесок – участь в обробці експериментальних даних та підготовці тексту статті*).

5. Magneto-optical properties of two – layer film systems based on Fe and Pt Bezdidko O.V., Shkurdoda Yu. O., Vashchenko S. M. // Physics and Chemistry of Solid State 22 №2, P. 242-247 (2021). **Q4** – (*Особистий внесок – обробка експериментальних даних та підготовка тексту статті*).

Наукові праці апробаційного характеру

6. **Bezdidko O. V.**, Kostiuk D. M., Cheshko I. V., Protsenko S. I. Formation of Co / Cu / NiFe₂O₄ (Nanoparticles) Spin-Valve Type Functional Elements, International Conference Nanomaterials: Applications and Properties 2018, September 9-14, 2018, Odesa, Ukraine. (*Особистий внесок – обробка експериментальних даних та підготовка тексту статті*).

7. **Bezdidko O. V.**, Shumakova M.O., Cheshko I. V., Protsenko S. I. Investigation of the Structure and Thermal Stability of NiFe₂O₄ Nanoparticles Monolayers, Electronics and Informational Technologies, August 30 – September 2, 2018, Ukraine. (*Особистий внесок – обробка експериментальних даних та підготовка тексту статті*).

8. Dekhtyaruk L.V., Kharchenko A.P., Klymenko Yu.O., Shkurdoda Yu.O., Shabelnyk Yu.M., **Bezdidko O.V.**, Chornous A.M. Negative and Positive Effect of Giant magnetoresistance in the Magnetically Ordered Sandwich, International Conference Nanomaterials: Applications and Properties 2020, November 9-13,

2020, Sumy, Ukraine. (Особистий внесок – допомога в обробці експериментальних даних та підготовці тексту статті).

9. **Bezdidko O. V.**, Cheshko I. V., Protsenko S. I. Investigation of the Structure and Thermal Stability of NiFe_2O_4 Nanoparticles Monolayers, International Conference Nanomaterials: Applications and Properties 2019, September 15-20, 2019, Odesa, Ukraine. (Особистий внесок – обробка експериментальних даних та підготовка тези доповіді).

10. **Bezdidko O. V.**, Cheshko I. V., Protsenko S. I. Magneto-Optical Properties of Film Systems Based on Fe and Cr, Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons, June 18-21, 2018, Kazimierz Dolny, Poland. (Особистий внесок – обробка експериментальних даних та підготовка тези доповіді).

11. **Bezdidko O. V.**, Protsenko S. I. Magnetoresistive Properties of Iron Oxide Nanoparticles Arrays in Conducting Matrix, LIV Zakopane School of Physics International Symposium, May 21-25, 2019, Zakopane, Poland. (Особистий внесок – обробка експериментальних даних та підготовка тези доповіді).

12. **Bezdidko O. V.**, Cheshko I. V., Protsenko S. I. Formation of Ordered Magnetic Nanoparticles Arrays Using Various Obtaining Techniques, XVII International Freik Conference on physics and technology of thin films and nanosystems, May 20 - 25, 2019, Ivano-Frankivsk, Ukraine. (Особистий внесок – обробка експериментальних даних та підготовка тези доповіді).

13. **Бездідько О.В.**, Кучменко Д.М. Особливості польових залежностей магнітоопору тришарових плівок $\text{Co/Cu/Co}_x\text{Cr}_{1-x}/\text{Pi}$, Матеріали міжнародної конференції ФЕЕ-2020, Суми, Україна, 2020. (Особистий внесок – обробка експериментальних даних та підготовка тези доповіді).

14. **Bezdidko O.V.**, Kulak A.S., Shabelnyk Yu. M., Shkurdoda Yu. O., Protsenko S.I. Structural, Electrophysical and Magnetoresistive Properties of Superparamagnetic Particles Placed in a Silver Matrix, Condensed Matter & Low

temperature Physics 2020, June 8 – 14, 2020, Kharkiv, Ukraine. (*Особистий внесок – обробка експериментальних даних та підготовка тези доповіді*).

15. **Bezdidko O.**, Shkurdoda Yu.O., Shabelnyk Yu. M., Protsenko S.I., Tkach O.P., Kosenko O.S. Magneto-optical properties of bilayer film systems based on Fe and Pt, 8-th International Conference on Nanotechnologies and Nanomaterials, August 26 – 29, 2020, Lviv, Ukraine. (*Особистий внесок – обробка експериментальних даних та підготовка тези доповіді*).

Наукові праці, які додатково відображають результати

16. Формування багат шарових упорядкованих масивів магнітних наночастинок CoFe_2O_4 , Чешко І.В., Бездідько О.В., Логвинов А.М., Проценко С.І. // J. Nano- Electron. Phys. 9 № 6, 2017. (*Особистий внесок – участь в обробці експериментальних даних*).

SUMMARY

Bezdidko O.V. Physical processes in functional elements of flexible electronics based on metallic nanostructured materials. - Qualification scientific work with the manuscript copyright.

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

The thesis is devoted to the complex research of the structure, electrophysical, magneto - optical and magnetoresistive properties of nanosized film layered asymmetric structures, in which the effect of giant magnetoresistance is observed. The basis for the formation of such structures are ferromagnetic metals Fe, Ni, Co, as well as their alloys: Fe_xNi_x and CoCr. Thin layers of Cu, Cr and Pt were used as a non-magnetic component. In addition, the effect of temperature influence on the structural - phase composition of Fe_3O_4 , $NiFe_2O_4$ and $CoFe_2O_4$ ferrite nanoparticles, which can act as a basic magnetic component in structures such as magnetic nanoparticles / conductive matrix, in which, like in granular structures, giant magnetoresistance effect can be realized

Usual sampling techniques were used the for film systems, such as layer-by-layer and simultaneous deposition from two independent sources, followed by annealing to a temperature of 500 - 800 K. Transmission electron microscopy was used as a method to control the structure and change of the phase composition after annealing.

Multilayer film structures were obtained by layer-by-layer deposition from independent sources, followed by annealing to a temperature of 400 - 800 K. Nanoparticles of ferrites were obtained by chemical synthesis by reaction between acetylacetonate Fe, Ni and Co with 1,2 - hexadecanediol and oleic acid and oleilamino surfactant in phenyl ether. Several methods were used to apply the particles to the substrate, namely the dripping of a solution with nanoparticles on the substrate, the modified Langmuir-Blodget technique, and the spin-coating method. In addition to transmission microscopy for nanoparticles, raster electron microscopy and atomic force

microscopy methods were additionally used to control the perfection of the formed layers.

Since asymmetric film structures are complex in nature, the properties of their individual elements were first investigated. Literature data indicate that in two-layer structures Fe / Cr and Fe / Pt diffusion can occur already in the process of layer deposition due to the so-called condensation-stimulated diffusion. Thus, for Fe / Cr systems, regardless of the concentration of components and annealing temperature, disordered solid solutions are formed. A different picture is observed in Fe / Pt systems. Depending on the concentration of component atoms in the annealed samples, three phases can be formed: FePt₃; Fe₃Pt; FePt and s.s. Fe(Pt). The lattice constant for these systems is very close and lies in the range of 0.384 - 0.386 nm. The difference can be seen by analyzing the intensity of the line. Interestingly, these phases can be formed at room temperature by changing the concentrations of the components.

Emphasis was placed on the analysis of changes in the magnetic characteristics of film systems, such as coercive force B_c , residual magnetization H_R , saturation magnetization H_s and Kerr angle, which in this case are indicators of the transition from one phase to another. For this purpose, a method based on the magneto-optical Kerr effect was chosen. It is shown that for single-layer Fe films in the thickness range 20–100 nm the coercivity is ≈ 12 mT. The largest change in magnetic parameters was observed for systems Fe/Cr and Fe/Pt in the thickness range 5–20 nm for chromium and 3–15 nm for platinum. In both cases, the films were not subjected to the annealing process, because it is obvious that solid solutions have already formed in the condensation process. The substrate temperature of 450 K during the deposition of the Cr layer on the Fe layer significantly increases the diffusion processes between the layers, reduces the coercivity of the system and does not affect the Kerr angle. An interesting result is for multilayers Fe(3)/Pt(3) with the number of repeating elements from 2 to 8. For such systems, there is an increase in the basic magnetic parameters compared to two-layer films with the same effective thickness.

The next step was to study the structural phase state and magnetoresistive properties of asymmetric structures Co-Cr/Cu/Co/S and Fe/Pt/Cr/Fe/S (S - substrate).

Electron - microscopic studies of unannealed Co-Cr/Cu/Co films with $C_{Cr} < 30$ at.%, $D_F = 20 - 30$ nm, $d_N = 3 - 15$ nm have a fine-grained structure (grain size less than 10 nm). For them, broad diffraction rings are electronically recorded, which obviously belong to the FCC-Cu, α -Co-HCP and α -Co (Cr) phases. Therefore, during the formation of the coating layer, a solid solution of chromium in cobalt Co (Cr) is formed and this phase has a HCP lattice. After annealing at a temperature of 700 K, the same phases are present in Co-Cr / Cu / Co / S films as in as-deposited samples: α -Co and fcc Cu and α -Co (Cr). The width of the diffraction maxima after annealing decreases significantly, but the lines belonging to the α -Co phases, etc. α -Co (Cr) due to close interplanar distances are not separated electronically. The diffusion of Cr atoms during annealing is much more intense. For annealed films, Cr atoms penetrate through the Cu layer, followed by the mutual diffusion of Co and Cr atoms in the Co base layer. It is theoretically shown that for asymmetric structures the inversion (change of sign) of the GMR effect is possible provided that the spin asymmetry in electron scattering is opposite in adjacent ferromagnetic layers.

For as-deposited and annealed at temperatures of 400 and 550 K films Co-Cr/Cu/Co/S with $C_{Cr} < 30$ at.%, $D_F = 20 - 30$ nm, $d_N = 3 - 15$ nm is atypical for both anisotropic and giant magnetoresistance the nature of the behavior of the field dependences of the magnetoresistance. Such features of the field dependences of the magnetoresistance may be due to different values of the spin asymmetry coefficients of the ferromagnetic layers α ($\alpha < 1$ for the Co-Cr alloy and $\alpha > 1$ for Co).

For the structures Fe/Pt/Cr/Fe/S and Co/Cu/Cr/Fe/S with $d_F = 20 - 30$ nm, $d_N = 3 - 5$ nm, the anisotropic nature of the magnetoresistance was observed. The reason for the anisotropic nature of the magnetoresistance of structures with relatively thin nonmagnetic layers is the mixing of system components and the formation of solid solutions in the condensation process.

Asymmetric systems also include structures in which, as one of the magnetic layers, an alloy can act. In our case it was an alloy based on permalloy FeNi and Cu. The study of the phase composition of films by electron diffraction showed that in all as-deposited and annealed at 700 K FeNi films with a thickness $d = 20 - 100$ nm, as well

as in massive samples of the corresponding composition, fixed FCC - NiFe phase with lattice parameter $a = 0.360 - 0.361$ nm. The phase composition of as-deposited films FeNi(Cu) with a thickness $d = 20 - 100$ nm and at $c_{\text{FeNi}} = 50 - 90\%$ corresponds to the FCC phase s.s. FeNi (Cu) with the lattice parameter $a = 0.360 - 0.361$ nm. After annealing the films at a temperature of 700 K, due to the increase in the size of the crystallites to 50 nm, the width of the diffraction rings decreases. In this case, changes in the phase composition and lattice parameter are not electronically recorded. For film alloys $d = 20 - 70$ nm and $c_{\text{Cu}} = 5 - 50$ at. % in the temperature range of 120 - 400 K fixed anisotropic nature of the magnetoresistance with the amplitude of the longitudinal and transverse effect of 0.02 - 0.5% depending on the thickness and concentration of the components. Note that the amplitude of the magnetoresistive effect for film alloys with a Cu concentration of less than 50 at. % is less than 0.02%.

The last stage was the study of structural - phase changes during heat treatment of Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 and CoFe_2O_4 nanoparticles. Heat treatment is necessary due to the fact that the original nanoparticles are very small (3 - 10 nm) and are in a superparamagnetic state. That is why we need to achieve the effect of increasing the particle size, while maintaining their phase composition. It was shown that in the temperature range 300 - 600 K the phase state of the particles with a slight increase in their size is preserved. A further increase in the annealing temperature to 800 K leads to a significant decrease in the intensity of some lines, which indicates the beginning of the phase transition. After 800 K, the decomposition of oxides begins and a large number of auxiliary phases are formed. At a temperature of 1100 K, the oxides finally decompose and the Fe and Ni phases stabilize. In fact, nanoparticles remain in the initial phase state only up to 800 K, after which their decay begins. The increase in particle size occurs due to their coagulation with sedimentary particles. However, this increase did not lead to the desired effect, and their total magnetic moment was insufficient to obtain a response in the study of magnetoresistive properties.

From the data analysis it becomes clear that the most effective method of obtaining homogeneous layers is the Langmuir-Blodgett technique. However, the technique is the most difficult to use, low-productivity and impossible to produce on an

industrial scale. At the same time, the technique of simple dripping of a solution of nanoparticles on the substrate surface is the simplest and most effective, which allows to obtain ordered mono - and disordered multilayer LF, with the correct selection of their concentration in solution. The disadvantage is the incomplete filling of the surface. Separately, we highlight the method of spin - coating. Due to its relative simplicity, depending on the parameters used (NP concentration and rotation speed), it is possible to obtain structures of completely different types, with different distribution on the substrate. However, we were not able to obtain a homogeneous layer of nanoparticles, because, even at low concentrations of NP in solution, the formation of clusters of different sizes (clusters) was observed.

Keywords: asymmetric systems, solid solution, nanoparticles, TKO, GMO, MOKE.

List of applicant's publications

Scientific works in which the main results are published

1. Formation of Ordered Magnetic Nanoparticles Arrays Using Various Obtaining Techniques / **Bezdidko O. V.**, Cheshko I. V., Kostiuk D. M., Protsenko S. I. // J. Nano- Electron. Phys. V.11, № 3, P. 03037-1-03037-5 (2019). – **Q3** (*Personal Contribution – performing the experiment, writing the article text*).
2. Electrical Conductivity and Magnetoresistive Properties of Film Alloys Based on Permalloy $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ and Copper / **Bezdidko O.V.**, Shkurdoda Yu.O., Shpetnyi I.O., // J. Nano- Electron. Phys. 12 № 3, P. 03034-1-03034-4 (2020). – **Q3** (*Personal Contribution – assistance in processing experimental data and preparing the text of the article*).
3. Magneto-Optical Properties of Two – Layer Film Systems Based on Fe And Cr / Bezdidko O. V., Shkurdoda Yu.O, Fedchenko O., Cheshko I. V., Protsenko S. I. // Int. J. of Mod. Ph. B 34 №27, P. 2050251-1-2050251-8 (2020). – **Q4** (*Особистий внесок – processing of experimental data and preparing the text of the article*).
4. Structure and magnetoresistive properties of three-layer films (Co - Cr) / Cu / Co / Bezdidko O.V., Nepijko S.O., Shkurdoda Yu. O.,

Shabelnyk Yu. M. // J. Nano- Electron. Phys. 13 № 3, P. 03042-1-03042-4 (2021). – **Q3** (*assistance in processing experimental data and preparing the text of the article*).

5. Magneto-optical properties of two – layer film systems based on Fe and Pt Bezdanko O.V., Shkurdoda Yu. O., Vashchenko S. M. // Physics and Chemistry of Solid State 22 №2, P.242-247(2021). **Q4** – (*Personal Contribution – performing the experiment, writing the article text*).

Scientific works of approbation character

6. **Bezdanko O. V.**, Kostiuk D. M., Cheshko I. V., Protsenko S. I. Formation of Co / Cu / NiFe₂O₄ (Nanoparticles) Spin-Valve Type Functional Elements, International Conference Nanomaterials: Applications and Properties 2019, September 9-14, 2018, Odesa, Ukraine. (*Personal Contribution – performing the experiment, writing the article text*).

7. **Bezdanko O. V.**, Shumakova M.O., Cheshko I. V., Protsenko S. I. Investigation of the Structure and Thermal Stability of NiFe₂O₄ Nanoparticles Monolayers, Electronics and Informational Technologies, August 30 – September 2, 2018, Ukraine. (*Personal Contribution – processing of experimental data and preparing the text of the article*).

8. Shkurdoda Yu.O, **Bezdanko O. V.**, Shabelnyk Yu. M., Chornous A.M., Dekhtyaruk L.V., Kharchenko A. P. Giant Magnetoresistive Effect in a Magnetically Ordered Fe₂₀Ni₈₀/Cu/Co Sandwich, International Conference Nanomaterials: Applications and Properties 2020, November 9-13, 2020, Sumy, Ukraine. (*Personal contribution – assistance in processing experimental data and preparing the text of the article*).

9. **Bezdanko O. V.**, Cheshko I. V., Protsenko S. I. Investigation of the Structure and Thermal Stability of NiFe₂O₄ Nanoparticles Monolayers, International Conference Nanomaterials: Applications and Properties 2019, September 15-20, 2019, Odesa, Ukraine. (*Personal Contribution – processing of experimental data and preparing the text of the short thesis*).

10. **Bezdidko O. V.**, Cheshko I. V., Protsenko S. I. Magneto-Optical Properties of Film Systems Based on Fe and Cr, Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons, June 18-21, 2018, Kazimierz Dolny, Poland. (*Personal Contribution – processing of experimental data and preparing the text of the short thesis*).

11. **Bezdidko O. V.**, Protsenko S. I. Magnetoresistive Properties of Iron Oxide Nanoparticles Arrays in Conducting Matrix, LIV Zakopane School of Physics International Symposium, May 21-25, 2019, Zakopane, Poland. (*Personal Contribution – processing of experimental data and preparing the text of the short thesis*).

12. **Bezdidko O. V.**, Cheshko I. V., Protsenko S. I. Formation of Ordered Magnetic Nanoparticles Arrays Using Various Obtaining Techniques, XVII International Freik Conference on physics and technology of thin films and nanosystems, May 20 - 25, 2019, Ivano-Frankivsk, Ukraine. (*Personal Contribution – processing of experimental data and preparing the text of the short thesis*).

13. **Бездідько О.В.**, Кучменко Д.М. Особливості польових залежностей магнітоопору тришарових плівок $\text{Co/Cu/Co}_x\text{Cr}_{1-x}/\text{П}$, Матеріали міжнародної конференції ФЕЕ-2020, Суми, Україна, 2020. (*Personal Contribution – processing of experimental data and preparing the text of the short thesis*).

14. **Bezdidko O.V.**, Kulak A.S., Shabelnyk Yu. M., Shkurdoda Yu. O., Protsenko S.I. Structural, Electrophysical and Magnetoresistive Properties of Superparamagnetic Particles Placed in a Silver Matrix, Condensed Matter & Low temperature Physics 2020, June 8 – 14, 2020, Kharkiv, Ukraine. (*Personal Contribution – processing of experimental data and preparing the text of the short thesis*).

15. **Bezdidko O.**, Shkurdoda Yu.O., Shabelnyk Yu. M., Protsenko S.I., Tkach O.P., Kosenko O.S. Magneto-optical properties of bilayer film systems based on Fe and Pt, 8-th International Conference on Nanotechnologies and Nanomaterials, August 26 – 29, 2020, Lviv, Ukraine. (*Personal Contribution – processing of experimental data and preparing the text of the short thesis*).

Scientific works that additionally show the result

16. Formation of ordered multilayered arrays of magnetic nanoparticles CoFe_2O_4 , Cheshko I.V., Bezdidko O.V., Logvynov A.M., Protsenko S.I. // J. Nano- Electron. Phys. 9 № 6, 2017. (*Personal Contribution – help in processing of experimental data*).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	20
ВСТУП	21
РОЗДІЛ 1 КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ Fe, Ni, Co, FeNi і (Co- Cr), А ТАКОЖ НАНОЧАСТИНОК ФЕРИТІВ Fe ₃ O ₄ , NiFe ₂ O ₄ та CoFe ₂ O ₄ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД).....	26
1.1 Фізичні процеси в плівкових функціональних елементах на основі металевих наноструктурованих матеріалів	26
1.1.1 Ефект гігантського магнітоопору.....	26
1.1.2 Вплив дифузії та внутрішніх напружень на магнітні властивості ультратонких багатошарових плівок	31
1.1.3 Високоанізотропні магнітні матеріали	37
1.2 Фізичні властивості наночастинок та їх використання у науці та техніці.....	40
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ФОРМУВАННЯ ПЛІВКОВИХ НАНОРОЗМІРНИХ СИСТЕМ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ.....	48
2.1 Методика формування плівкових зразків та нанесення шарів магнітних наночастинок.....	49
2.1.1 Формування тонких плівок металів	49
2.1.2 Методи нанесення магнітних наночастинок	53
2.2 Оцінка морфології та структурно - фазового складу зразків	57
2.3 Дослідження електрофізичних, магнітооптичних та магніторезистивних властивостей	61
2.3.1 Методика вимірювання електрофізичних властивостей	61
2.3.2 Методика вимірювання магніторезистивних властивостей	63
2.3.3 Методика вимірювання магнітооптичних властивостей	67
РОЗДІЛ 3 МАГНІТО-ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВКОВИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ Fe, Cr, ТА Pt.....	72
3.1 Результати магнітооптичних досліджень двошарових плівок Fe/Cr	73

3.2	Магніто-оптичні властивості двошарових плівкових систем на основі Fe та Pt.....	78
РОЗДІЛ 4 МАГНІТНІ ТА МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ДВО- ТА БАГАТОШАРОВИХ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВКОВИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ Fe, Co, Cr, Pt Та Cu.....		
4.1.	Результати експериментального та теоретичного дослідження магніторезистивного ефекту в несиметричних системах.....	86
4.1.1	Результати експериментального дослідження магніторезистивного ефекту в тришарових плівках (Co-Cr)/Cu/Co.....	86
4.1.2	Результати експериментальних дослідження магніторезистивного ефекту в системах на основі Fe, Cr, Cu, Co та Pt.....	95
4.2.	Теоретичний аналіз ефекту ГМО в несиметричних структурах	98
4.2.1	Двоструменева та резисторна модель.....	98
4.2.2	Апробація теоретичних співвідношень	100
4.2.3	Квазікласична модель.....	102
4.3.	Електропровідність та магніторезистивні властивостей плівкових сплавів на основі пермалою та міді	107
РОЗДІЛ 5 СТРУКТУРА І МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК ТА ПСЕВДО СПІН – ВЕНТИЛЬНИХ СИСТЕМ НА ЇХ ОСНОВІ		
5.1	Формування шарів НЧ методом капання розчину на підкладку .	116
5.2	Формування шарів НЧ методом Ленгмюра-Блоджет	122
5.3	Формування шарів НЧ методом спінін - коатингу.....	123
5.4	Порівняльна оцінка шарів, отриманих різними методами	125
5.5	Структура та магнітооптичні властивості псевдо спінін – вентиляційної структури Co / Cu / NiFe ₂ O ₄ / П.....	126
ВИСНОВКИ.....		130
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....		133
ДОДАТОК А.....		149

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- d_i ; d ; – товщина окремого шару; загальна товщина плівкової системи
- d_{hkl} , hkl – міжплощинні відстані; індекси Міллера
- ОЦК, ГЦК, ГЦП – об’ємноцентрована і гранецентрована кубічна, гексагональна щільнопакована
- a – параметр решітки
- т.р. – твердий розчин
- П – підкладка;
- R ; ρ ; β – електричний опір; питомий опір; термічний коефіцієнт опору (ТКО)
- T_b – температура відпалу
- МО; АМО; ГМО – магнітоопір; анізотропний магнітоопір; гігантський магнітоопір
- B – індукція магнітного поля
- C_i , – концентрація в ат. % i -го елемента
- МОКЕ – магніто-оптичний ефект Керра
- НЧ – наночастинки
- d_F – товщина феромагнітного шару
- d_N – товщина немагнітного прошарку

ВСТУП

Актуальність теми. На сучасному етапі розвитку приладобудування, особливо гнучкої електроніки, одним із важливих напрямків є розробка нових матеріалів та методів формування чутливих елементів датчиків та інших функціональних елементів приладових структур. Перспективними в цьому напрямку залишаються магніто-неоднорідні плівкові матеріали зі спін-залежним розсіюванням електронів. Проте залишаються невирішеними питання щодо оптимальних умов їх отримання, наприклад, температурного ефекту. У зв'язку з цим виникає питання про збереження структури тонкоплівкових чутливих елементів, лінійність і оборотність їх характеристик. Основною проблемою є те, що відомі методи не дають змоги отримувати ідеально впорядковані шари і інтерфейси, які є ключовими в отриманні систем, в яких може реалізовуватись ефект ГМО. Крім того, температурна обробка часто призводить до утворення твердих розчинів, які в значній мірі впливають на властивості систем. Часто, утворення твердих розчинів може відбуватись навіть за кімнатної температури.

На сьогоднішній день накопилася значна кількість експериментальних та теоретичних результатів дослідження явища гігантського магнітоопору. Теоретично показано, що можлива інверсія (зміна знаку) ефекту ГМО за умови, якщо спінова асиметрія в розсіюванні електронів протилежна в суміжних ферромагнітних шарах. В якості таких шарів можуть, в тому числі, виступати різноманітні плівкові сплави, а також магнітні наночастинки. Успішне вирішення цього питання можливе не лише за рахунок детального експериментального дослідження ефекту ГМО, а й при детальному теоретичному описанні і в розробці методик, які дозволяли би розраховувати параметри електронного спін-поляризованого транспорту в магніто - впорядкованих багатошарових структурах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі електроніки, загальної та прикладної фізики Сумського державного університету в рамках бюджетних тематик: «Термостабільні металеві спін-клапани для реалізації спінових

клапанів в компонентах гнучкої сенсорної електроніки» (2017 – 2020 рр.) №0117V00392 та «Взаємозв'язок між магніторезистивними і магнітними властивостями та електронною структурою багатокомпонентних плівкових сплавів» (2020 – 2022 рр.) № 0120U102005. Окрім того, роботу було підтримано Грантом Польської академії наук для участі у роботі LIX Школи з фізики (м. Закопане, 2019 р.).

Мета та завдання досліджень. Метою роботи було встановлення загальних закономірностей впливу розмірних, температурних і концентраційних ефектів та умов отримання і термооброблення на магнітні та магніторезистивні властивості несиметричних плівкових систем на основі феромагнітних металів, сплавів та впроваджених як окремі шари наночастинок феритів.

Для досягнення мети в роботі вирішувалися наступні завдання:

- встановлення оптимальних умов отримання несиметричних шаруватих структур, в яких може реалізовуватись ефект ГМО;
- дослідити процес формування шарів наночастинок на підкладках різних типів, використовуючи технологічні методи різної складності та провести порівняння;
- дослідити вплив температури відпалу на структурно – фазовий склад плівкових систем, а також на перехід суперпарамагнітних наночастинок у однодоменний стан;
- проведення магнітооптичних та магніторезистивних досліджень, як додаткових методів оцінки досконалості отриманих шарів несиметричних систем.

Об'єкт дослідження – температурні та розмірні ефекти у електрофізичних, магнітооптичних та магніторезистивних властивостях несиметричних плівкових шаруватих систем.

Предмет дослідження – кристалічна структура, фазовий склад, морфологія поверхні, електрофізичні, магнітооптичні та магніторезистивні властивості шаруватих несиметричних структур на основі Fe, Ni, Co, їх сплавів FeNi і Co-Cr, а також наночастинок феритів Fe₃O₄, NiFe₂O₄ та CoFe₂O₄.

Методи дослідження:

- плівкова технологія одночасного або пошарового осадження окремих компонент;
- капання розчину НЧ на підкладку, методика Ленгмюра – Блоджет, спін
- коатинг;
- ПЕМ і РЕМ мікроскопія, АСМ, електроннографія;
- магнітооптичний ефект Керра;
- вимірювання опору під дією змінного зовнішнього магнітного поля.

Наукова новизна отриманих результатів. Комплексне дослідження кристалічної структури, фазового й елементного складу, магнітних та магніторезистивних властивостей дво- та багатошарових систем на основі Fe, Ni, Co, їх сплавів FeNi і CoCr, а також наночастинок феритів Fe₃O₄, NiFe₂O₄ та CoFe₂O₄ дозволило одержати такі нові результати:

1. Уперше було використано магнітооптичний ефект Керра для виявлення зв'язку між структурно – фазовим складом систем Cr/Fe/П та Pt/Fe/П і їх магнітними характеристиками (коерцитивність, залишкова та індукція насичення).

2. Уперше показано, що у разі коли ймовірність проходження електрона з n -го шару в j -й шар без розсіяння при антипаралельному впорядкуванню магнітних шарів менша ніж при паралельній орієнтації ($Q_{ap} < Q_p$) реалізується прямий (від'ємний) ефект ГМО, а у разі виконання протилежної нерівності ($Q_{ap} > Q_p$) реалізується інверсний (позитивний) ефект гігантського магнітоопору.

3. Установлено, що для свіжосконденсованих та відпалених за температур 400 та 550 К плівок CoCr/Cu/Co/П з $c_{Co} \geq 70\%$, $d_F = 20 - 30$ нм, $d_N = 3 - 15$ нм спостерігається нетиповий характер поведінки польових залежностей магнітоопору, який обумовлений різними значеннями коефіцієнтів спінової асиметрії феромагнітних шарів α ($\alpha < 1$ для сплаву CoCr та $\alpha > 1$ для Co).

4. Показано, що для плівкових сплавів FeNi(Cu) товщинами $d = 20 - 80$ нм і $c_{FeNi} = 50 - 90\%$ у температурному інтервалі 120 – 400 К фіксується анізотропний

характер магнітоопору з амплітудою поздовжнього та поперечного ефекту 0,02 - 0,5% залежно від товщини та концентрації компонент.

5. Установлено вплив температури відпалу на структурно – фазовий склад і властивості наночастинок феритів Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 та CoFe_2O_4 , які знаходяться у суперпарамагнітному стані та встановлено, що температура 800 К являється оптимальною для збереження фазового складу, при необхідному збільшенні частинок у розмірі та їх переході у одно- та мультидоменний стан.

Практичне значення отриманих результатів.

Фундаментальне значення отриманих у роботі результатів полягає в подальшому розвитку уявлень про вплив структурно-фазового стану, елементного складу та температури обробки на магніторезистивні та магнітооптичні властивості несиметричних плівкових систем. Запропоновані теоретичні моделі ГМО дають можливість кращого розуміння особливостей електронного транспорту в полікристалічних тришарових системах. Проведені дослідження дозволяють отримати додаткову інформацію про особливості спін-залежного розсіювання електронів провідності у тришарових плівках, а також доповнити розвинуті уявлення про природу гігантського магнітоопору.

Практичне значення дослідження полягає в тому, що отримані у роботі дані щодо фазового стану, кристалічної структури, магніторезистивних та магнітних властивостей плівкових систем зі спін-залежними розсіюванням електронів можуть бути використані у плівковому матеріалознавстві, металофізиці, у гнучкій та мікро- і нанoeлектроніці.

Особистий внесок здобувача. Безпосередньо автором здійснено:

- пошук та аналіз літературних джерел за темою дисертації;
- постановка, виконання та обробка результатів експериментальних досліджень;
- підготовка тексту статей;

Співавторами наукових праць є науковий керівник д.ф. - м.н., доцент Шкурдода Ю.О , д.ф. - м.н. проф. Проценко С.І. та інші наукові співробітники кафедри електроніки, загальної та прикладної фізики. У наукових працях,

опублікованих у співавторстві, дисертанту належить фактичний матеріал. Постановка мети та завдань, обговорення і узагальнення результатів проведені разом з науковим керівником.

Апробація матеріалів дисертації. Основні положення роботи викладено та обговорено на наукових конференціях різного рівня: Міжнародна науково-технічна конференція студентів та молодих вчених «Фізика, електроніка, електротехніка» (м. Суми, 2020); Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons, June 18-21, 2018, Kazimierz Dolny, Poland; International Symposium LIV Zakopane School of Physics (Zakopane, Poland, 2019); XVII International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivs'k, 2019); 8,9,10-th International Conference on Nanomaterials, Applications and Properties; Electronics and Informational Technologies, August 30 – September 2, 2018, Ukraine; Condensed Matter & Low temperature Physics 2020, June 8 – 14, 2020, Kharkiv, Ukraine; Magneto-optical properties of bilayer film systems based on Fe and Pt, 8-th International Conference on Nanotechnologies and Nanomaterials, August 26 – 29, 2020, Lviv, Ukraine.

Публікації. Результати дисертації опубліковані у 16 працях, серед яких 9 статей, у т.ч. 4 статті, що обліковуються наукометричною базою Scopus, та відносяться до фахових видань України, 1 стаття у зарубіжному виданні, 3 статті у збірнику тез конференцій, що обліковуються наукометричною базою Scopus і 7 тез доповідей та 1 стаття, яка додатково відображає результати дисертаційної роботи.

Обсяг і структура дисертації. Дисертаційна робота викладена на 151 сторінках друкованого тексту, складається зі вступу, 5 розділів, загальних висновків та списку використаних джерел. Обсяг основного тексту дисертації складає 136 сторінок друкованого тексту. Робота ілюстрована 6 таблицями і 56 рисунками, у тому числі 2 таблицями і 4 рисунками на окремих сторінках та 52 рисунками у тексті дисертації. Список використаних джерел містить 163 найменувань, з них 24 кирилицею та 139 латиницею.

РОЗДІЛ 1

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, ФАЗОВИЙ СКЛАД ТА ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВКОВИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ Fe, Ni, Co, FeNi і (Co-Cr), А ТАКОЖ НАНОЧАСТИНОК ФЕРИТІВ Fe₃O₄, NiFe₂O₄ та CoFe₂O₄ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1 Фізичні процеси в плівкових функціональних елементах на основі металевих наноструктурованих матеріалів

1.1.1 Ефект гігантського магнітоопору

Ефект гігантського магнітоопору реалізується у багатьох багатошарових структурах типу $B(d_B)/(F(d_F)/NM(d_N))_n/C(d_C)$, де B і C, відповідно, позначають буферний і накриваючий шар, F – магнітний шар перехідного металу (Fe, Co, Ni або їх сплави), N – немагнітний перехідний метал або благородний метал (V, Cr, Nb, Mo, Ru, Re, Os, Ir, Cu, Ag, Au) та d_B ; d_C ; d_F – товщина відповідних елементів (рис. 1.1). У магнітних мультишарах, товщина кожного окремого шару, як правило, знаходиться в нанометровому діапазоні. Амплітуда ГМО значно залежить від пари матеріалів (F, N) та від товщини різних шарів і лежить в межах від десятої долі відсотка (у мультишарах на основі V або Mo) до більш ніж 100% у (у мультишарах Fe/Cr) (рис. 1.2) або багатошарових Cu/Co/П [1,2]. Однозначно встановлено, що ГМО пов'язаний зі зміною відносної орієнтації намагніченостей сусідніх феромагнітних шарів.

Багатошарові ГМО-структури можна класифікувати за трьома категоріями, відповідно до того, як контролюється магнітна конфігурація між різними шарами:

1. Антиферромагнітно пов'язані мультишари. Типовими прикладами є надрешітки Fe/Cr та Co/Cu, про які згадувалося раніше, та (NiFe/Ag) [3]. У цих мультишарах, міжшарова взаємодія змінюється від антиферромагнітної до феромагнітної залежно від товщини немагнітного прошарку. Отже, ГМО можна спостерігати лише за умови зміни магнітної конфігурації сусідніх шарів.

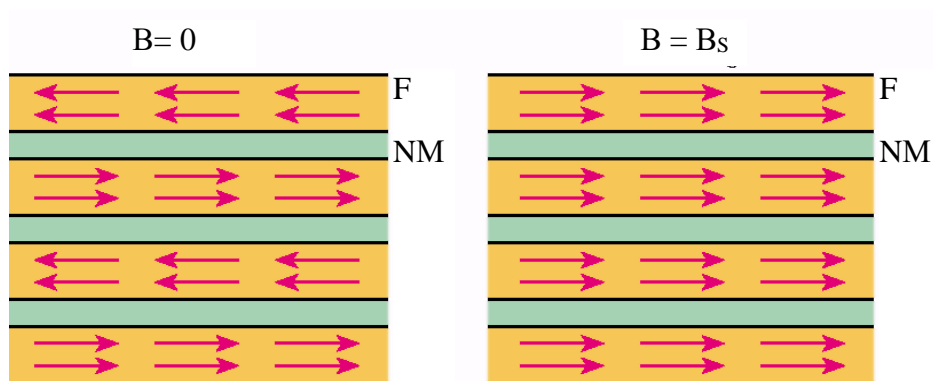


Рис. 1.1. Схематичне зображення магнітних шарів F та немагнітних прошарків в мультишаровій структурі. Стрілки показують напрями магнітних моментів атомів ферромагнітного металу [4]

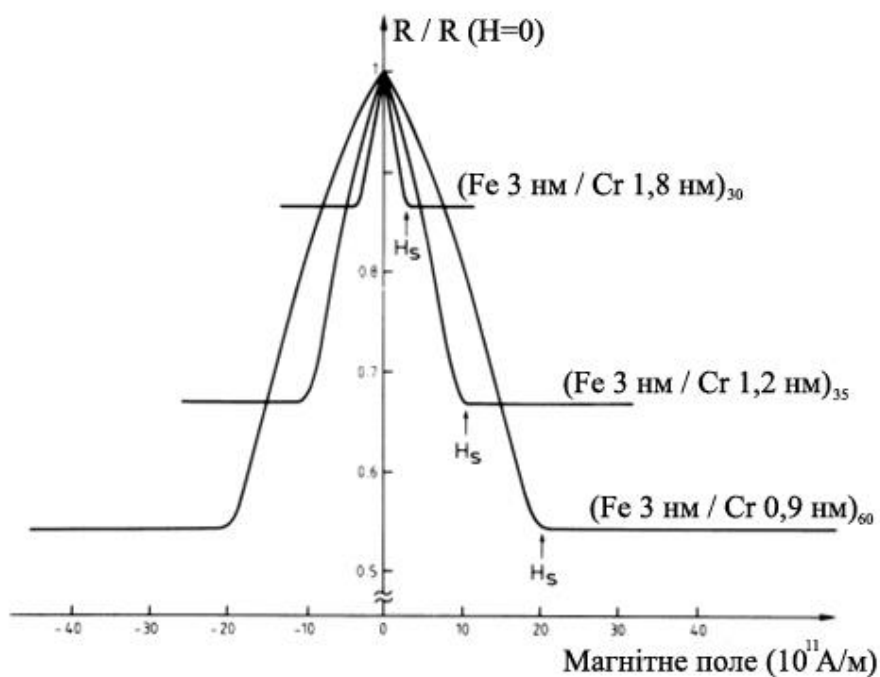


Рис. 1.2. Залежність електричного опору R від величини магнітного поля для магнітної багатошарової плівки Fe/Cr при температурі 4,2 К при умові, що струм і магнітне поле направлені уздовж меж поділу шарів. Адаптовано з [4]

2. Мультишари з подвійною коерцитивністю. Типовим прикладом є мультишар ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Cu}/\text{Co}/\text{Cu}$) [5]. Оскільки шари пермалою є магнітом'якшими, ніж шари Co, то їх намагніченість змінюється в різних полях. Тому існують діапазони зовнішнього магнітного поля, в яких реалізується паралельна та антипаралельна орієнтація намагніченостей. Ці системи можуть також демонструвати великі значення ГМО (16% варіації опору між 0 і 5 мТл при 300 К у багатошарових шарах $\text{NiFe}/\text{Cu}/\text{Co}/\text{Cu}$ [6]). Однак вони не знайшли застосування в ГМО-головках, оскільки відгук МО залежить від магнітної історії закріпленого шару. Зокрема, коли вільний шар перемикається, опір може збільшуватися або зменшуватися в залежності від напрямку намагнічування закріпленого шару.

3. Спін – вентилі. По суті, вони складаються з двох магнітних шарів, розділених немагнітним прошарком. Намагніченість одного шару закріплена обмінною взаємодією з сусіднім антиферомагнітним шаром, тоді як намагніченість іншого шару може вільно обертатися в прикладеному полі [7-10]. Оскільки між феромагнітними шарами обмінна взаємодія практично відсутня то перехід від паралельної до антипаралельної магнітної конфігурації може відбуватися в малих зовнішніх магнітних полях, що забезпечує цим системам велику чутливість.

Окрім СІР геометрії проходження струму (current in plane), значний інтерес представляє ефект ГМО і в перпендикулярній СРР геометрії (current perpendicular to plane), коли струм проходить не в площині шарів, а перпендикулярно до них. Вимірювання МО у такій геометрії є досить складною експериментальною задачею, оскільки у даному разі опір зразка дуже малий порівнянно з опором у поздовжній геометрії. Проте, використовуючи багатошарову магнітну плівку Co/Ag як компоненту надпровідної установки, у роботах [11,12] вперше був виміряний МО у перпендикулярній геометрії і показано, що $(\Delta\rho/\rho_{\perp}) > \Delta\rho/\rho_{\parallel}$ у 3 - 10 разів залежно від товщини немагнітних прошарків Ag.

Фізичну природу ефекту ГМО трактують наступним чином. У перехідних металах, зокрема у феромагнітних перехідних металах, електронами, які беруть

участь у перенесенні електричного заряду, є *s*, *d* та гібридизовані *s-d*-електрони. Ці електрони можна розрізнити за проекцією їх спіна вздовж локального намагнічування: електрони зі спіном \uparrow (+) та відповідно електрони зі спіном \downarrow (-). При температурі, досить низькій порівняно з температурою Кюрі, ці два види електронів утворюють два спінових канали. Крім того, у ферромагнітних перехідних металах електрони з різними напрямками проекції спінів, мають різну ймовірність розсіювання [13-15], незалежно від природи центрів розсіювання (наприклад, магнітні домішки; структурні дефекти, такі як дислокації, дефекти пакування або межі зерен; або навіть фонони). Спінова залежність ймовірності розсіювання виникає внаслідок різниці щільності доступних станів при енергії Фермі, в які електрони можуть розсіюватися (рис. 1.3). Різниця в \uparrow та \downarrow спіновій густині станів сама по собі є наслідком розщеплення обмінного діапазону, характерного для магнетизму перехідних металів, і описано добре відомою моделлю Стоунера [16]. Наприклад, для пермалою ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) середня довжина вільного пробігу електронів зі спіном \uparrow була оцінена як мінімум у п'ять разів більшою, ніж для електронів зі спіном \downarrow [13].

В рамках припущення, що середня довжина вільного пробігу електронів набагато більша за товщину шарів, питомий опір багат шарової структури в паралельній конфігурації ρ_{CIP} можна записати як $\rho_{\text{CIP}} = \rho_{\uparrow} \rho_{\downarrow} (\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})$ [17-19], де ρ_{\uparrow} і ρ_{\downarrow} – питомий опір електронів зі спіном \uparrow і електронів зі спіном \downarrow відповідно.

На відміну від цього, в антипаралельній магнітній конфігурації, електрони обох видів поперемінно сильно і слабо розсіюються, перетинаючи послідовні ферромагнітні шари (рис. 1.2). Опір мультишару в цій антипаралельній конфігурації ρ_{AP} буде $\rho_{\text{AP}} = (\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})$. Тоді амплітуда ГМО визначається:

$$\Delta\rho/\rho_P = (1-\alpha)^2 \quad (1.1)$$

Цей вираз справедливий для CIP, а також для CPP геометрії за умови, що товщина шарів є меншою за довжину вільного пробігу електронів зі спіном \uparrow і \downarrow . Цей вираз

показує ключову роль, яку відіграє асиметрія спінового розсіювання у походженні ГМО.

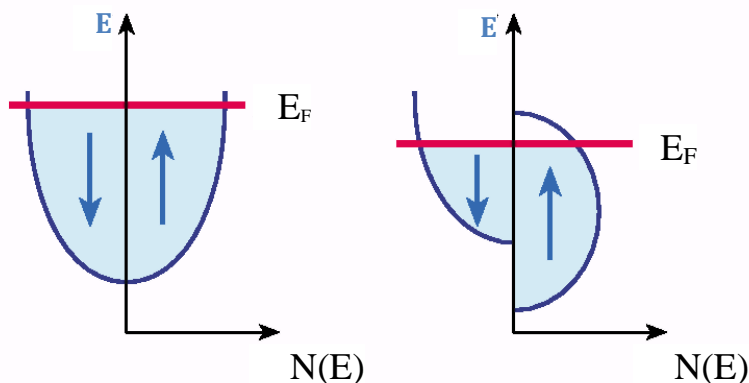


Рис. 1.3. Залежність густини станів $N(E)$ в міді та кобальті від енергії E 3d-електронів. E_F – рівень Фермі, що відокремлює заповнені стани від незаповнених [4]

Однак питання про відносну роль об'ємного та інтерфейсного спінозалежного розсіювання (СЗР) електронів залишається деякою мірою відкритим. Це обумовлено тим, що ряд експериментальних досліджень суперечать один одному. Так, зокрема, наявність Cr в інтерфейсах багат шарової плівки Fe/Cr призводить до збільшення амплітуди ГМО, звідки робиться висновок про домінуючу роль інтерфейсного СЗР електронів у формуванні амплітуди ефекту [20]. В той же час додавання домішок золота до багат шарової плівки Co/Cu зменшує амплітуду ефекту і, відповідно, робиться висновок, що ефект обумовлений СЗР носіїв заряду в об'ємі шарів металу [21]. Таким чином, величину ефекту ГМО можна змінювати у широких межах шляхом введення ультратонких шарів іншого металу або безпосередньо в області інтерфейсів або у різні області об'єму шарів металу. Однак питання, які домішки призводять до збільшення амплітуди ефекту, а які до зменшення рівня ГМО, залишається відкритим і потребує докладного вивчення.

Не менш суперечливими є експерименти із визначення впливу шорсткостей інтерфейсів на величину амплітуди ефекту ГМО. Наприклад, у роботі [22] спостерігали збільшення величини ефекту ГМО у багат шарових плівках Fe/Cr зі збільшенням шорсткостей інтерфейсів. У той же час автори роботи [23] показали, що наявність “гладких” інтерфейсів є необхідною умовою для збільшення амплітуди ефекту, а у роботі [20] стверджується, що ефект буде максимальний за наявності оптимальних шорсткостей.

В інших експериментальних дослідженнях [24-29] вивчали вплив структури шарів металу, з яких складається багат шаровий провідник, на величину амплітуди ефекту ГМО. Результати цих досліджень також досить суперечливі. Так, зокрема, у роботі [24] стверджується, що величина ефекту не залежить від розміру кристалітів, у той час як автори робіт [25 - 29] відмічають кореляцію між розміром зерен у шарах металу та величиною ГМО. Відтак їх висновки кардинально протилежні, оскільки у роботах [25-27] стверджується, що ГМО збільшується при збільшенні середнього розміру зерна, в той час як автори робіт [28, 29] стверджують протилежне.

Зазначені вище суперечності роблять актуальними експериментальні і теоретичні дослідження відносної ролі інтерфейсного, об’ємного та зерномежового спіну - залежного розсіяння носіїв заряду в ефекті ГМО у рамках єдиної схеми негативного та позитивного ефектів ГМО.

1.1.2 Вплив дифузії та внутрішніх напружень на магнітні властивості ультратонких багат шарових плівок

У цьому пункті, на основі результатів з літературних джерел, проаналізовано вплив дифузії і внутрішніх напружень, що виникають в багат шарових плівках на їх магнітну структуру та магнітні властивості (магнітну анізотропію, намагніченість і коерцитивну силу). У роботі [30] наведені результати дослідження плівок $[\text{Fe}/\text{Pd}]_{10}$ і $[\text{Fe}/\text{Ge}]_{10}$ методами феромагнітного резонансу, магнітно-силовий і атомно-силової мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу, магнітооптичним ефектом Керра.

Плівки $[\text{Fe}/\text{Pd}]_{10}$ і $[\text{Fe}/\text{Ge}]_{10}$ отримували термічним випаровуванням у високому вакуумі. Перед осадженням Fe на природно окислені монокристалічні Si(111) підкладки напилювали буферний шар Ge або Pd товщиною 3 нм. Зверху мультишари покривали шаром Ge або Pd товщиною 3 нм. Товщина шарів заліза у всіх плівках була однаковою, $d_{\text{Fe}} = 1$ нм, а товщина прошарків d_{Ge} і d_{Pd} змінювалася в інтервалі від 0,5 до 2,5 нм. Усі плівки були сконденсовані на підкладки при кімнатній температурі.

Залежності константи наведеної магнітної анізотропії $K_{\text{ма}}$ і значення ефективної намагніченості M_{eff} від товщини прошарків Pd і Ge представлені на рисунку 1.4. Точка на графіку, що відповідає $d=0$ відповідає одношаровій плівці Fe товщиною 10 нм, осадженій на буферний шар Pd і зверху покритої шаром Pd. Товщина шарів Pd складала 3 нм. Значення наведеної анізотропії плівок $[\text{Fe} / \text{Pd}]_{10}$ не змінюється до товщини $t_{\text{Pd}} = 2$ нм, і тільки при $d_{\text{Pd}} > 2$ нм K_a різко зменшується. У плівках $[\text{Fe}/\text{Ge}]_{10}$ спостерігається інша картина. Зі збільшенням товщини прошарку Ge K_a різко падає, і при $d_{\text{Ge}} > 2$ нм значення наведеної анізотропії стабілізується. Ефективна намагніченість плівок обох типів зменшується зі збільшенням товщини прошарку. Однак швидкість падіння M_{eff} в плівках з прошарками Pd менше, ніж в плівках з прошарками Ge.

Відомо, що атоми Ge добре дифундують в Fe [31], в той час як атоми Pd проникають в Fe всього на 1-2 атомних шарів Fe ($\approx 0,4$ нм) [32]. З іншого боку невідповідність параметрів решітки Fe і Ge невелике і складає $\sim 1,3\%$, а невідповідність параметрів решітки Fe і Pd велике $\sim 26,3\%$. Падіння намагніченості в плівках $[\text{Fe}/\text{Ge}]_{10}$ обумовлено взаємодифузією атомів Fe і Ge.

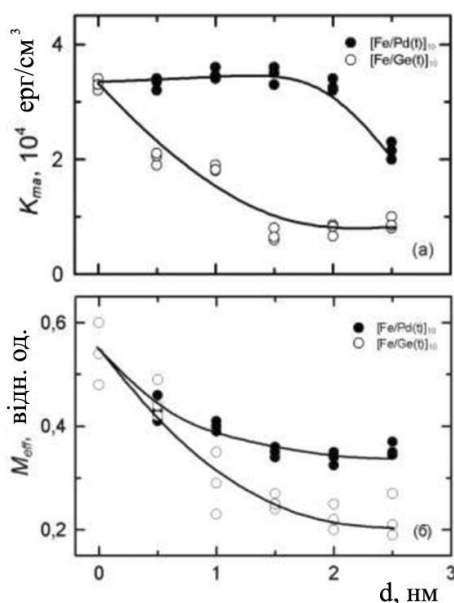


Рис.1.4. Залежність наведеної анізотропії K_{ma} (а) і ефективної намагніченості M_{eff} від товщини прошарку плівок $[Fe/Pd]_{10}$ та $[Fe/Ge]_{10}$. Адаптовано з [30]

Згідно фазової діаграми [33] в системі Fe-Ge утворюються як слабомагнітні, так і немагнітні фази. У плівках $[Fe/Pd]_{10}$ невідповідність параметрів решіток Pd і Fe компенсується пружними деформаціями і дислокаціями невідповідності. Утворення дислокацій невідповідності призводить до зменшення розмірів зерен. Пружні деформації в зернах були оцінені з виразу [34]:

$$\varepsilon = \frac{3ba_{Fe} \ln [2\beta(1+\beta^2)^{\frac{1}{2}} - 2\beta^2]}{\left[1 + \left(\frac{\mu_{Fe}}{\mu_{Pd}}\right)\right] (a_{Fe} + a_{Pd}) 2R_c}, \quad (1.2)$$

де $\beta = \frac{2\pi\mu_1 b}{D_H(1-\nu)\left[1 + \left(\frac{\mu_{Fe}}{\mu_{Pd}}\right)\right]\mu_{Fe/Pd}}$ – параметр, характеризуючий ступінь

невідповідності між решітками, $b = \frac{a_1 a_2}{(a_1 + a_2)}$, $D_H = \frac{a_{Fe} a_{Pd}}{(a_{Fe} - a_{Pd})}$, μ_i – модуль зсуву,

α_i – параметр решітки, ν – коефіцієнт Пуассона, $2R_c$ – розмір зерна і складала $\varepsilon \approx 3 \cdot 10^{-3}$. Магнітна анізотропія, наведена внутрішніми напруженнями (деформаціями), $K_\sigma = 3/2\lambda\sigma \approx 1,8 \cdot 10^{-3}$ Дж/см³, де $\lambda = -1 \cdot 10^{-5}$ – константа

магнітострикції Fe, $\sigma=G\varepsilon$, де $G=4\cdot 10^6$ дін/см² – модуль зсуву (внутрішні напруження і деформація мають протилежні знаки). Так як $K_\sigma < 0$, то в плівці з’являється додаткова анізотропія, перпендикулярна площині.

Відповідно до теорії [35], якщо в системі є дві наведені анізотропії, що мають різну природу, то з’являється результуюча ефективна анізотропія K_{ma} , яка може бути знайдена з виразу:

$$K_{ma} = \sqrt{K_U^2 + K_\sigma^2 + 2K_U K_\sigma \cos 2\alpha_a}, \quad (1.3)$$

де K_U – наведена анізотропія в площині плівки, α_a – кут між напрямками K_U та K_σ . В нашому випадку $K_U \approx 3,5 \cdot 10^{-3}$ ерг/см³, а значення кута між осями, з урахуванням дисперсії знайденої з кутових залежностей $H_r=f(\varphi)$, дорівнює $\alpha_a = 90 \pm 10^\circ$. Тоді величина $K_{ma}=(1,7 \div 1,9) \cdot 10^{-3}$ ерг/см³, що добре корелюється з вимірним значенням плівки [Fe/Pd(2,5 нм)]₁₀. Крім того, вісь легкого намагнічування анізотропії K_{ma} орієнтована під деяким кутом θ_a до напрямку K_U . Кут θ_a може бути знайдений з виразу:

$$\theta_{ma} = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{K_\sigma \sin 2\alpha_a}{K_U + K_\sigma \cos 2\alpha_a} \quad (1.4)$$

Тоді максимальне відхилення K_{ma} з площини, так само $\theta_{ma} = 19^\circ$. Конкуренція двох анізотропій призводить до виділення ефективної анізотропії під кутом θ_{ma} до площини плівки, вздовж осі легкого намагнічування якої орієнтується рівноважний стан вектора намагніченості. Це повинно збільшити контраст намагніченості, що і було підтверджено магнітною силовою мікроскопією. На рис. 1.5 наведені зображення, отримане методом магніто – силової мікроскопії (МСМ) тонкої магнітної структури плівок [Fe/Ge]₁₀ і [Fe/Pd]₁₀. З наведеного рисунка видно, що тонка магнітна структура залежить і від матеріалу прошарку, і від товщини прошарку. На зображенні МСМ плівки

$[\text{Fe}/\text{Ge}]_{10}$ з $d_{\text{Ge}} = 2$ нм тонка магнітна структура дисперсна і виділити візуально період дуже складно, а в плівках з $d_{\text{Ge}} = 2,5$ нм він взагалі відсутній.

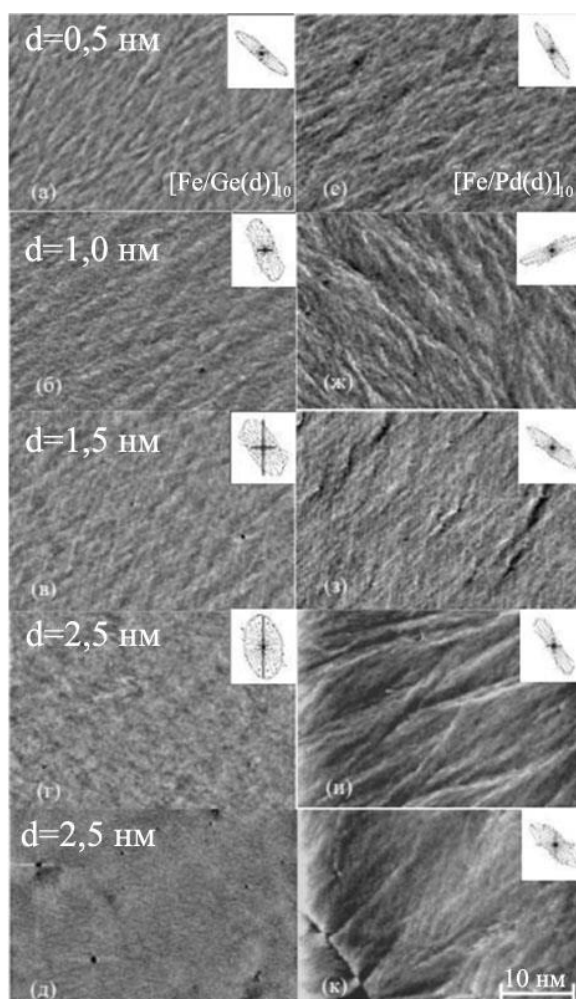


Рис.1.5. МСМ тонкої магнітної структури багатошарових плівок $[\text{Fe}/\text{Ge}(d)]_{10}$ (а-д) і $[\text{Fe}/\text{Pd}(d)]_{10}$ (і-к). На вставках наведено розподіл енергії спектра в кутових секторах. Адаптовано з [37]

На рис. 1.6 приведена залежність коерцитивної сили B_C від товщини прошарку багатошарових плівок $[\text{Fe}/\text{Pd}]_{10}$ і $[\text{Fe}/\text{Ge}]_{10}$. В обох серіях плівок B_C зменшується зі збільшенням товщини прошарку. Існує кілька причин, що призводять до зміни величини коерцитивної сили: внутрішня напруга через невідповідність параметрів решітки феромагнітних шарів і прошарків; зменшення намагніченості багатошарових плівок через перемішування атомів сусідніх шарів;

зміна радіуса феромагнітної кореляції, аморфізація плівки. Коерцитивної силу плівок оцінювали за формулою[36]:

$$B_c = p_c(K_a)/M, \quad (1.5)$$

де $K_a = K_1(R_c/R_f)$, R_c – розмір зерна, R_f - радіус феромагнітної кореляції, p_c – коефіцієнт пропорційності. Радіус феромагнітної кореляції спів розмірний з короткохвильовою компонентою тонкої магнітної структури λ_{SR} ($R_f \approx \lambda_{SR}$).

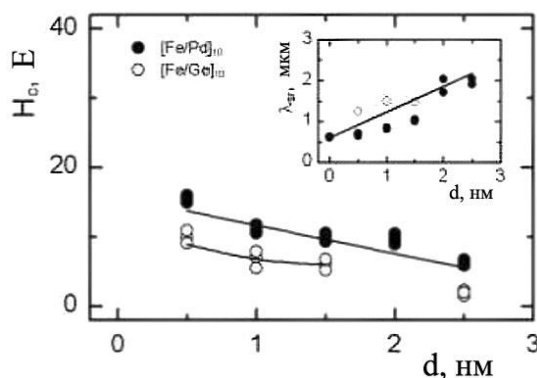


Рис. 1.6. Залежність коерцитивної сили і короткохвильового ряботиння λ_{SR} (на вставці) від товщини прошарків багат шарових плівок: символи – експериментальні значення для плівок $[Fe/Pd]_{10}$ і $[Fe/Ge]_{10}$, лінії – теоретично розраховані значення коерцитивної сили. Адаптовано з [37]

На вставці рис. 1.6 приведена залежність $\lambda_{SR} = f(d)$. Зростання λ_{SR} в багат шарових плівках $[Fe/Pd]_{10}$ зі збільшенням товщини прошарку Pd, свідчить про зменшення розміру зерен [38]. Зі збільшенням d_{Pd} збільшуються внутрішні напруження, що супроводжується подрібненням зерен. У плівках $[Fe/Ge]_{10}$, де спостерігається аморфізація, короткохвильова компонента ряботиння практично не змінюється.

На рис. 1.6 наведені розраховані значення B_c (лінії). Видно добре узгодження розрахованих значень з експериментальними даними для плівок

[Fe/Pd]₁₀. Для плівок [Fe/Ge]₁₀ при товщині $d_{\text{Ge}} \geq 2$ нм визначити параметри рибитиння намагнічування виявилось неможливо, так як через різке зменшення намагніченості плівки зменшується магнітний контраст. Таким чином, досліджені властивості багат шарових плівки [Fe/Pd]₁₀ і [Fe/Ge]₁₀, отримані термічним осадженням на природно окислені монокристали Si (111). Показано взаємозв'язок структури, взаємодифузії і напружень, що виникають на інтерфейсах, та їх вплив на магнітні властивості і мікромагнітну структуру.

1.1.3 Високоанізотропні магнітні матеріали

Необхідність проведення досліджень таких магнетиків полягає в тому, що магнітотверді матеріали є перспективними для електронних приладів в якості плівкових постійних магнітів в механомагнітних мікропристроях, спеціальних магнітних середовищ і як середовища для надщільного запису інформації, MEMS, NEMS. Перспективність цих матеріалів різко зростає, якщо в якості магнетиків використовувати магнітожорсткі матеріали з великою одновісною анізотропією (K_U порядку 1 Дж/см³). Серед відомих високоанізотропних матеріалів можна розглянути такі як: Nd-Fe-B, CoSm, FePt, FePd і CoPt.

Сплави Fe-Pt як і Fe-Pd з близьким до еквіатомного складу мають впорядковану L1₀ фазу з відношенням $c/a < 1$. В результаті тетрагональної симетрії ця фаза має велику константу K_U одновісної магнітокристалічної анізотропії з легким напрямком намагнічування, що збігається з віссю c . Найбільше значення K_1 має для L1₀- фаз сплавів FePt (6,6 Дж / см³), CoPt (4,9 Дж / см³) і дещо менше значення для FePd (1,8 Дж / см³). Залежно від умов виготовлення і термообробки тонкі плівки цих сплавів можуть мати перпендикулярну анізотропію і тому інтенсивно досліджуються як перспективні матеріали в якості середовищ запису і зберігання з великою щільністю інформації. Для формування середовищ з перпендикулярною анізотропією необхідний орієнтований ріст L1₀ фази. Це досягається або вибором епітаксійних підкладок (MgO (001), Si (001)) або осадженням проміжних шарів на полікристалічні підкладки. Вихідні плівкові зразки, приготовлені різними способами, як правило, мають розупорядковану

решітку і необхідні тривалі високотемпературні відпали для отримання $L1_0$ впорядкованої структури. Залежно від підкладки можна отримувати як полікристалічні так епітаксіальні $L1_0$ -FePd зразки. Епітаксіальні зразки $L1_0$ -FePd (001), отримані твердофазним синтезом, мали ступінь далекого порядку $n = 0,8 \pm 0,1$ і мали велику перпендикулярну анізотропію, з якої було визначено значення першої константи магнітокристалічної анізотропії $K_1 = (1,7 \pm 0,3) \text{ Дж/см}^3$, мали коерцитивну силу $H_c \sim (0,6-1) \text{ Тл}$ (як полікристалічні так і впорядковані).

Твердофазна методика формування $L1_0$ -FePt середовищ, на погляд авторів роботи [42], має перевагу перед іншими методами, оскільки плівки з великою обертальною анізотропією можуть бути використані для отримання перпендикулярних середовищ, не вимагаючи епітаксійних підкладок і осадження проміжних шарів [42].

Структурні та магнітні властивості тонких плівок упорядкованих за типом $L1_0$ FePd, FePt, CoPt, що мають велику константу магнітокристалічної анізотропії ($K_1 > 1 \text{ Дж/см}^3$) з віссю легкого намагнічування, що збігається з віссю c (вісь [001]), широко досліджуються в зв'язку з потенційною можливістю їх використання для високощільного магнітного запису інформації і створення спеціальних магнітних середовищ [39, 40]. Необхідною умовою формування тонкопліткових середовищ з перпендикулярною магнітною анізотропією (ПМА) є орієнтоване зростання $L1_0$ (001) кристалітів з віссю c , що збігається з нормаллю підкладки і константою $K_U = K_1 - 2\pi M_S^2 > 0$ ($2\pi M_S^2$ - анізотропія плоскої форми зразка). З цієї причини багато досліджень спрямовані на отримання $L1_0$ (001) тонких плівок поблизу еквіатомного складу епітаксіальним зростанням на MgO (001) підкладках. Епітаксійні $L1_0$ CoPt (001) зразки показують досить високу константу ПМА $K_U \sim (1-4) \text{ Дж / см}^3$ [41].

В рамках бінарних сплавів Co_xPt_{1-x} добре вивчені 6 кристалічних структур. Так в області $x \sim 0,25$ мають місце:

- неупорядкована структура A1 – ГЦК;
- упорядкована фаза $D0_{19}$ (m- $D0_{19}$) - ГЦП;
- упорядкована фаза $L1_2$ – ГЦК.

В області $x \sim 0,5$:

– упорядкована фаза L10-ГЦТ (гранецентр. з тетрагональним викривленням);

– упорядкована фаза L1₁ (ромбоедрична).

В області $x \sim 0,75$:

– упорядкована фаза L1₂ – ГЦК.

З цих фаз найвищі значення анізотропії $K_U > 1$ Дж/см³ мають гранецентровані з тетрагональним викривленням L1₀ упорядкована фаза і фази D0₁₉ і L1₁, близькі за значеннями K_U до структури L1₀. Кристалічні структури цих фаз представлені на рисунку 1.7. Величина і напрям анізотропії L1₀ фази визначається викривленням по осі c ($c < a = b$).

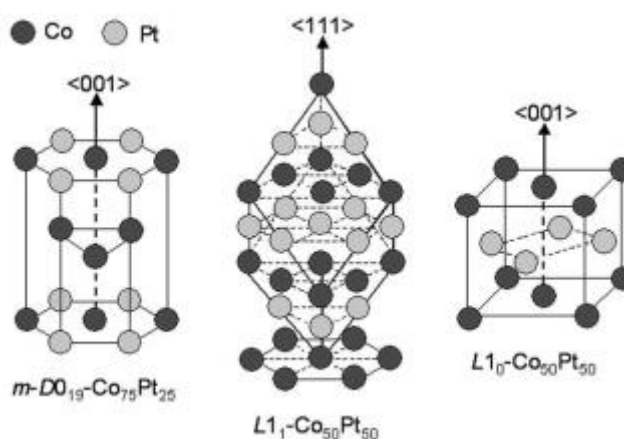


Рис.1.7. Кристалічні структури Co-Pt з максимальними значеннями K_U . [43]

Близько значення константи ПМА мають епітаксціальні ГЦП-Co₃Pt (002) [42] і L1₁-CoPt (111) плівки, осаджені на (111) поверхні Pt [43]. Крім еквіатомного складу ПМА спостерігається в Co_xPt_{1-x} в широкому концентраційному діапазоні, в якому формуються невпорядковані ГЦК, і впорядковані L1₂-Co₃Pt і L1₂-CoPt₃ фази [44-46]. Однак в силу кубічної симетрії фаз існування перпендикулярної анізотропії в цих плівках не передбачається. Також не зрозумілі механізми появи ПМА в Co_xPt_{1-x} плівках, осаджених на аморфні підкладки [45]. Крім магнітокристалічної природи різні моделі, які

пояснюють походження гігантської ПМА пропонуються, наприклад: утворення колонної структури, переважне розташування Co-Pt зв'язків перпендикулярно підкладці, існування площинних напруг та ін. Однак реальна природа ПМА, яка спостерігається в $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ плівках, залишається невизначеною [47].

З представленої інформації видно що CoPt-плівки - найбільш перспективний матеріал для прикладних досліджень і практичного використання і що цей матеріал вимагає додаткових досліджень.

1.2 Фізичні властивості наночастинок та їх використання у науці та техніці

Магнітні наноматеріали, зокрема наночастинки (НЧ), є об'єктами активного вивчення через їх унікальні властивості та перспективу використання у багатьох галузях науки та техніки [48-50]. Найбільш широко наночастинки знайшли застосування в таких областях, як медицина, хімічна промисловість та сенсорна електроніка. Наприклад, автори [51,52] показали можливість їх використання для точної доставки ліків, що, як відомо, є однією з головних проблем сучасної медицини. Інші медичні програми полягають у використанні магнітних НЧ як контрастних речовин для МРТ та при гіпертермії при лікуванні раку [53-55]. Крім того, використання наночастинок як абсорбентів для очищення води показано в [56,57]. Для видалення металів використовують методи хімічні осади, іонний обмін, адсорбцію, ультрафільтрацію, побудовану заболочену землю, мембранну сепарацію. Абсорбція є найбільш широко застосовуваним методом, оскільки вона є економічно ефективною, простою в експлуатації, гнучкою та вибірковою. Концентрований відновлений адсорбат можна видалити та переробити.

Найбільш активно, наночастинки магнітних матеріалів почали вивчатись з першої половини 1990-х років. Дослідники з різних областей неорганічної та органометалевої хімії дійшли згоди, що терміни «наночастинки» або «наноматеріали», в залежності від типу дослідження тотожні з термінами «магнітні рідини» [58], «кластери» або «активні порошки металів» [59].

Наноматеріали феритів шпінелі привертають величезну увагу з точки зору фундаментальної науки завдяки своїм унікальним властивостям і багатообіцяючим їх використанням, таким як зберігання даних високої щільності, каталізатори, газові сенсори, акумуляторні літієві батареї, системи зберігання інформації, магнітні сердечники, магнітні рідини, поглиначі мікрохвиль, медична діагностика і терапія та ін. [60-64]. Фундаментальне розуміння кристалохімії феритів шпінелі дуже важливе для вибору вірного методу синтезу, який дозводить отримати певну структуру кристалічної решітки і хімічний склад, що приведе до покращення фізичних і хімічних властивостей. З загальною формулою $MeFe_2O_4$ (де Me - Mn, Fe, Co, Ni, Cu і Zn) більшість феритів демонструють суперпарамагнітні властивості при діаметрі частинок близько або нижче 20 нм [65,66].

Френкель і Дорфман були першими, хто передбачив, що частинка феромагнітного матеріалу, менша за критичний розмір, буде складатися з єдиного магнітного домену. Цей критичний розмір частинок був підрахований Кіттером та ін.[67], і приблизний показник для сферичних частинок феромагнітних матеріалів становить радіус 15 нм. Пізніше, Кондорський [68], Браун [69] і Фрей, Штрікман та Тревес [70] розглядали цю тему більш детально і обговорювали кілька різних значень, які може мати термін «однодоменна частинка». Зазвичай, «однодоменна частинка» буде означати частинку, яка знаходиться в стані рівномірного намагнічування в будь-якому полі [71].

Для МНЧ максимально можливе намагнічування називається намагніченістю насичення, і вона виникає, коли всі магнітні диполі орієнтовані паралельно у зовнішньому магнітному полі. На рис.1.8 показана типова крива намагніченості для феромагнітних або феррімагнітних наночастинок, що показує характерні положення на кривій, пов'язані з насичення (M_s - максимальна індукція намагнічування), залишкова намагніченість (M_r , намагнічування, що залишається після припинення дії зовнішнього магнітного поля), та коерцитивна сила (H_c - це значення напруженості зовнішнього магнітного поля, необхідне для повного розмагнічування). На цьому ж рисунку, на відміну від гістерезису, який

спостерігається у випадку феромагнітних наночастинок (червона петля), реакція суперпарамагнітних наночастинок на зовнішнє поле також слідує сигмоїдальній кривій, але не показує гістерезису (зелена лінія). Реакція парамагнітних (синя лінія) та діамагнітних (чорна лінія) наночастинок також показана на схемі. Показник M_s , показаний на рисунку 1.8, залежить від температури і становить максимум при 0 К, коли теплові коливання (і, отже, рандомізація вирівняних моментів) зменшуються.

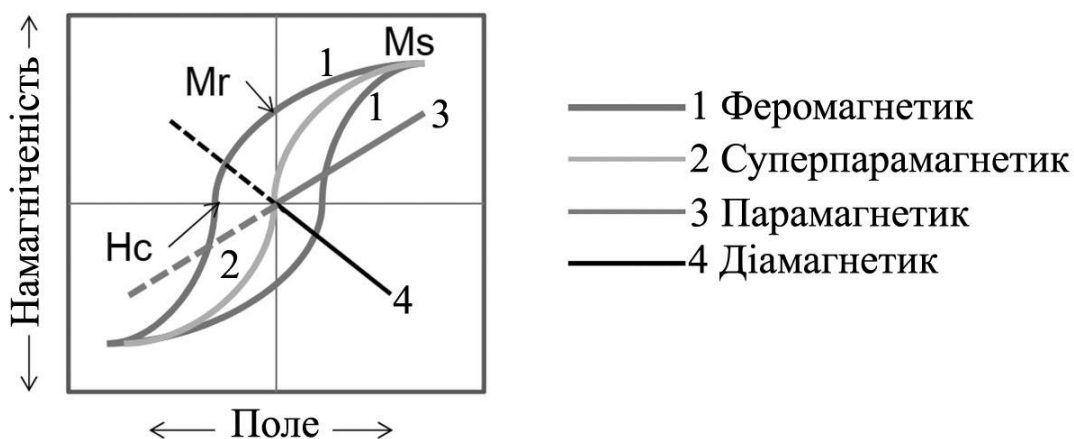


Рис.1.8. Поведінка магнітного гістерезису в залежності від типу матеріалу.

Адаптовано з [72]

Вище температури, відомою як температура блокування (T_B), як феромагнітні, так і феррімагнітні наночастинок проявляють суперпарамагнітну поведінку, що проявляється швидкими випадковими обертаннями намагніченості МНЧ, що призводять до нульового середнього за часом магнітного моменту. Величина T_B , пов'язана з енергетичним бар'єром, залежить від характерного часу вимірювання, який може варіюватися від 100 до 10^{-8} с [73]. Магнітна поведінка виникає в наслідок відносної різниці між часом вимірювання та часом релаксації. Якщо час вимірювання перевищує час релаксації, наночастинок вважаються суперпарамагнітними; якщо, однак, час вимірювання менше часу релаксації, наночастинок перебувають у «заблокованому» (феромагнітному) режимі [73].

Експериментально значення T_B , як правило, відповідає «точці злиття» кривих намагнічення з нульовим полем (ZFC) та замороженим полем (FC) [74]. При вимірах ZFC зразок спочатку охолоджується до низької температури (наприклад, 2 - 10 K) за відсутності зовнішнього поля (нульового поля). У цей момент застосовується невелике зовнішнє поле, і температура поступово підвищується при вимірюванні намагніченості зразка як функції температури. При вимірюваннях FC процес повторюють, але зразок охолоджують у присутності зовнішнього поля і застосовують те саме зовнішнє поле, коли температура підвищується. Як показано на рис. 1.9, точкою злиття двох кривих є температура незворотності, T_{irr} , а максимумом на кривій ZFC є температура блокування, T_B . Значення T_B також можна оцінити за допомогою співвідношення (1.6), якщо значення магнітної анізотропії та розмір МНЧ відомі, а частинки мають єдину магнітну доменну структуру [73]:

$$T_B = KV/25k_B = K(4\pi r_0^3/3)/25k_B, \quad (1.6)$$

де k_B – постійна Больцмана, K – постійна анізотропії, V – об'єм однієї МНЧ. З рівняння (1) ми бачимо, що температура блокування швидко зростає із розміром частинок. Однак це рівняння не обов'язково виконується для великих МНЧ, де області рівномірного намагнічування розділені межами доменів, що розвиваються в процесі зародження та росту МНЧ [76]. Якщо розмір МНЧ підтримується нижче критичного об'єму / розміру під час синтезу наночастинок, МНЧ, як правило, розвиваються як одиничні магнітні доменні структури, і при найменших розмірах вони проявляють суперпарамагнітну поведінку в стандартних умовах. Ці розмірні режими проілюстровані на рис. 1.10.

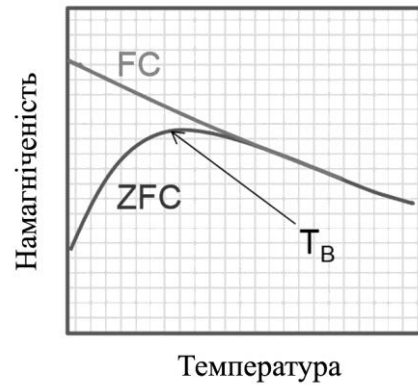


Рис.1.9. Експериментальні залежності намагніченості від температури для оцінки температури блокування магнітних наночастинок. T_B – температура блокування. Адаптовано з [75]

Критичний розмір (r_c), який відповідає переходу від однодоменного до багатодоменного режиму, є комплексним [77]. Одне визначення вказує на те, що цей розмір пов'язаний з точкою, коли енергетично вигідно існування магнітного зерна (або частинки) без доменної стінки [78,79], що можна трактувати як максимальний розмір для таких однодоменних структур, як зображено на рисунку 1.10а. Однак, маючи широкий спектр магнітних матеріалів, що використовуються в дослідженнях МНЧ, складно визначити дискретну точку переходу для r_c , а термін «псевдо-однодоменні» використовується для структур, які потрапляють в перекриття між наночастинками, які добре визначені як однодоменні чи багатодоменні структури [80]. Доменна стінка – це перехідна область між різними магнітними доменами рівномірної намагніченості, яка утворюється, коли магнітний матеріал розбивається на домени для мінімізації магнітостатичної енергії. Щоб наночастинка розпалася на домени, її розмір повинен бути більшим за товщину доменної стінки. Отже, товщина доменної стінки (i , отже, критичний розмір, r_c) залежить від трьох параметрів: енергії обміну (тобто енергії, необхідної для утримання паралельних спінів), намагніченості та анізотропії наночастинки. З рівняння (1.6) ми можемо

оцінити розмір, при якому сферичні наночастинки переходять від суперпарамагнітного до однодоменого стану, як показано у рівнянні (1.7):

$$r_0 = (6k_B T_B / K)^{1/3} \quad (1.7)$$

де r_0 – критичний радіус переходу від суперпарамагнітного до однодоменого стану (також показано на рисунку 1.10а), k_B – постійна Больцмана, T_B – температура блокування, K – постійна анізотропії.

Точка переходу від суперпарамагнітного до однодоменого та багатодоменого стану для кожного типу МНЧ залежить від розміру та/або геометрії наночастинок, як показано для розміру МНЧ на рисунку 1.10а, та від внутрішніх параметрів матеріалу, таких як M_S та K , як показано на рисунку 1.10б для МНЧ, що мають різний склад [83].

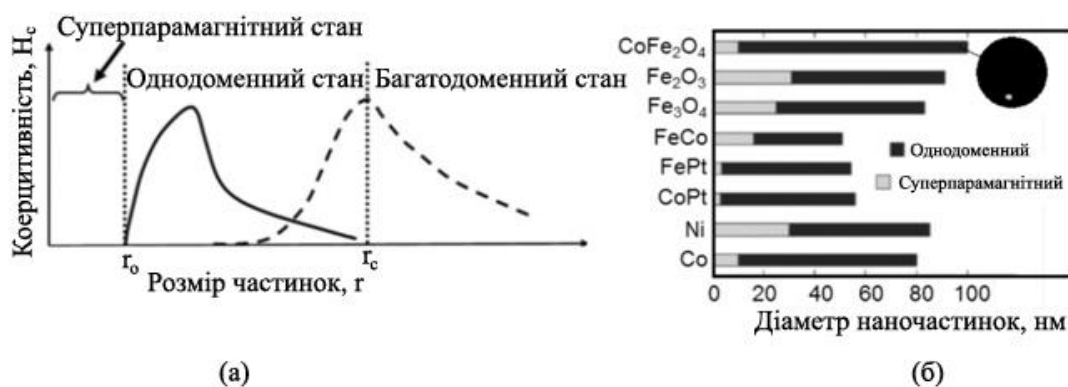


Рис. 1.10. Перехід від суперпарамагнітного до однодоменого та багатодоменого стану (а). Адаптовано з [81]; максимальні діаметри для суперпарамагнітних та однодомених наночастинок різного складу (б). Адаптовано з [82].

Теоретична межа величин коерцитивної сили H_c і наведеної залишкової намагніченості M_r / M_s для системи випадково орієнтованих сферичних наночастинок кобальтового фериту: $H_c (5 \text{ K}) = 2,52 \text{ Тл}$, $H_c (300 \text{ K}) = 0,53 \text{ Тл}$, $M_r / M_s = 0.83$ [84] Величини коерцитивної сили і наведеної залишкової

намагніченості наночастинок кобальтового фериту, отримані в експериментах, залежать від розмірів частинок [85]. Максимальні величини H_C при кімнатній температурі (0,17 - 0,21 Тл) спостерігаються для частинок із середнім розміром 30-50 нм, при цьому $M_r / M_s = 0.35$ [86]. Зменшення середнього розміру частинок нижче 30-50 нм призводить до зниження H_C за рахунок переходу частинок в суперпарамагнітний стан [87].

Висновки до розділу 1

1. Аналіз результатів вивчення структурно-фазового стану, дифузійних процесів та магнітних і магніторезистивних властивостей у несиметричних системах із спін-залежним розсіюванням електронів провідності вказує на необхідність у розв'язанні наступних завдань:

– дослідження кристалічної структури, фазового стану та дифузійних процесів у системі Co-Cr/Cu/Co;

– визначення характеристик інтерфейсів та їх впливу на електрофізичні і магніторезистивні властивості;

– встановлення впливу додаткових немагнітних шарів на фізичні характеристики плівкової системи з подвійним немагнітним прошарком.

2. Для більш глибокого та повного розуміння механізму реалізації ефекту ГМО у несиметричних полікристалічних плівкових системах є необхідність у вирішенні таких питань:

– встановлення впливу температури на величину ефекту ГМО та вид магніторезистивних петель;

– встановлення впливу товщини і виду ФМ і НМ шарів на величину ефекту ГМО;

– встановлення впливу температури підкладки на величину ефекту ГМО та вид магніторезистивних петель.

3. Змінюючи такі фізичні параметри як розмір, форма, склад і архітектура ядро/оболонка можна в значній мірі маніпулювати магнітними властивостями (коерцитивна сила, намагніченість насичення, температура блокування тощо).

4. Критичним фактором при роботі з наночастинками є відстежування їх переходу від багатодоменого до однодоменого та, в подальшому, до суперпарамагнітного стану, що в значній мірі впливає на їх властивості.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ФОРМУВАННЯ ПЛІВКОВИХ НАНОРОЗМІРНИХ СИСТЕМ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Проаналізувавши літературні дані можна зробити висновок, що для досягнення поставлених нами задач необхідно провести комплексне дослідження структури, фазового складу, магнітних та магніторезистивних властивостей плівкових систем, а також систем з впровадженням у якості окремих шарів магнітних наночастинок феритів Fe, Co та Ni. Плівкові три- та багатошарові системи є класичними при вивченні ефекту ГМО. В таких системах основний внесок в електричний опір дає розсіювання електронів в об'ємі матеріалу і на інтерфейсах. У випадку, коли у якості магнітної компоненти використовуються магнітні наночастинок, то основний внесок в електричний опір повинно вносити розсіювання електронів на наночастинок, які виконують роль магнітних гранул, по аналогії з гранульованими плівковими сплавами. В такому випадку важливу роль будуть мати розмір наночастинок, їх однорідність, їх структура (ядро – оболонка), метод їх нанесення, товщина, яку заповнює немагнітна матриця між наночастинок тощо.

Так, для плівкових систем ключовими будуть являться структура і гомогенність окремих її шарів, а також досконалість границі поділу між шарами і процеси дифузії, що відбувається як безпосередньо під час осадження, так і під час термообробки. Основним методом дослідження у цьому випадку буде являться просвічуюча електронна мікроскопія.

У випадку з наночастинок, для дослідження рівномірності їх нанесення, крім просвічуючої електронної мікроскопії доцільно використовувати додаткові методи, такі як скануюча електронна мікроскопія та атомно - силова мікроскопія.

2.1 Методика формування плівкових зразків та нанесення шарів магнітних наночастинок

2.1.1 Формування тонких плівок металів

Методика нанесення, чистота експерименту, якість отриманих шарів і межі поділу (інтерфейсів) являються ключовими при отриманні плівкових багатошарових систем, в яких реалізується ефект гігантського магнітоопору. Для отримання тонких плівок металів використовувались методи термічного та електронно-променевої випаровування. У якості середовища для отримання використовувались вакуумна установка ВУП – 5М виробництва Selmi та високовакуумна камера Saburn MDC Europe.

У роботі установки ВУП – 5М використовуються два насоси: форвакуумний і дифузійний, які в залежності від використовуваної робочої речовини останнього і чистоти робочої камери давати робочий вакуум до 10^{-5} Па. Зовнішній вигляд установки та її робочої камери представлені на рисунку 2.1.

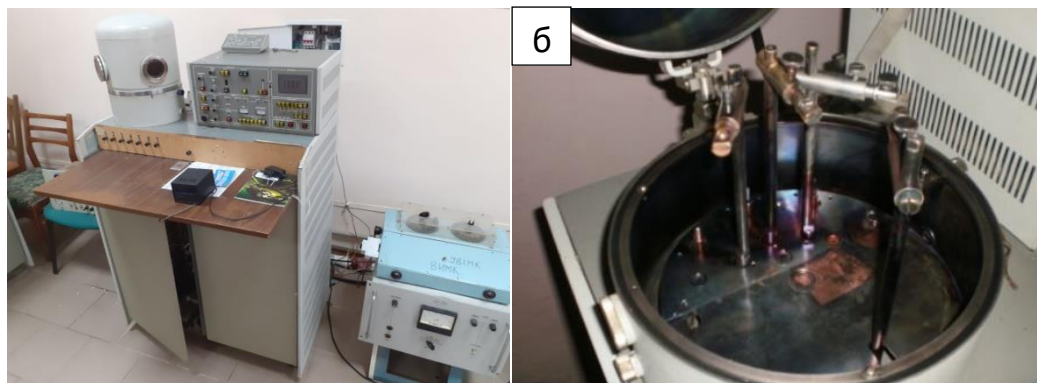


Рис. 2.1. Зовнішній вигляд установки ВУП-5М (а) та робочої камери (б)

У якості випарників для термічного випаровування використовувались вольфрамова стрічка або вольфрамова спіраль. У якості матеріалів для нанесення використовувались масивні зразки металів високої чистоти (99,99%).

Випаровування здійснювалось в одному технологічному циклі з використанням двох незалежних джерел.

Плівки Co та пермалою $Fe_{0,5}Ni_{0,5}$ отримували методом електронно-променевого випаровування за допомогою електронно - променевої гармати, схема якої представлена на рис. 2.2. Вона складається з анодного і катодного вузлів, механічно скріплених керамічними пластинами-ізоляторами. Розігрів анода до необхідної температури відбувався при його бомбардуванні розфокусованим пучком електронів, що вириваються з термокатода (вольфрамовий дріт діаметром 0,3 мм). У якості матеріала анода використовувався графіт. Висока напруга, що подавалась на анод, забезпечувалась незалежним зовнішнім блоком високої напруги. Швидкість конденсації складала 0,1-0,3 нм/с, що являється перевагою порівняно з методом простого термічного випаровування.

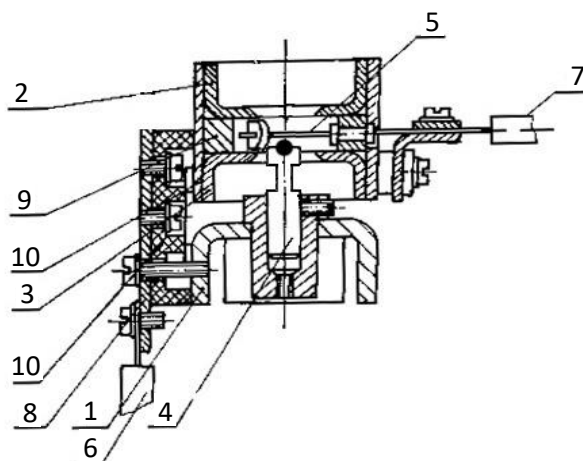


Рис. 2.2. Схема електронно-променевої гармати діодного типу [130]:
1 – корпус; 2, 3 – екран; 4 – анод; 5 – катод; 6,7 – струмопідвід; 8 – кронштейн;
9, 10 – ізолятор

Концентрація компонент розраховувалася, виходячи з ефективних товщин шарів металів [1]:

$$c_i = \frac{d_i \rho_i \mu_i^{-1}}{d_1 \rho_1 \mu_1^{-1} + d_2^I \rho_2 \mu_2^{-1} + d_2^{II} \rho_3 \mu_3^{-1}}, \quad (2.1)$$

де d_1 – товщина шару Cu ; d_2^I і d_2^{II} – ефективні товщини шарів, які можна сформуванати на основі атомів Ni та Fe, які входять у плівку пермалою; ρ_i та μ_i – густина та молярна маса елементів.

Згідно [88] товщина d_2^I може бути розрахована за формулою:

$$d_2^I = d_2 \left(1 + \frac{C_{Fe}}{C_{Ni}} \cdot \frac{\rho_{Ni}}{\rho_{Fe}} \cdot \frac{\mu_{Ni}^{-1}}{\mu_{Fe}^{-1}}\right)^{-1}, \quad d_2^{II} = d_2 - d_2^I \quad (2.2)$$

Багатошарові плівкові системи на основі Fe і Pt були отримані у надвисокому вакуумі у вакуумній камері Saburn MDC Europe. Зовнішній вигляд установки представлений на рисунку 2.3а. Вакуум в системі створювався за допомогою форвакуумних (10^{-2} Па), турбомолекулярних (10^{-5} - 10^{-6} Па) та гетероіонних (до 10^{-8} Па) насосів від Pfeiffer Vacuum. Зразки на основі Fe та Pt були отримані шляхом пошарового осадження з тиглів (рис. 2.3б). Осадження зразків проводилося при кімнатній температурі $T_{II} = 300$ К. Це значною мірою зберігало індивідуальність шарів, і утворення неупорядкованих твердих розчинів, швидше за все, відбувалося поблизу інтерфейсів.

Перед тим, як помістити підкладки у вакуумну камеру, вони були попередньо очищені в ультразвуковій камері в ізопропанолі або ацетоні. Для забезпечення рівномірності товщини зразка (за винятком виникнення градієнта товщини та концентрації) відстань між підкладкою та випарником витримували не менше ніж 6-7 см.

Для контролю товщини безпосередньо під час осадження, використовувався метод кварцевого резонатора. Для цього використовувались спеціальні кварцові пластини, до яких під'єднана мікросхема, що дозволяє зчитувати резонансну

частоту. Принцип роботи приладу досить простий. Вхідними даними являються стартова резонансна частота та густина осаджуваного матеріалу.

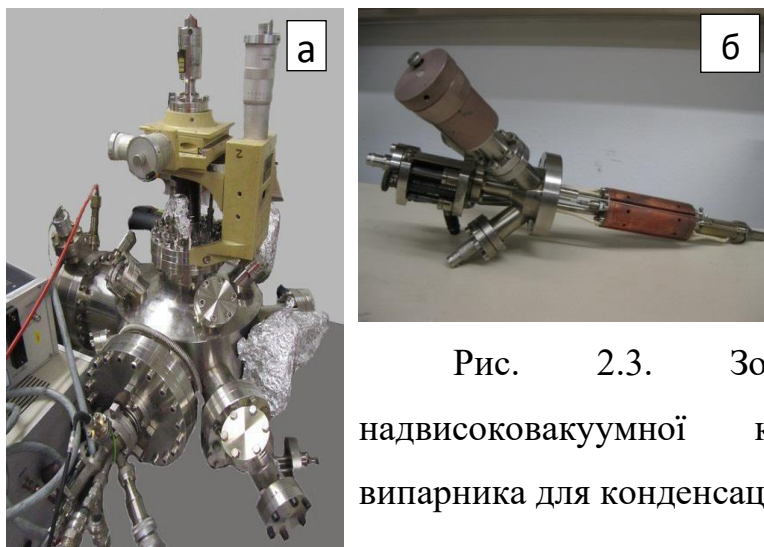


Рис. 2.3. Зовнішній вигляд надвисоковакуумної камери (а) та випарника для конденсації Fe і Pt (б)

За зміною резонансної частоти, використовуючи співвідношення (2.3), можна отримати значення ефективної товщини плівки. Значення виводилось на невеликий екран (рис. 2.4).

$$d = \frac{N_a \cdot D_q}{D_f \cdot f_q^2} \cdot (f_q - f), \quad (2.3)$$

де D_q – густина кварцу;

D_f – густина сконденсованої речовини;

f_q – резонансна частота кварцу до початку конденсації;

f – резонансна частота кварцу після завершення конденсації;

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



Рис.2.4. – Зовнішній вигляд пристрою для контролю товщини під час процесу конденсації

Для дослідження магнітооптичних і магніторезистивних властивостей, а також при використанні скануючої і атомно – силової мікроскопії використовувались пластини ситалу та пластини кремнію з тонким шаром діоксиду кремнію. Для вивчення структурно - фазового складу методом просвічуючої електронної мікроскопії використовувались мідні сітки, на які попередньо наносився тонкий шар вуглецю. Більше про підкладки зазначено при обговоренні результатів.

2.1.2 Методи нанесення магнітних наночастинок

Існує велика кількість методів отримання наночастинок, як фізичних, так і хімічних [89]. Однак проблемою фізичних методів залишається неможливість отримання наночастинок однакового розміру. Крім того, більшість методів механічного дріблення не дозволяють отримати досить дрібні частинки, необхідні в сучасних галузях, де вони використовуються. Звичайно, існують методи конденсації, які утворюють однорідні частинки невеликих розмірів. Однак проблемою таких методів залишається їх зв'язок із підкладкою та подальше їх відділення, а також труднощі масового виробництва частинок такими методами. Тому в більшості випадків зараз застосовують хімічні методи отримання частинок, які вирішують ці проблеми. Найбільш часто використовуваними методами є: термоліз або розкладання сполук металів під дією ультразвуку, відновлення магнітних матеріалів, золь-гелевий метод, магнітний синтез на межі

розділу газоподібної та рідкої фаз та гетерометалевих наночастинок [90-92]. У наших дослідженнях НЧ були синтезовані за допомогою реакції між ацетилацетонатами Fe, Ni та Co з 1,2-гексадекандіолом та олеїною кислотою та олеїламіном у ролі попередника ПАР у феніловому ефірі авторами [93].

Окремо варто виділити способи нанесення наночастинок на підкладки різних типів, що є важливим етапом у технології виготовлення функціональних елементів різної природи. Методи є як вакуумними, так і безвакуумними. Магнітні наночастинки оксидів металів цікаві саме тим, що вони стійкі до окислення і тому не потребують присутності вакууму. Найбільш широко використовуваними методами нанесення тонких шарів НЧ є Ленгмюра - Блоджет, спрей - піроліз, спін - коатинг, хімічне осадження парів. Крім того, варто виділити метод простого капання розчину з НЧ на поверхню [94].

Слід відзначити використання наночастинок у гнучкій електроніці. Щоб замінити звичайні тверді підкладки, гнучкі підкладки повинні проявляти такі властивості як: прозорість, стабільність розмірів, низький коефіцієнт теплового розширення, еластичність тощо. Основним обмежуючим фактором є висока температура більшості звичних технологічних процесів, властивих традиційній електроніці. Відповідно до цього використання простих та ефективних невакуумних методів нанесення наночастинок ідеально підходить для пристроїв гнучкої електроніки. У своїх дослідженнях ми використовували три методи нанесення НЧ на підкладку: капання розчину відповідної концентрації з використанням мікродозатора, метод спін – коатингу та модифікована методика Ленгмюра – Блоджет [95].

Для наших досліджень було обрано три типи підкладок (ситалові та кремнієві пластини, вуглецева плівка). Зразки, отримані методом капання на підкладку, наносили на вуглецеву плівку, попередньо нанесену на кристали NaCl. Для подальшого дослідження за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії (ПЕМ-125К) плівку наносили на мікроскопічні сітки. Через технологічні особливості методу Ленгмюра-Блоджета неможливо вивчити

отримані таким чином шари. Тут ми використовували підкладки (Si / SiO₂(500 нм)). Третім типом підкладки являються пластини ситалу.

Техніка капання розчину проста і ефективна для нанесення шару наночастинок з розчину. У нашому випадку наночастинок знаходились у розчині хлороформу. Завдяки своїй високій летючості хлороформ дуже швидко випаровується на повітрі після потрапляння на основу. Концентрація розчину підбиралась експериментально і зазвичай пропорція вихідний розчин : наночастинок скрадала від 1:1 до 1:4. Ефективність цієї методики буде обговорена у розділі результати.

Незважаючи на те, що метод капання є найпростішим і одночасно задовільним з точки зору отримання однорідних шарів наночастинок, можна отримати високоякісні однорідні шари за допомогою спеціального обладнання. Одним з таких методів є метод Ленгмюра - Блоджет [96,97]. Метод дозволяє отримати ідеально впорядковані моно- та мультишари наночастинок на межі розділу рідина / повітря на відносно великій площі підкладки в атмосферних умовах (рис.2.5).

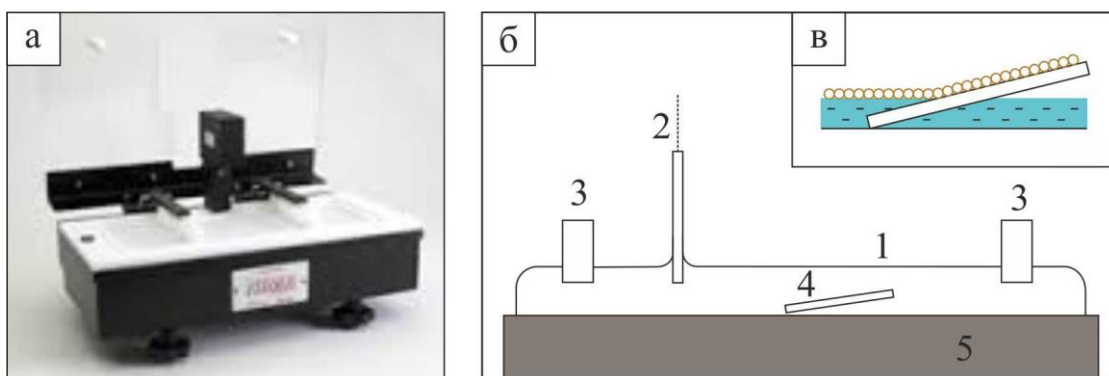


Рис. 2.5. Установка для нанесення наноструктурованих плівок методом Ленгмюра-Блоджет (а). Схематичне зображення основних конструктивних елементів (б): 1 – поверхня води; 2 – датчик поверхневого натягу (ваги Вільгельмі); 3 – тефлонові бар'єри; 4 – зразок; 5 – тефлонова ванна. Осадження сформованого шару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

Це стає можливим завдяки постійному комп'ютерному контролю таких параметрів, як поверхневий натяг P від активної площі поверхні сформованого масиву наночастинок на поверхні води S в процесі отримання зразків [98]. Нанесення розчину необхідного матеріалу відбувалось методом капання із використанням прецизійного лабораторного мікрошприця об'ємом 50 мкл.

Для контролю формування моно- на мультишарів, в процесі нанесення плівки постійно контролювалась величина поверхневого натягу. Для цього використовується метод із використанням вагів Вільгельмі (2), які з'єднуються із поверхнею води через спеціальний хроматографічний папір. Після досягнення певного початкового значення величини поверхневого натягу (1-2 мН/м) починається етап формування шару шляхом повільного стискання тефлонових бар'єрів (3). Процес являється повністю автоматизований, для чого використовується спеціальне програмне забезпечення. Після досягнення необхідної величини поверхневого натягу вода повільно відкачується із тефлонової ванни (5) у результаті чого сформований шар осаджується на поверхню підкладки.

Не дивлячись на свою високу ефективність у формуванні однорідних шарів наночастинок, методика Ленгмюра-Блоджет має певні вимоги до підкладок, а саме, підкладки повинні бути гідрофільні. У разі використання гідрофобних підкладок методика втрачає свою ефективність. У цьому випадку доцільно застосовувати методику спін-коатингу [99]. Суть даної методики у розподілі розчину по поверхні підкладки під дією відцентрових сил. Характер такого розподілу залежить від швидкості обертання, густини розчину та типу розчинника і поверхні. Зовнішній вигляд спін-коатера SCI-10 (LOT-Oriel Group Europe, Німеччина) та схематичне зображення процесу спін-коатингу показано на рис. 2.6.

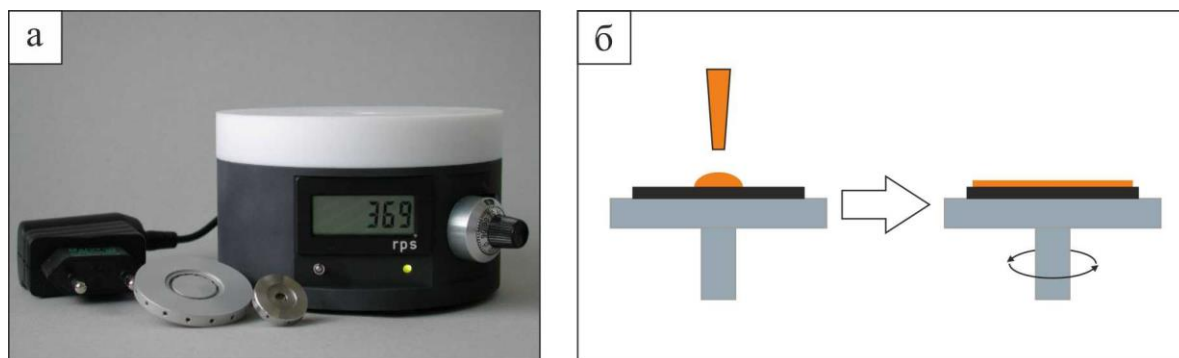


Рис. 2.6. Зовнішній вигляд спін-коатера SCI-10 (а) та схематичне зображення процесу спін-коатингу (б)

Швидкість обертання вибиралась експериментально. Крім того була проведена серія експериментів з використання різної концентрації НЧ у розчині. Для цього було підготовлено розчини НЧ Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 та NiFe_2O_4 із концентраціями 1, 5, 10, 25, 50, 75, 100 мкг/мл у хлороформі.

2.2 Оцінка морфології та структурно - фазового складу зразків

Через особливості отримання плівкових зразків та шарів наночастинок описаними вище методами, нами в якості одного з важливих технологічних етапів проводився процес температурної обробки за високих температур (600 - 1100К). У цьому випадку важливо контролювати структурно фазовий стан отриманих зразків. Для цього в своїх дослідженнях ми використовували просвічуючий електронний мікроскоп ПЕМ – 125К виробництва Selmi. За допомогою цього методу можна контролювати розмір зерен, рівномірність отриманих шарів, спостерігати утворення побічних фаз, дефектність і т.д. Дослідження проводились в двох режимах роботи: режим електроннографа, який дозволяє отримувати дифракційні картини та режим великих збільшень $(50-200) \cdot 10^3$ крат. Зовнішній вигляд приладу зображено на рисунку 2.7.

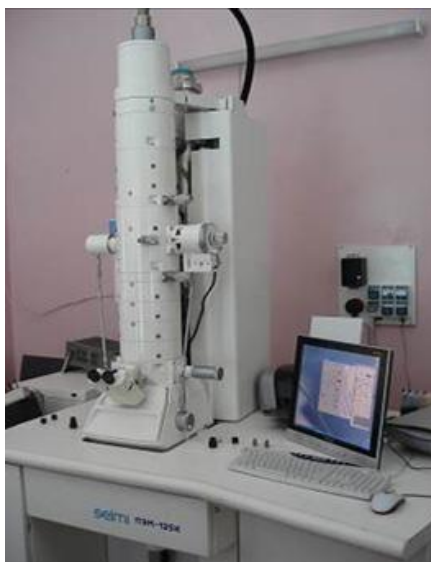


Рис. 2.7. Зовнішній вигляд просвічуючого електронного мікроскопу ПЕМ-125К

Розшифровка електронogram проводилася за стандартною методикою, використовуючи картини дифракції від еталонної плівки Al ($d = 30 - 40$ нм), точність визначення міжплощинних відстаней даним методом складає $0,001$ нм. Обробка отриманих електронogram включала вимірювання діаметрів дифракційних кілець та розрахунок міжплощинних відстаней і параметра решітки за співвідношенням:

$$d_{hkl} = \frac{d_{hkl}^0 D^0}{D}, \quad (2.4)$$

де d_{hkl}^0 – табличні значення міжплощинних відстаней еталону; D^0 – діаметр дифракційного кільця еталону; D – діаметр дифракційного кільця досліджуваного матеріалу. За розрахованими значеннями міжплощинних відстаней визначалась стала решітки, яка розраховувалась відповідно від типу решітки (проста кубічна, гексагональна, ОЦК, ГЦК, ГЦП тощо). Далі отримане значення сталої решітки порівнювали з відповідними у електронній базі даних, таким чином отримуючи дані про досліджувану фазу.

Недоліком методу ПЕМ являється необхідність у специфічній підготовці зразка для дослідження. Так, товщина зразка повинна складати не більше 100 нм, щоб пучок зумів пройти через досліджуваний зразок. Товщина, яку здатен пройти пучок також залежить від щільності матеріалу і його структури. Основними методами підготовки являються нарізання, хімічне травлення та шляхом розчинення підкладки з подальшим виловлюванням плівки у дистильованій воді. В наших дослідженнях ми використовували останній. Першим етапом являлось нанесення тонкої плівки вуглецю на тонкий скол кристалу КСІ. Цей етап необхідний для створення рівномірної поверхні для подальшого осадження плівки і цей шар не впливає утворення допоміжних фаз. Далі на цю підкладку проводилось нанесення плівки. Після цього, як уже зазначалось, підкладка КСІ розчинялась у дистилаті, а сама плівка виловлювалась на спеціальні мікроскопічні мідні сітки, які являються стандартними для просвічуючої мікроскопії.

Цей метод, звичайно, накладає ряд обмежень для досліджуваних об'єктів. Так, якщо для плівок метод не створює значних незручностей, то у разі з шарами НЧ це стає проблемою. Наприклад, ми не можемо використовувати кристали КСІ як підкладки при отриманні шарів НЧ методом Ленгмюра – Блоджет по зрозумілим причинам. Крім того, важко оцінити рівномірність нанесення НЧ на підкладку, як через особливості самого методу просвічуючої мікроскопії, так і по причині неминучого порушення суцільності шару НЧ. У цьому випадку доцільно використовувати допоміжні методи, такі як скануюча електронна мікроскопія та атомно – силова мікроскопія.

У наших дослідженнях використовувався атомно-силовий мікроскоп Dimension Edge компанії Bruker [100]. Дослідження проводились спільно із Інститутом фізики Словацької академії наук, м. Братислава. АСМ модуль дає можливість проводити вимірювання у двох режимах: контактному та напівконтактному (тепінг). Нами використовувався саме напівконтактний режим, що значно знижує вплив скануючого зонду на поверхню зразка.

Максимальна область сканування складає 100 мкм, що дозволяє якісно дослідити упорядкованість та якість масивів НЧ. Для сканування у великих

діапазонах було використано зонди TESPA, із величиною радіусу округлення порядку 15-20 нм (виробництва компанії BRUCKER, США). Отримання вищої роздільної здатності стає можливим при використанні зондів TESPA-SS (ультра гострі $r < 5$ нм).



Рис. 2.8. Зовнішній вигляд атомно – силового мікроскопа BRUCKER Dimentation Edge

Зовнішній вигляд пристрою зображений на рисунку 2.8. Однак метод АСМ не завжди дає точні результати при дослідженні об'єктів малих розмірів, спів розмірними з радіусом округлення зонду. Даний ефект називається ефектом конволюції. Оскільки в нашому випадку середній розмір наночастинок до відпалу складав 5 – 10 нм, то доцільно використати метод скануючої (растрової) електронної мікроскопії.

Растрова електронна мікроскопія дає можливість швидко отримувати інформацію про розподіл наноструктурованих матеріалів на поверхні підкладок, разом із високою точністю визначення геометричних розмірів нанооб'єктів. У наших дослідженнях використовувався растровий електронний мікроскоп JEOL JSM 7500F (рис. 2.9).



Рис. 2.9. Зовнішній вигляд скануючого електронного мікроскопа JEOL JSM 7500F

Фактично, метод скануючої мікроскопії не має недоліків при дослідженні шарів наночастинок. Проблеми можуть виникати при необхідності дослідити багатошарові структури, оскільки проникаюча можливість скануючого мікроскопа невелика через використання низькоенергетичних електронів.

2.3 Дослідження електрофізичних, магнітооптичних та магніторезистивних властивостей

2.3.1 Методика вимірювання електрофізичних властивостей

Для дослідження електроопору плівкові зразки конденсувалися на поліровані скляні пластини із попередньо нанесеними при $T = 600$ К контактними площадками. Пластина закріплювалася на мідному підкладкотримачі і мала з ним хороший теплоконттакт. Для забезпечення адгезії контактної площадки з поверхнею скла першим шаром наносився Cr товщиною $d \approx 50$ нм, другим – шар Cu товщиною $d = (100-150)$ нм, який забезпечував високу електропровідність.

Геометричні розміри (довжина b , ширина a) плівки (див. рис. 2.10) задавалися отворами, виготовленими з високою точністю в механічних масках з ніхромової фольги. На дотичну з підкладкою поверхню маски в якості ізолятора наносився тонкий шар діелектрика (SiO_2). Маска жорстко закріплювалася на підкладкотримачі і щільно прилягала до поверхні скляної пластини-підкладки.

Цим досягалася постійність розмірів отримуваних плівкових зразків у всіх експериментах.

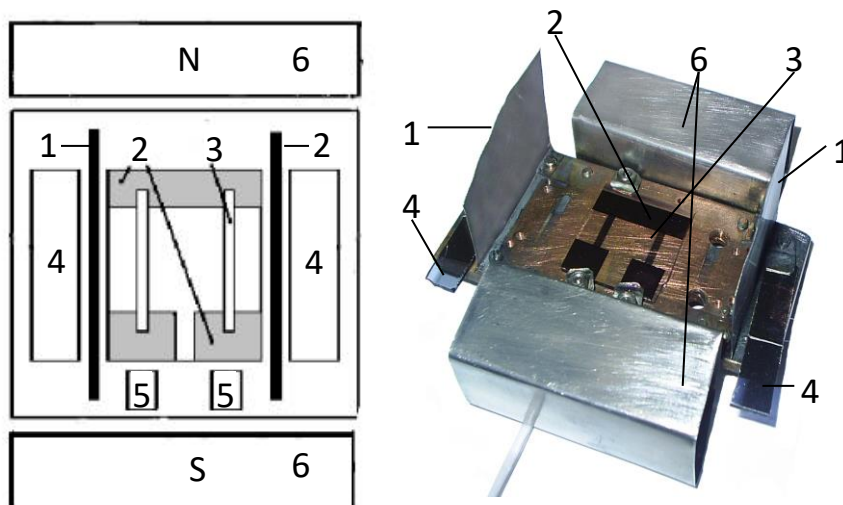


Рис. 2.10. Схема підкладкотримача: 1 – екрани; 2 – контактні площадки; 3 – плівкові зразки ($a = 2 \pm 0,05$ мм, $b = 10 \pm 0,05$ мм); 4 – скельця «свідки»; 5 – монокристали NaCl, вуглецеві плівки; 6 – магнітна система

Опір зразків під час конденсації і в процесі термостабілізації вимірювався за допомогою універсального цифрового вольтметра В7-23 з точністю 0,01 Ом (для плівок з опором більше 100 Ом – 0,1 Ом). Слід відзначити, що опір зразків суттєво залежить від товщини сконденсованих шарів. Це дало можливість вимірюючи опір під час конденсації зразків додатково контролювати товщини шарів за відомою залежністю $R(d)$.

Питомий опір плівки ρ був отриманий розрахунковим шляхом, знаючи розміри a і b , товщину d плівки та її електроопір R згідно співвідношення $\rho = Rdab^{-1}$. Похибка розрахунку питомого опору визначалася в основному похибкою вимірювання товщини плівки і складала 10-15% при $d < 50$ нм і 5-10% при $d > 50$ нм.

Після конденсації плівки витримувалися при температурі підкладки (T_n) протягом 30 хвилин. Термостабілізація фізичних властивостей плівок здійснювалася за схемою «нагрівання-охолодження» з постійною швидкістю

(2-3) К/хв в інтервалі температур (300-700) К. Відпалювання, з наступним охолодженням до кімнатної температури, проводилося при різних температурах ($T_{\text{відп}} = 400, 550, 700$ К). Після проведення такої обробки температурний хід електроопору, як правило, відтворювався з великою точністю.

За отриманими в результаті термообробки залежностями $R(T)$ розраховувалася величина термічного коефіцієнта опору виходячи із співвідношення $\beta = \frac{1}{R} \frac{\Delta R}{\Delta T}$. Оскільки при визначенні β геометричні розміри плівки не враховуються, то точність визначення ТКО була вища, ніж для питомого опору, і залежала тільки від точності вимірювання опору і температури.

2.3.2 Методика вимірювання магніторезистивних властивостей

У залежності від напрямку дії магнітного поля, виділяють дві основні геометрії прикладання магнітного поля. У випадку, коли напрям ліній магнітного поля лежить у площині плівкової системи, то така геометрія називається паралельною (FIP – field-in-plane), і, навпаки, коли напрям магнітного поля перпендикулярний до зразка, така геометрія має назву перпендикулярна (FPP – field – perpendicular - to - plane). Поперечною можна вважати різновид паралельної геометрії, у якій лінії магнітного поля направлені в площині плівкової системи, але при цьому паралельні до напрямку проходження струму при вимірювання опору.

При вимірюванні магнітоопору використовувались дві установки. Перша знаходиться на базі кафедри електроніки, загальної та прикладної фізики Сумського державного університету і дозволяє вимірювати зміну електричного опору зразка в безвакуумних умовах. Блок схема цієї установки зображена на рисунку 2.11.

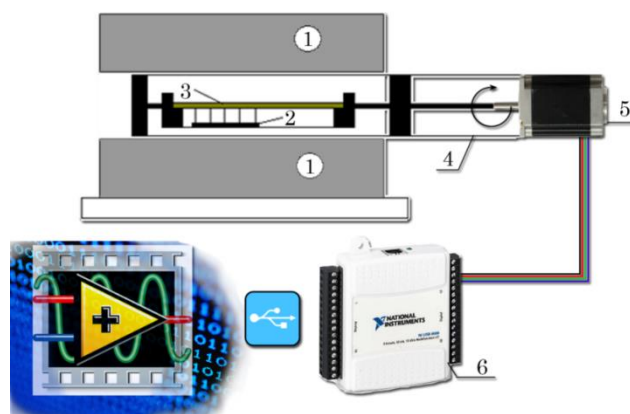


Рис. 2.11. Блок-схема модуля повороту зразка: 1 – осердя електромагніту; 2 – зразок; 3 – тримач контактів; 4 – консоль механізму повороту зразка; 5 – кроковий двигун; 6 – модуль збору даних та управління NI USB 6008

Автоматизований комплекс складається з електромагніту, уніполярного блока живлення електромагніту Philips PM 2811, мультиметра для вимірювання опору Keithley 2000 Digital, 12-ти бітного АЦП-ЦАП NI USB 6008, системи реле для зміни полярності магнітного поля та модуля повороту зразка. Спеціальний столик (рис.2.12) із тримачем підкладки, контактами та поворотним механізмом розміщувались між осердями електромагніту.

Управління програмою здійснювалось з використанням персонального комп'ютера, на якому встановлено спеціально розроблену програму у середовищі LabView. Процес вимірювання можна спостерігати у реальному часі, а результати вимірювання зберігаються у вигляді таблиці з даними на постійній пам'яті комп'ютера. Універсальність розміщення контактів та використання мультиметру Keithley 2000 дає можливість проводити вимірювання опору зразка за дво- та чотириточковою схемою, а також напруги Холла за методом ван-дер-Пау [14].

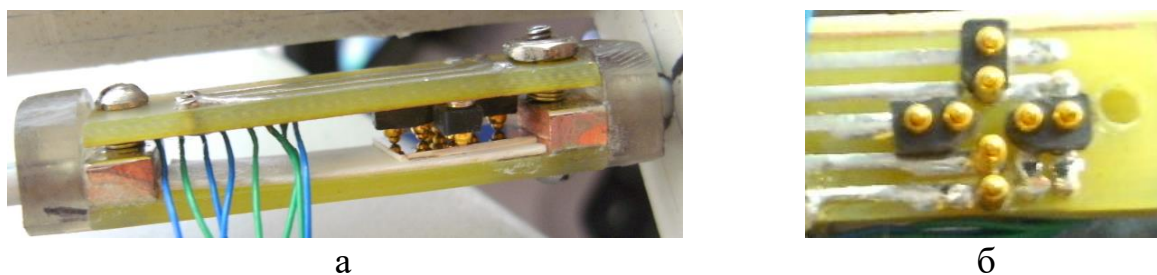


Рис. 2.12. Зовнішній вигляд столика (а) та та розташування позолочених контактів на ньому (б)

Суттєвим обмеженням автоматизованої системи була чітко задана у пам'яті блоку живлення розгортка значень напруги і струму для генерації електромагнітного поля.

У якості другої установки виступала вакуумна установка (рис. 2.13, 2.14), яка дозволяє проводити вимірювання магнітоопору в умовах надвисокого безмасляного вакууму (10^{-6} - 10^{-7}) Па у постійному магнітному полі напруженістю $H = 8$ кА/м.

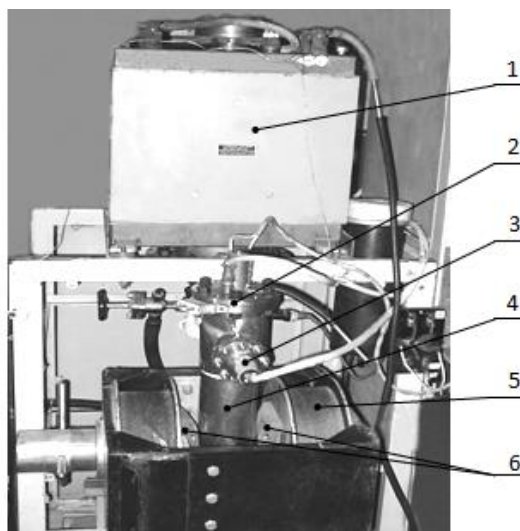


Рис. 2.13. Зовнішній вигляд установки для відпалювання зразків і дослідження магніторезистивного ефекту: 1 – магніторозрядний насос НМДО-0,25; 2 – зйомний фланець з струмовводами; 3 – манометричний перетворювач ПММ-32; 4 – робоча камера; 5 – електромагніт

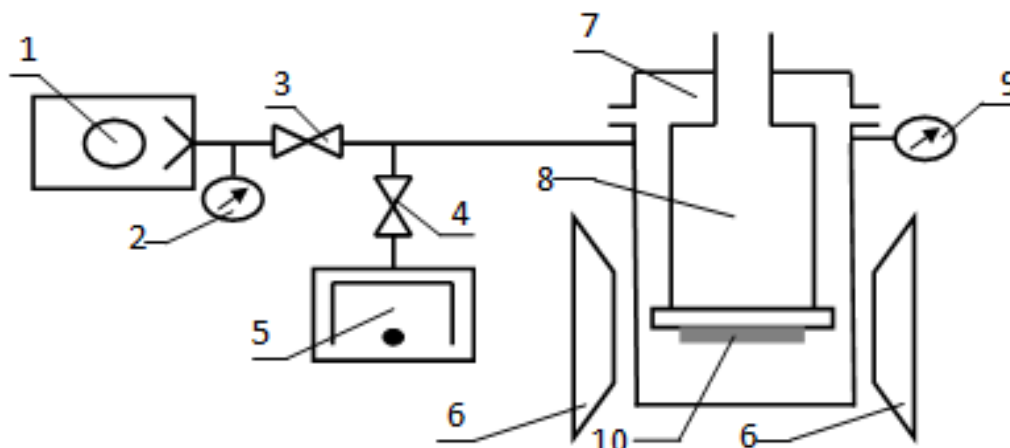


Рис. 2.14. Схема установки для відпалювання зразків і вимірювання їх МО:
 1 – механічний насос; 2, 9 – манометричні перетворювачі ПМТ-2 і ПММ-32;
 3, 4 – запірні вентилі ДУ-6 і ДУ-40; 5 – магніторозрядний насос;
 6 – електромагніт; 7 – робоча камера; 8 – ємність для рідкого азоту;
 10 – зразки

Додатковою перевагою цієї установки являється робоча камера, яка дозволяє проводити вимірювання як за низьких (до 100К) температур за рахунок використання рідкого азоту, так і при високих (до 700К) температурах, за допомогою ніхромового нагрівача. Робоча камера установки, виготовлена з діамагнітної нержавіючої сталі Х18Н10Т, розташована між полюсами електромагніту, за допомогою якого в міжполюсному зазорі створюється однорідне магнітне поле з напруженістю H до 96 кА/м.

Електромагніт при необхідності можна обертати навколо своєї осі в горизонтальній площині, що дозволяє змінювати напрям магнітного поля відносно досліджуваних зразків. Плівкові зразки на скляних підкладках закріплювалися на плоскому дні тонкостінної ємності з нержавіючої сталі, привареної у верхній своїй частині до зйомного фланця робочої камери. У цьому ж фланці розташовувалися всі необхідні для проведення експерименту струмовводи.

Розрахунок магнітоопору здійснювався за формулою:

$$\frac{\Delta R}{R(0)} = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)}, \quad (2.5)$$

де $R(H)$ – опір плівкового зразка в зовнішньому магнітному полі; $R(0)$ – електроопір розмагніченого зразка (в полі коерцитивної сили). Величина магнітоопору виражалася в процентному відношенні

2.3.3 Методика вимірювання магнітооптичних властивостей

Ефект Керра, або магнітооптичний ефект Керра - магнітооптичний ефект, що полягає в тому, що при відбиванні лінійно поляризованого світла від поверхні намагніченого матеріалу спостерігається обертання площини поляризації світла, а світло стає еліптично поляризованим.

Лінійні по намагніченості ефекти, які проявляються при відбиванні світла від поверхні намагніченого матеріалу, об'єднуються загальною назвою - магнітооптичні ефекти Керра. У загальному випадку лінійно поляризоване світло після віддзеркалення від поверхні намагніченого матеріалу буде еліптично поляризованим; при цьому велика вісь еліпса поляризації повернеться на деякий кут по відношенню до площини поляризації падаючого світла, а інтенсивність відбитого світла зміниться. Ефект Керра схожий з ефектом Фарадея, що описує зміну пройденого через намагнічений матеріал світла.

Залежно від орієнтації вектора намагніченості щодо поверхні, що відбиває і площини падіння світлового пучка розрізняють три види магнітооптичного ефекта Керра: полярний, меридіальний і екваторіальний. При полярному ефекті вектор намагніченості j направлений перпендикулярно відбиваючій поверхні і паралельно площині падіння (рис. 2.16а), вплив намагніченості зводиться до обертання площини поляризації і появи еліптичності відбитого від поверхні магнетика лінійно поляризованого світла. Аналогічні поляризації прояви характерні для меридіонального магнітооптичного ефекту Керра, відповідного розташуванню вектора намагніченості паралельно поверхні, що відбиває

магнетика і площини падіння світлового пучка (рис. 2.16б). Якщо площину поляризації падаючого лінійно поляризованого світла становить деякий кут з площиною падіння (відмінний від 0° і 90°), то обидва ефекту проявляються також в лінійних по намагніченості зміни інтенсивності відбитого світла. Загальним для полярного і меридіонального ефектів є наявність не дорівнює нулю проекції хвильового вектора k світлової хвилі на напрям намагніченості середовища j . Ця обставина визначає феноменологічну схожість полярного і меридіонального ефекту Керра з ефектом Фарадея, що спостерігається при проходженні світла через намагнічену середу вздовж напрямку намагніченості, і дозволяє віднести їх до поздовжніх магнітооптич. ефектам. Екваторіальний магнітооптичний ефект Керра спостерігається при розташуванні вектора намагніченості перпендикулярно площині падіння і паралельно площині відображення (рис. 2.16в); проявляється в зміні інтенсивності та фазового зсуву лінійно поляризованого світла, відбитого намагніченою середовищем.

Дослідження магніто-оптичного ефекту Керра (МОКЕ) для плівкових систем було проведено в Інституті фізики університету ім. Й. Гутенберга (Майнц, Німеччина). Криві намагніченості вимірювали для двох геометрій: поздовжньої та перпендикулярної (рис.2.15).

Методика вимірювання МОКЕ заснована на тому, що будується залежність кута повороту Керра (визначається за допомогою модулятора Фарадея) від індукції магнітного поля - петлі намагнічення, що дозволяє визначити коерцитивну силу, намагніченість насичення та побудовано залишкову намагніченість плівки. При вимірюванні, світло з довжиною хвилі $\lambda = 670$ нм генерується напівпровідниковим лазером Volekraft Labornetzgerat TNG 30. Поляризатор створює лінійну р - поляризацію цього світла. Потім він проходить крізь збираючу лінзу, відбивається від поверхні зразка і стає еліптично поляризованим. Еліптично поляризоване світло проходить крізь фокусуючу лінзу та модулятор Фарадея, який являється елементарною коміркою оптичного скла, розміщеного в соленоїді. Поле, яке створюється соленоїдом, повертає площину поляризації. Кут повороту (Θ_K - кут Керра) пропорційний струму, що проходить

через компенсатор, тобто модулятор Фарадея. Система поляризатора та аналізатора перетворює Θ_K на контраст яскравості, який виявляє фотоприймач. Останній було підключено до синхронізуючого підсилювача EG & G Princeton Applied Research, який контролює струм модулятора. Таким чином, кут Керра можна визначити, вимірюючи компенсаційний струм на модуляторі Фарадея.

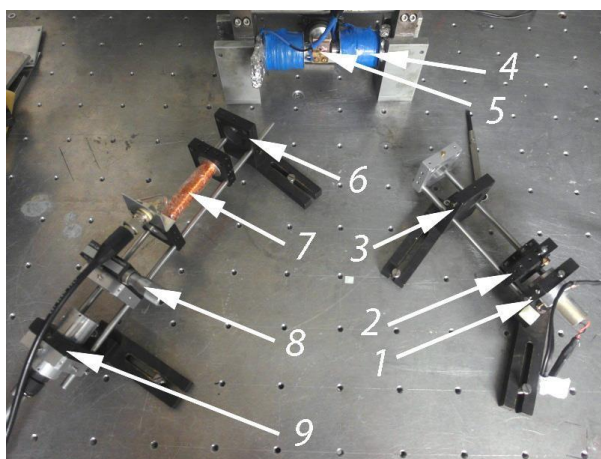


Рис. 2.15. Обладнання для вимірювання магнітооптичного ефекту Керра у поздовжній геометрії: 1 – лазер, 2 – поляризатор, 3 – фокусуєча лінза, 4 – електромагніт, 5 – зразок, 6 – лінза, 7 – модулятор Фарадея, 8 – аналізатор, 9 – фотодетектор

Бічні грані зразка знаходилися на відстані 2 мм від котушок, що створювало магнітне поле ($B_{\max} = 150$ мТл). Контролер для магнітів GAF 971107 дає максимальне значення струму $I_{\max} = 5,5$ А. При вимірюванні МОКЕ в перпендикулярній геометрії зразок розміщували так, щоб його поверхня була ортогональною до ліній магнітного поля. Пучок світла проходив через отвір в одній із котушок під невеликим кутом (кілька градусів), відбивався від поверхні і виходив через той самий отвір. Після цього світло відбивалося під кутом 90° і падало на модулятор Фарадея. При вимірюванні в обох геометріях кут між аналізатором і поляризатором повинен бути 90° . Цей стан контролювався

осцилоскопом. Для того щоб визначити еліптичність світла, що відбивалося від поверхні зразка, перед модулятором розміщували чвертьхвильову лінзу.

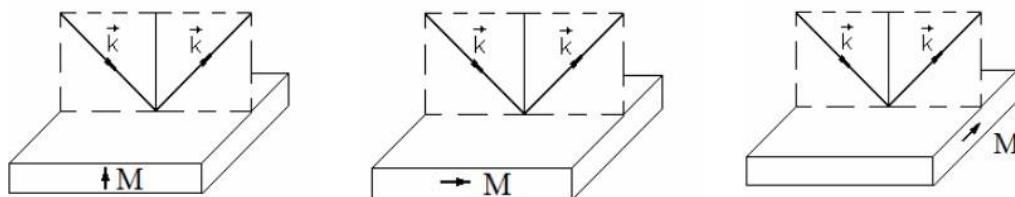


Рис. 2.16. Схематичне зображення взаємної орієнтації хвильового вектора (\vec{k}) та намагніченості (\vec{M}) при спостереженні полярного (а), меридіального (б) та екваторіального (в) ефектів Керра

За відомими значеннями Θ_K та еліптичності можна обчислити оптичні параметри плівок за формулами, аналогічними формулам Френеля при обчисленні зворотної задачі еліпсометрії. Для визначення таких параметрів, як індукція розмагнічування, залишкове поле намагнічування та поле насичення на основі циклів намагніченості, було розроблено програмне забезпечення в середовищі LabVIEW. Отримані дані дали можливість побудувати залежність V_c та кут Керра від кута повороту зразка в полярних координатах.

Висновки до розділу 2

1. У відповідності з напрямом досліджень була розроблена методика отримання тришарових плівок з тонкими додатковими шарами, заснована на почерговій вакуумній конденсації металів, випаровуваних з двох незалежних джерел (електронно-променева гармата для Co, Fe, Ni і стрічка з вольфрамової фольги для Cu Ag та Cr).

2. Для виконання завдань поставлених в дисертаційному дослідженні використовувалися наступні методи досліджень:

– електронна мікроскопія, електронографія (визначення середнього розміру кристалітів, фазового складу, параметру решітки);

- вторинно-іонна мас-спектрометрія (дослідження дифузійних процесів);
- атомно-силова мікроскопія (дослідження топографії поверхні, середнього розміру зерна на поверхні, шорсткості);
- резистометрія 2-х контактним методом (дослідження електричного опору та МО);
- вібраційна магнітометрія (дослідження намагніченості).

РОЗДІЛ 3

МАГНІТО-ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВКОВИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ Fe, Cr, ТА Pt

Багатошарові плівкові системи на основі Fe, Cr та Pt найчастіше використовуються як основа для створення елементної бази спінтроніки та мікроелектроніки завдяки їх магнітним та магніторезистивним властивостям [1, 2]. Але існує проблема прикладного використання багатошарових плівок з ефектом ГМО, вони мають високі поля насичення, тобто низькі значення чутливості. Тому дослідники активно ведуть пошук систем, які мали б високу чутливість МО. Крім того, при створенні пристроїв запису інформації висуваються певні вимоги до елементної бази: високе поле насичення, висока магнітна проникність і температура Кюрі, а також наявність одновимірної магнітної анізотропії [111]. Цим вимогам найкраще відповідають мультишарина основі Fe, Cr та Pt.

Добре відомо, що магнітні властивості сильно залежать не тільки структурно – фазового стану, процесів дифузії, товщини та шорсткості шарів, але й від умов їх отримання (зокрема, швидкості конденсації, температури, матеріалу та орієнтації підкладки), щільності дислокацій та внутрішніх напружень тощо [104-109]. Тому велика кількість робіт присвячена саме дослідженню впливу цих факторів на магнітні властивості багатошарових плівок на основі Fe, Co та Cr [109, 110].

Нові технології дозволяють отримати особливу морфологію як самих шарів, так і їх інтерфейсів. Це, у свою чергу, призводить до особливих взаємних магнітних властивостей багатошарових структур. Звідси випливає необхідність детального аналізу магнітних властивостей багатошарових плівок. В роботі [107] досліджено магнітні властивості багатошарових структур $[\text{Fe}/\text{Pt}]_n$, отриманих магнетронним розпиленням. З досліджень Месбауєревським методом та отриманих гістерезисних магнітних петель було встановлено, що плівки $[\text{Fe}/\text{Pt}]_n$ при $n = 16$ мають магнітну анізотропію,

яка переважно перпендикулярна площині плівок. На основі даних [107] рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) було встановлено, що в плівках формується проміжний шар між підкладкою та багат шаровою структурою. Проведене мікромагнітне моделювання дозволяє зробити висновок, що індукція магнітної анізотропії, перпендикулярної до площини плівок $[\text{Fe}/\text{Pt}]_n$ (при $n = 16$), утворюється за рахунок утворення анізотропного проміжного шару.

Враховуючи вищесказане та те, що в роботі були проведені дослідження магніторезистивних властивостей багат шарових плівок з бінарним немагнітним прошарком $\text{Fe}/\text{Cr}/\text{Cu}/\text{Fe}$ та $\text{Fe}/\text{Cr}/\text{Pt}/\text{Fe}$ виникла необхідність проведення магнітооптичних властивостей двошарових систем $\text{Cr}/\text{Fe}/\text{П}$ та $\text{Pt}/\text{Fe}/\text{П}$. У даному розділі наведені результати експериментальних досліджень магнітних характеристик двошарових плівок на основі Fe, Cr та Pt з різною товщиною шарів.

3.1 Результати магнітооптичних досліджень двошарових плівок Fe/Cr

У роботі [114], було показано, що в плівковій системі на основі Fe та Cr , спостерігається значне взаємне проникнення атомів шарів поблизу межі поділу на стадії конденсації. Велика площа меж зерен і малі розміри кристалітів призводять до інтенсивних процесів дифузії, які сприяють утворенню твердих розчинів. Ці результати підтверджуються результатами дослідження магніто-оптичного ефекту Керра в поздовжній геометрії вимірювання в двошарових плівкових системах $\text{Fe}/\text{Cr}/\text{П}$ або $\text{Cr}/\text{Fe}/\text{П}$.

Для коректного обговорення особливостей магнітних характеристик двошарових плівок Fe/Cr , були проведені дослідження магнітооптичних властивостей одношарових плівок Fe . Встановлено, що одношарові плівки Fe у всьому діапазоні товщини мають коерцитивність $V_{\text{CrFe}} \approx 12 \text{ mT}$ (рис. 3.1). Як

видно з рисунка, плівки мають відносно стабільні значення B_C при відпалі до 700 К. З підвищенням температури спостерігається зменшення коерцитивної сили, що може бути пов'язано з переходом Fe в парамагнітний стан ($T_K(\text{Fe}) \cong 1020 \text{ K}$) [115]. Цей процес може відбуватися і при $T \cong 990 \text{ K}$, оскільки табличні значення T_K наведені для масивних зразків і мають певні відхилення для тонких плівок.

При дослідженні плівок Fe/Cr було встановлено, що співвідношення концентрації та товщини шару Cr суттєво впливає на значення кута Керра Θ та значення коерцитивності (рис. 3.2). Виявлено, що при товщині Cr від 5 до 20 нм спостерігається максимальна зміна магнітних параметрів порівняно з одношаровими плівками Fe.

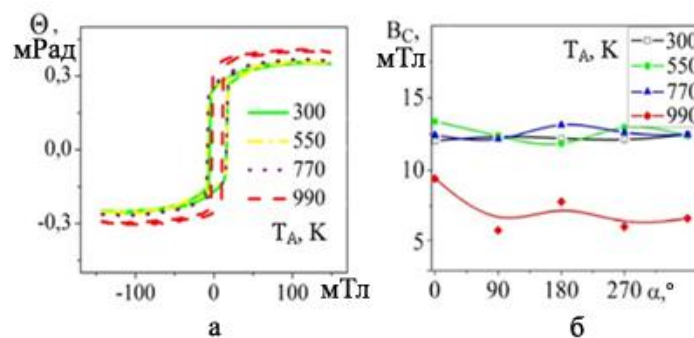


Рис. 3.1. Криві намагнічування (а) і залежність коерцитивності від кута повороту (б) для одношарових плівок Fe (80 нм) при різних температурах відпалу

Не монотонна залежність коерцитивності зразків зі збільшенням товщини шару Cr може бути пояснена процесами утворення проміжних шарів твердих розчинів Cr (Fe) на межі між шарами під час нанесення зразків за рахунок конденсаційно-стимульованої дифузії. Зниження значення B_C для двошарових плівок у порівнянні з одношаровими плівками Fe відбувається за рахунок утворення твердих розчинів на межі по ділу шарів вже в процесі їх конденсації.

Магнітні властивості плівок істотно залежать від їх структури та наявності дефектів. Наприклад, дослідження магніто-оптичного ефекту Керра для плівок Cr(2)/Fe(25)/П, осаджених при різних температурах підкладки ($T_{\text{п}} = 300 \text{ K}$ і 450 K), мають різні значення коерцитивної сили. При осадженні плівки Fe на підкладку при кімнатній температурі вона має велику кількість дефектів і мікротріщин, які перешкоджають руху доменних стінок і, відповідно, ускладнюють процес повороту вектора намагніченості.

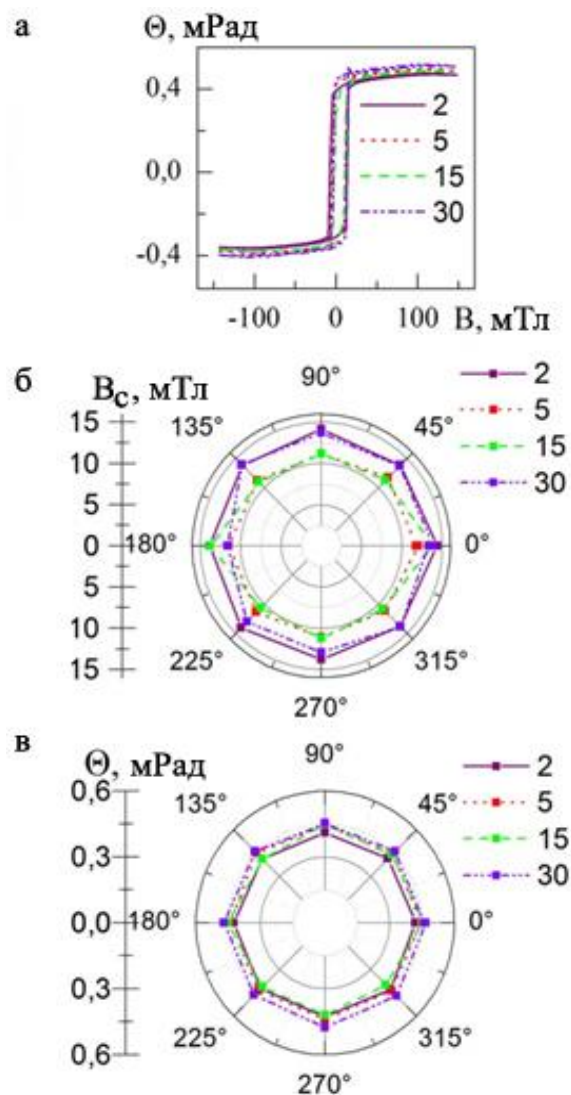


Рис.3.2. Криві намагнічування (а) та залежність коерцитивності (б) та кута Керра (в) від товщини шару Cr для систем Cr (d)/Fe/П

Наші експериментальні дослідження показують, що V_C для плівкової системи Cr(2)/Fe(25)/П при $T_{\Pi} = 300$ К майже в 2 рази більше, ніж для $T_{\Pi} = 450$ К (рис. 3.3).

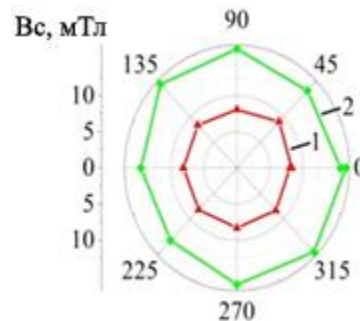


Рис. 3.3. Залежність V_C від кута повороту зразка (α) у полярних координатах для системи Cr(2)/Fe(25)/П при осадженні на нагріту до $T_{\Pi} = 450$ К підкладку (1) і при кімнатній температурі $T_{\Pi} = 300$ К (2)

Крім того, було досліджено вплив послідовності нанесення шарів (рис. 3.4). Було встановлено, що зміна порядку суттєво впливає на параметри, виміряні методом МОКЕ. Очевидно, це пов'язано з тим, що при нанесенні шару Cr на шар Fe відбувається суттєве проникнення атомів Cr у шар Fe [113].

В наслідок цього, завдяки конденсаційно стимульованій дифузії, твердий розчин утворюється вже під час нанесення шару Cr. Якщо Fe виступає в якості верхнього шару, інтенсивного утворення твердого розчину не спостерігається.

Було проведено дослідження впливу додаткового немагнітного шару золота на магнітні властивості шаруватих структур на основі заліза і хрому. Слід відмітити, що шар Au був покриваючим, отже запобігав зовнішнім механічним впливам, а також окисленню структури. На рисунку 3.5 показано вплив тонкого шару золота (3 нм) на параметри, виміряні методом МОКЕ. Як

видно з рисунка, захисний шар лише в незначній мірі впливає на коерцитивну силу і не впливає на кут Керра.

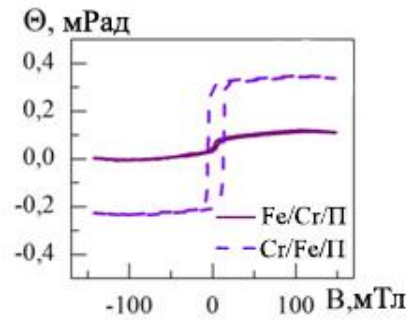


Рис. 3.4. Криві намагнічування у системах на основі Fe і Cr залежно від порядку осадження шарів

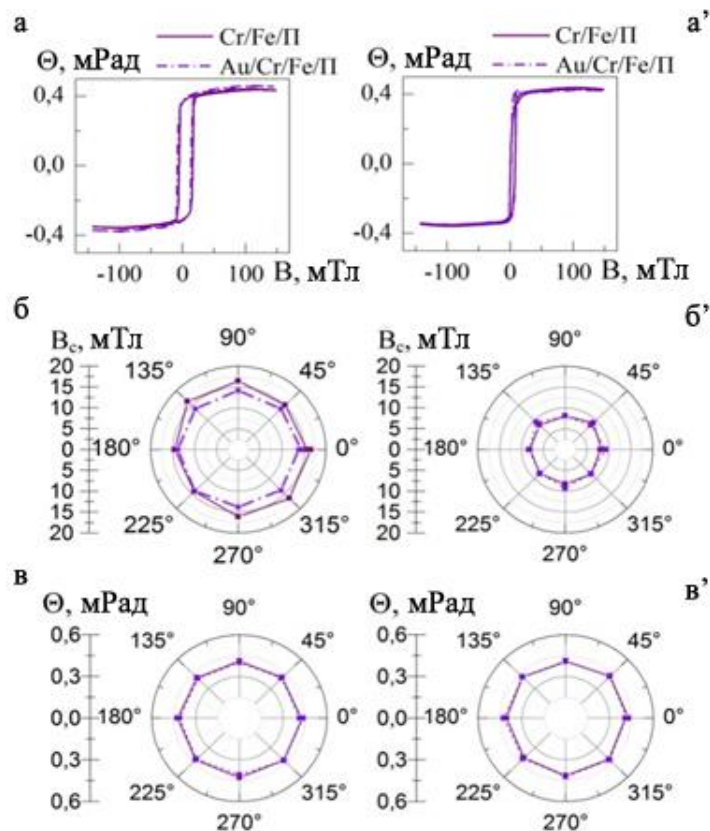


Рис. 3.5. Криві намагнічування (а, а'), коерцитивність (б, б') та кут Керра (в, в') для системи Cr(2)/Fe(29)/П і Au(3)/Cr(2)/Fe(29)/П, при різних температурах підкладки $T_{\text{П}}$: а, б, в - 300 К; а', б', в'- 450 К

Таким чином, використання додаткового немагнітного прошарку суттєво не впливає на магнітні характеристики плівкових систем на основі Fe та Cr.

3.2 Магніто-оптичні властивості двошарових плівкових систем на основі Fe та Pt

У системах на основі Fe і Pt, важливе значення мають процеси структурного упорядкування. Залежно від концентрації компонент, умов нанесення, температури відпалу, можливе утворення як упорядкованих, так і неупорядкованих фаз. Структурно впорядковані фази в цьому випадку будуть фазами Лавеса. Фази Лавеса утворені атомами двох сортів A і B, де атом сорту A завжди має більший атомний радіус (R), ніж атом сорту B, і ідеальне співвідношення компонентів радіусів $R_A: R_B = 1,225$. Фази Лавеса включають сполуки, що кристалізуються в декілька споріднених структурних типів, з яких три найбільш численні: (i) шестикутний тип у $MgZn_2$; (ii) кубічний типу $MgCu_2$; (iii) шестикутний тип у $MgNi_2$. Електрографічні дослідження показали, що в таких системах вже в процесі конденсації при температурі підкладки $T_{\text{п}} \cong 300 - 350$ К, утворюється ГЦК т.р. (рис.3.6).

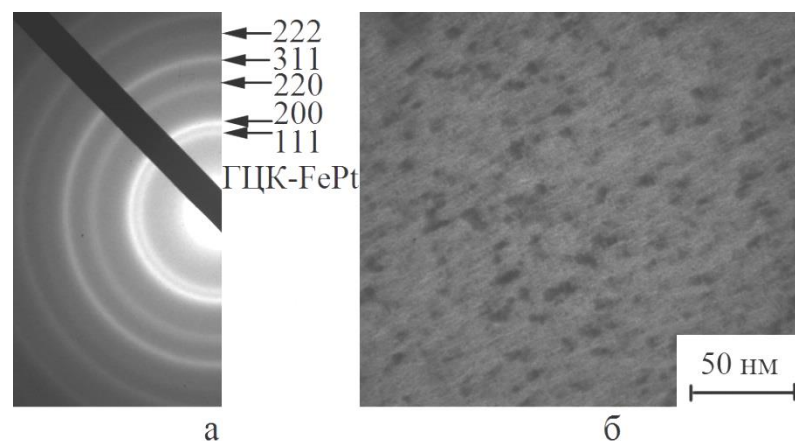


Рис.3.6. Дифракція(а) і мікроструктура(б) від зразка Fe(22)/Pt(15) після конденсації

Для всіх отриманих зразків було розраховувано концентрацію компонентів, дані розрахунків представлені в таблиці 1.

$$C_i = \frac{d_i \rho_i \mu_i}{d_1 \rho_1 \mu_1^{-1} + d_2 \rho_2 \mu_2^{-1}} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

За даними [108], залежно від концентрації атомів компонент у невідпалених зразках можуть утворюватися три фази: (i) т.р. Fe (Pt); (ii) Fe₃Pt; (iii) FePt (рис. 3.7). Постійні решітки для цих твердих розчинів та інтерметалідів дуже близькі і лежать в діапазоні 0,384 - 0,386 нм. Різницю можна помітити, проаналізувавши інтенсивності лінії. За інтенсивністю певних ліній можна говорити про формування певної фази. Також інтенсивність лінії важлива при визначенні впорядкованої фази L₁₀ [109].

Таблиця. 3.1

Розрахункові значення концентрацій для досліджуваних зразків (н.в. - невпорядкована фаза)

Зразок	c _{Fe} , ат.%	c _{Pt} , ат.%	Фазовий склад
Pt(3)/Fe(22)/П	91	9	т.р. α – Fe(Pt)
Pt(9)/Fe(22)/П	75	25	Fe ₃ Pt (L ₁₁) н.в.
Pt(15)/Fe(22)/П	65	35	FePt(L ₁₀)
Pt(9)/Fe(12)/П	44	56	FePt(L ₁₀)
Pt(9)/Fe(22)/П	75	25	Fe ₃ Pt (L ₁₁) н.в.
Pt(9)/Fe(32)/П	82	18	Fe ₃ Pt (L ₁₁) н.в.
Fe(3)/Pt(3)/П	56	44	FePt(L ₁₀)

Першою ознакою початку впорядкування у фазі ГЦК FePt слід вважати появу надрефлексів у вигляді ліній (001) та (002) під час термічної обробки. Залежно від загальної товщини мультишару або окремих шарів температура відпалу, при якій з'являються екстрарефлекси, може змінюватися в межах

300–570 К. Тут має місце така особливість: збільшення інтенсивності ліній (001), (002), (112) та інших відбувається дуже повільно і лише при $T_B > 630$ К спостерігається співвідношення $I_{002} / I_{001} \cong 0,5$, що відповідає теоретичному значенню. Повна система екстраліній і базових ліній (001), (110), (111), (200), (002), (112), (202), (310), (222) формується в інтервалі $T_B = 620 - 820$ К. Інтенсивність процесу можна відстежити із швидкості збільшення інтенсивності лінії (111), як лінії з найвищою інтенсивністю [8]. Це явище спостерігається як у суцільних плівкових зразках [9 - 15] так і моноатомних мультишарах, у яких шар FePt має товщину $d \sim 1$ нм [16]; в ультратонких острівцевих плівках FePt з ефективною товщиною $d = 1 - 10$ нм [117]; в тонких плівках FePt ($d = 10$ нм) [18]; гранулярних плівках FePt, осаджених в матрицю SiO_2 [118, 119] або в матриці Al_2O_3 [121].

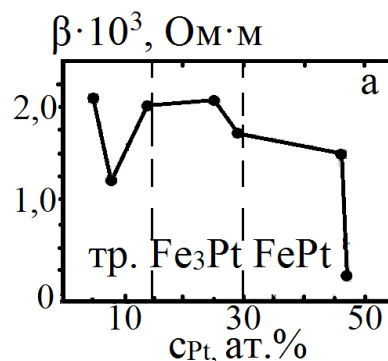


Рис.3.7. Концентраційна залежність для системи Fe/Pt [108]

Магніто-оптичний ефект Керра широко використовується для вивчення магнітних властивостей плівкових систем. Форма петлі гістерезису МОКЕ може бути використана для опису структурно-фазового стану зразка, а мікроскопія МОКЕ дозволяє характеризувати структуру домену. Доцільність вивчення магнітооптичних властивостей у матеріалах з можливим спін-залежним розсіюванням електронів пов'язана з отриманням інформації про швидкість намагнічення, магнітну анізотропію, рухливість доменної

структури, особливості спінової поляризації магнітного компонента в плівкових структурах тощо. Такі системи можуть бути використані для створення чутливих елементів датчиків магнітного поля, магнітооптичних пристроїв запису зчитування інформації тощо.

Спочатку, досліджувались одношарові плівки із заліза. Показано (рис.3.8), що зі збільшенням товщини спостерігається лінійне збільшення всіх досліджуваних магнітних характеристик.

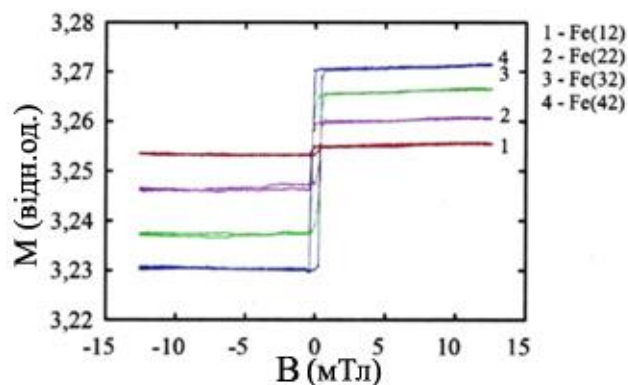


Рис.3.8. Криві намагнічування для одношарових плівок Fe з різною товщиною (в дужках – товщиною в нм)

У випадку з одношаровими плівками Fe коерцитивність збільшується з товщиною в межах від 0,25 до 0,45 мТл, що все ще є надзвичайно малим значенням. H_S лінійно збільшується з 3,255 до 3 287 відн. од.

Після вивчення одношарових плівок були досліджені магнітні характеристики двошарових плівок Fe / Ft, оскільки таке поєднання цікаве з точки зору використання в системах зі спін - залежним розсіюванням. По черзі мінялась товщина плівок або Fe, або Pt. Якщо змінювати товщину шару Pt (рис. 3.9) в діапазоні 3-15 нм, то коерцитивна сила змінюється від 0,34 до 0,26 мТл відповідно і намагніченість насичення від 3,261 до 3,276 відн. од. Як і очікувалося, збільшення концентрації немагнітного компонента призводить до зниження магнітних характеристик (порівняно з одношаровими плівками),

що також обумовлено утворенням твердих розчинів вже на стадії осадження зразка.

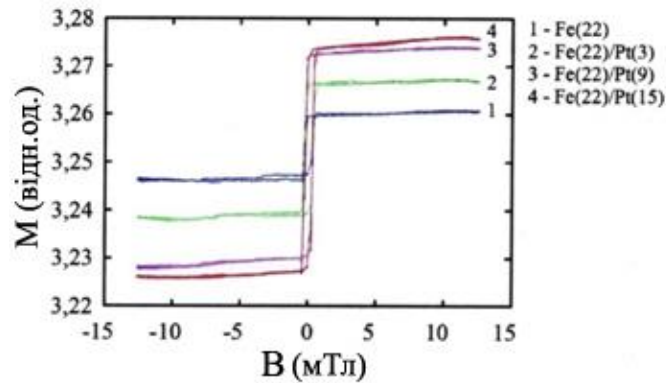


Рис. 3.9. Криві намагнічування для двошарових плівок Fe (const) / Pt (x) з різною товщиною

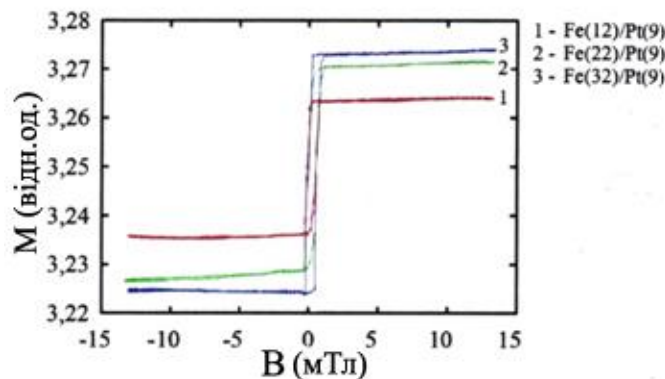


Рис. 3.10. Криві намагнічування для двошарових плівок Fe(x)/Pt (const) з різною товщиною

В іншому випадку, коли ми змінюємо товщину заліза (рис. 3.10) і товщина Pt залишається сталою (9 нм), коерцитивність збільшується зі збільшенням товщини шару заліза з 0,28 до 0,3 мТл. У двошарових плівках з аналогічною товщиною Fe, порівняно з одношаровими плівками, спостерігається значне зменшення коерцитивної сили зразків, що ми також пов'язуємо з утворенням твердих розчинів. H_S лінійно збільшується з 3,267 до 3,275 відн. од.

Цікавими є результати для мультишарів $\text{Fe}(3)/\text{Pt}(3)$ (3) з кількістю повторюваних елементів від 2 до 8 (рис. 3.11). Для цих мультишарів спостерігається збільшення основних магнітних параметрів порівняно з двошаровими плівками при однаковій ефективній товщині. На рисунку 3.12 показаний узагальнений графік, що порівнює спостережувані магнітні характеристики, де загальна товщина зразка побудована вздовж осі X для більш наочного порівняння.

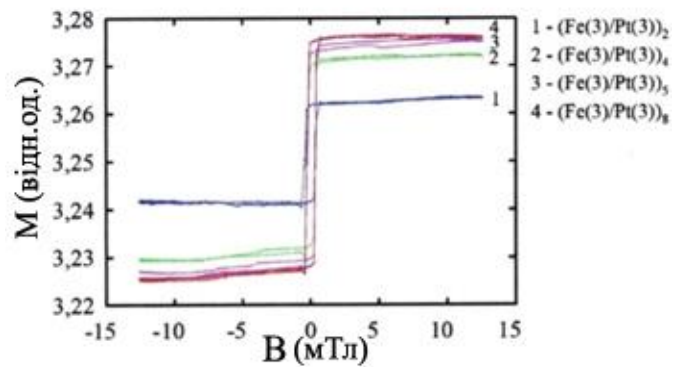


Рис. 3.11. Криві намагнічування для мультишарів $[\text{Fe}(3)/\text{Pt}(3)]_{2-8}$

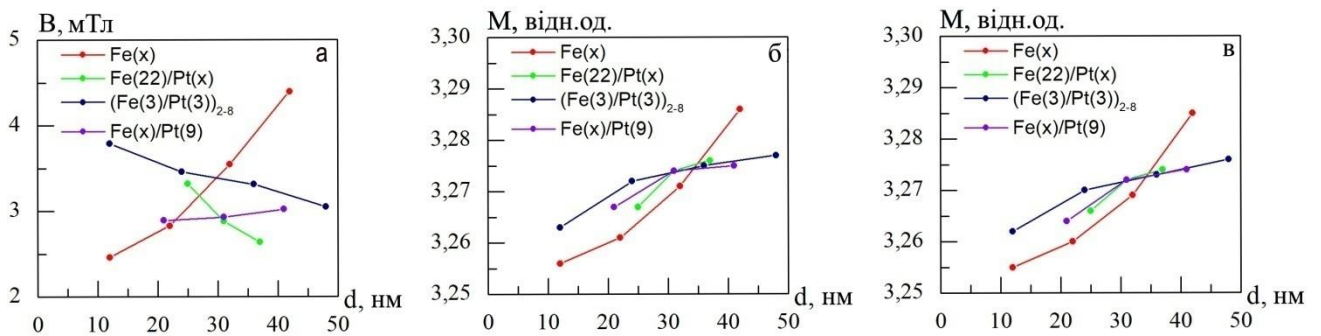


Рис. 3.12. Залежності коерцитивної сили (а), намагніченості насичення (б) та залишкової намагніченості (в) від загальної товщини системи

Висновки до розділу 3

1. Установлено, що зміна порядку нанесення шарів у системі Fe/Cr суттєво впливає на параметри, виміряні методом МОКЕ. Для двошарових плівок Fe/Cr/Pt значення намагніченості насичення та коерцитивної сили у 3 рази більші ніж для двошарових плівок Cr/Fe/Pt.

2. Збільшення товщини немагнітного прошарку призводить до зменшення вимірюваних магнітних характеристик, таких як коерцитивна сила, намагніченість насичення та залишкова намагніченість. Крім того, навіть при однаковій товщині магнітного шару, магнітні характеристики двошарових плівок менші, ніж у одношарових, що пояснюється утворенням твердих розчинів вже в процесі конденсації плівки. При збільшенні товщини шару Pt у двошарових плівках Fe/Pt в діапазоні 3-15 нм коерцитивна сила змінюється від 0,34 до 0,26 мТл відповідно і намагніченість насичення від 3,261 до 3,276 відн. од.

3. Нанесення додаткового немагнітного прошарку товщиною до 3 нм суттєво не впливає на магнітні характеристики плівкових систем на основі Fe та Cr.

4. У багатошарових $[\text{Fe} (3) / \text{Pt} (3)]_n / \text{S}$ з кількістю повторюваних елементів від 2 до 8 спостерігається збільшення основних магнітних параметрів порівняно з двошаровими плівками однакової ефективної товщини.

5. Форма і характер петлі гістерезису, а також низька коерцитивність показують можливість використання таких матеріалів у пристроях, таких як магнітні реле, де на відміну від датчиків різке реагування важливіше, ніж точність вимірювання.

РОЗДІЛ 4

МАГНІТНІ ТА МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ДВО- ТА БАГАТОШАРОВИХ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВКОВИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ Fe, Co, Cr, Pt Та Cu

З моменту відкриття явища ГМО і по сьогоднішній день вважається, що зазначений ефект обумовлений спін - залежним розсіянням носіїв заряду на інтерфейсах багатошарової плівки [101] та в об'ємі шарів металу [122-124]. Багатошарові плівкові структури, у яких реалізується спін-залежне розсіювання електронів провідності умовно поділені на дві групи: надрешітки типу Fe/Cr, гранульовані плівкові сплави і так звані спін-вентильні структури. У надрешітках магнітні шари можуть бути впорядковані антипаралельно як наслідок дії через немагнітний прошарок антиферромагнітної взаємодії і при внесенні в достатньо сильне магнітне поле відбувається перехід до паралельної конфігурації намагніченості. У спін-вентильних структурах, як і у надрешітках, реалізація ефекта ГМО також відбувається при зміні конфігурації намагніченості в сусідніх шарах. Однак особливість спін-вентильних структур полягає в тому, що для отримання потрібної конфігурації намагніченості використовується не осцилююча обмінна взаємодія, а зовнішнє магнітне поле (див. наприклад [125 – 129]). На даний час поряд із спін-вентильними структурами інтенсивно досліджуються і так звані «псевдо» спін-вентильні структури. Такі структури є перспективними для прикладного використання внаслідок покращених своїх характеристик (достатньо великі значення ефекта ГМО, низькі поля насичення та ін.)

«Псевдо спін-вентильні» структури, також часто називають несиметричними системами (асиметричними). Під «асиметрією» тут маються на увазі різні магнітні характеристики (в першу чергу коерцитивна сила, намагнічення насичення, поле насичення) магнітних шарів. Така «асиметрія» досягається завдяки використанню шарів з різних магнітних металів чи

сплавів або магнітних шарів різної товщини. Можна також виділити «істинно асиметричні» структури у яких два феромагнітні шари мають різну асиметрію спін-залежного розсіювання електронів у об'ємі шарів металів ($\alpha_1 > 1$, $\alpha_2 < 1$ або навпаки). Подібна асиметрія може спостерігатися і у структур з подвійними немагнітними шарами (типу Fe/Cr/Cu/Fe чи Fe/Cr/Cu/Co).

У цьому розділі представлені результати експериментальних досліджень магніторезистивного та магнітооптичного ефектів у плівкових зразках Fe/Cr, Fe/Pt, (Co-Cr)/Cu/Co, Fe/Cr/Cu/Fe та Fe/Cr/Pt/Fe.

4.1. Результати експериментального та теоретичного дослідження магніторезистивного ефекту в несиметричних системах

4.1.1 Результати експериментального дослідження магніторезистивного ефекту в тришарових плівках (Co-Cr)/Cu/Co

Мотт [130, 131] зробив припущення, що електричний струм у феромагнітних металах при температурах значно нижчих температури магнітного впорядкування металу, забезпечується двома незалежними спіновими каналами провідності електронів зі спіном “+” (\uparrow) та зі спіном “-” (\downarrow) (двострумova модель). Поклавши в основу своєї моделі цей факт, автори робіт [132 - 136] запропонували просту модель резистора (резисторну модель), за допомогою якої можна розрахувати величину зміни опору багатошарової системи при зміні напрямку намагніченості у сусідніх магнітних шарах металу. Хоча у рамках цієї моделі не можна забезпечити кількісне описання ефекту ГМО, однак вона корисна як відправний пункт для розуміння гігантського МРЕ.

У відповідності з резисторною моделлю кожний металевий шар можна розглядати як незалежний резистор, який у свою чергу згідно з двострумovoю моделлю складається з двох резисторів, які відповідають двом каналам провідності для електронів зі спіном “+” та спіном “-“. У загальному випадку додавання резисторів у межах кожного каналу провідності досить

складна задача, однак вона значно спрощується для двох граничних випадків товщин шарів металу. Якщо спін - залежна довжина вільного пробігу (ДВП) носіїв заряду $l_j^s \ll d_j$ товщини шарів металу, то кожний шар металу проводить струм незалежно (резистори є “незалежні”), і у межах кожного спінового каналу їх потрібно складати паралельно, а сумарний опір двох каналів можна трактувати як опір паралельно з’єднаних резисторів. У цьому випадку, ефект ГМО відсутній, оскільки питомий опір багат шарового зразків з AP - та P - конфігураціями збігаються і дорівнює:

$$\rho_{AP} = \rho_P = \frac{2\rho^+ \rho^-}{\rho^+ + \rho^-}, \quad (4.1)$$

де ρ^+ (ρ^-) - питомий опір спінового каналу провідності електронів зі спіном “+” (“-”).

У протилежному випадку, коли довжина вільного пробігу носіїв заряду $l_j^s \gg d_j$ товщини шарів металу, сумарна ймовірність розсіяння електронів дорівнює сумі ймовірностей розсіяння електронів на центрах в межах кожного шару металу. Відповідно, для кожного спінового каналу опір багат шарової плівки дорівнює сумі опорів кожного шару, тобто резистори з’єднані послідовно, а сумарний опір двох спінових каналів буде визначатися як опір двох резисторів які з’єднані паралельно, які визначаються наступними співвідношеннями:

$$\rho_{AP} = \frac{1}{2}(\rho^+ + \rho^-), \quad (4.2)$$

$$\rho_P = \frac{2\rho^+ \rho^-}{\rho^+ + \rho^-}, \quad (4.3)$$

де ρ_{AP} (ρ_P) - питомий опір багат шарового зразка з $AP(P)$ - конфігураціями, і відповідно, зміну опору магнітного зразка в результаті його перемагнічування можна визначити за наступною формулою [137]:

$$\frac{\rho_{AP} - \rho_P}{\rho_P} = \frac{\Delta\rho}{\rho_P} = \frac{(\rho^+ - \rho^-)^2}{4\rho^+ \rho^-} = \frac{(1 - \alpha_b)^2}{4\alpha_b}, \quad (4.4)$$

де $\alpha_b = \rho^- / \rho^+$ і визначає асиметрію спін – залежного розсіяння носіїв заряду в об’ємі шарів металу (об’ємне спін - залежне розсіяння).

Як випливає з формули (4.4), величина ГМО сильно залежить від спінової асиметрії в опорі між двома спіновими каналами провідності в магнітних шарах металу. Велика асиметрія, тобто коли $\alpha_b \ll 1$ або $\alpha_b \gg 1$ є важливою умовою для отримання великих значень ГМО [138]. Якщо немає спінової асиметрії розсіяння електронів в двох спінових каналах, тобто коли $\alpha_b = 0$, гігантський магніторезистивний ефект відсутній.

Резисторна модель дозволяє врахувати і інверсію (тобто зміну знака) ефекту. Вважаючи, що багат шаровий провідник складається з магнітних шарів металу з різною об’ємною асиметрією СЗР електронів, і застосувавши до такого “несиметричного” зразка резисторну модель, для величини $\Delta\rho / \rho_P$ можна отримати наступну формулу [137]:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_P} = \frac{(\alpha_{b1} - 1)(\alpha_{b2} - 1)}{\alpha_{b1}(1 + \beta_b) + \alpha_{b2}(1 + \beta_b^{-1})}, \quad (4.5)$$

де $\alpha_{bj} = \rho_j^- / \rho_j^+$, $j = 1, 2$ - параметри, які визначають асиметрію СЗР електронів в об’ємі шарів металу; $\beta_b = \rho_1^+ / \rho_2^+$ - коефіцієнт який визначає відношення питомих опорів для електронів зі спіном “+” у двох феромагнітних шарах металу.

З формули (4.5) неважко помітити, що у випадку, коли два ферромагнітні шари мають різну асиметрію СЗР носіїв заряду в об'ємі шарів металу, тобто коли $\alpha_{b1} > 1$ і $\alpha_{b2} < 1$ або навпаки, то можна очікувати інверсію ефекту ГМО.

Зауважимо, що у випадку, коли товщини шарів металу набагато менші у порівнянні зі спін-дифузійною довжиною вільного пробігу носіїв заряду (середня довжина пробігу до перевероту спіну, яка зазвичай більша, ніж середня довжина вільного пробігу електронів між процесами розсіяння без перевероту спіну), внески в опір сусідніх інтерфейсів уже не можна вважати адитивними [136].

Таким чином, резисторна модель показує, що величина $\Delta\rho/\rho_P$ сильно залежить від асиметрії СЗР електронів між двома спіновими каналами провідності у магнітних шарах металу. Несуттєво, у якому спіновому каналі розсіяння носіїв заряду буде більш сильне, оскільки амплітуда ефекту ГМО залежить лише від того, наскільки α_{bj} відрізняється від 1. Параметри α_{bj} можуть змінюватися в інтервалі $1 \div 10$ і цей інтервал вважається коректним [122].

Розглянемо результати дослідження магніторезистивних властивостей тришарових плівок (Co-Cr)/Cu/Co/П з концентрацією хрому у верхньому шарі $C_{Cr} \leq 30$ ат.%. Для свіжосконденсованої та відпалених за температур 400 та 550 К плівок (Co-Cr)/Cu/Co/П з $C_{Cr} < 30$ ат.%, $d_F = 20 - 30$ нм, $d_N = 3 - 10$ нм спостерігається нетиповий (для анізотропного та гігантського магнітоопору) характер поведінки польових залежностей магнітоопору (рис. 4.1) [124, 139]. При зменшенні індукції зовнішнього магнітного поля від поля насичення B_S до 0 величина електричного опору спочатку слабо зростає, а далі різко падає. Потім після зміни напрямку зовнішнього магнітного поля опір досягає мінімального значення та різко зростає, досягаючи свого максимального значення при подальшому збільшенні індукції магнітного поля. Подальше збільшення індукції магнітного поля приводить до різкого зменшення величини

магнітоопору. Зауважимо, що пояснити описаний хід польових залежностей магнітоопору суперпозицією спін-залежного розсіювання електронів та спін-орбітальною взаємодією неможливо. Як правило, вплив анізотропного магнітоопору в структурах зі спін-залежним розсіювання електронів провідності проявляється в різній величині магнітоопору в полях більших за поле насичення при поперечній та повздовжній геометріях вимірювання. Причиною появи додаткових мінімумів на польових залежностях магнітоопору, на нашу думку, можуть бути різні значення коефіцієнтів спінової асиметрії ферромагнітних шарів α ($\alpha < 1$ для сплаву (Co-Cr) та $\alpha > 1$ для Co). Величина магнітоопору за кімнатної температури при цьому для свіжосконденсованих зразків складає 0,3-0,5 %, для відпалених за температури 550 К – 1 – 2 %. При зниженні температури вимірювання до 120 К характер польових залежностей магнітоопору суттєво не змінюється (рис. 4.1г).

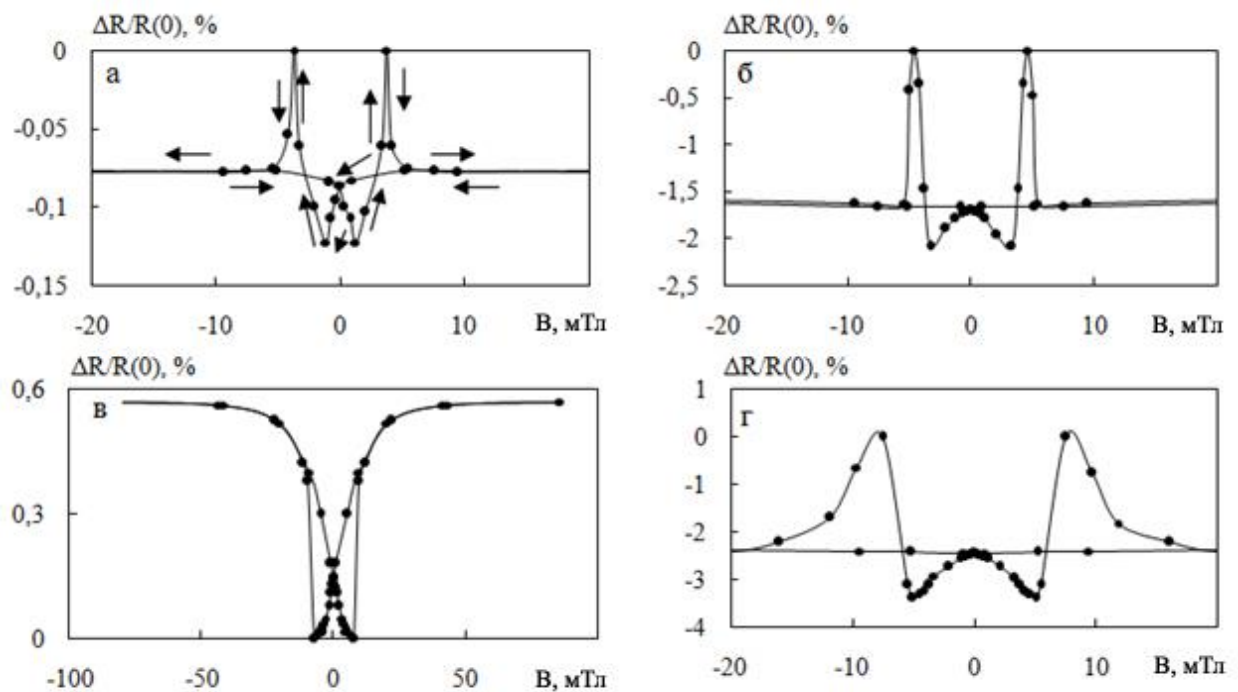


Рис. 4.1. Залежність поздовжнього МО від індукції зовнішнього магнітного поля для свіжосконденсованої (а) та відпаленої за температур 550 (б) і 700 К (в) плівкової системи (Co-Cr)(20 нм)/Cu(5 нм)/Co(20 нм) із концентрація Cr у верхньому шарі 10 ат.%. (а, б, в – температура вимірювання 293 К; г – 120 К)

Зникнення аномальної поведінки польових залежностей МО для плівок з $d_{\text{Cu}}=5-15$ нм відбувається після відпалювання при температурі 550 та 700 К в залежності від вмісту Cr. Так при концентрації Cr 5 - 10 ат. % перехід до типових польових залежностей відбувається при температурі 700 К (рис. 4.2 б). При цьому при $d_{\text{Cu}}=5 - 10$ нм фіксується поява польових залежностей типових для анізотропного характеру магнітоопору. При $d_{\text{Cu}}=10-15$ нм спостерігаються ізотропні польові залежності які є типовими для ГМО. Для зразків з концентрацією $C_{\text{Cr}} = 15 - 30$ ат. % у накриваючому шарі перехід до типових анізотропних польових залежностей відбувається при температурі 550 К. Залежність температури відпалювання після якої спостерігається зникнення аномальної поведінки польових залежностей МО від вмісту Cr, на нашу думку, обумовлено різною інтенсивністю дифузії атомів Cr в базовий шар Co та утворенням в ньому твердого розчину Co(Cr). Причиною появи анізотропного характеру МО є руйнування структурної суцільності прошарку міді.

Слід відмітити, що в результаті пошарового аналізу компонент цих систем (рис. 4.3 а) було встановлено, що свіжосконденсовані зразки, які отримані за кімнатної температури, незалежно від товщини шарів мають незначну область взаємної дифузії. Утворення цієї області може бути пов'язане з конденсаційно-стимульованою дифузією і дифузією по міжкристалічних межах [140]. Відпалювання зразків з товщиною шарів $d_{\text{Co}} = 20 - 30$ нм, $d_{\text{CoCr}} = 20 - 30$ нм та $d_{\text{Cu}} = 5-15$ нм при температурі $T_{\text{в}}=700$ К приводить лише до незначного подальшого взаємопроникнення атомів Co та Cu (рис. 4.3 б).

Хоча слід відмітити, що дифузія атомів Cr в процесі відпалювання відбувається значно інтенсивніше. Для відпалених плівок відбувається проникнення атомів Cr через прошарок Cu та подальша взаємодифузія атомів Co та Cr в базовому шарі Co.

Зазначимо також, що на основі проведених електронно-мікроскопічних та дифракційних досліджень було виявлено, що невідпалені плівки мають дрібнокристалічну структуру (розмір зерен менше 10 нм) (рис. 4.3 а). Для цих невідпалених зразків електроннографічно фіксуються широкі дифракційні

кільця, що очевидно належать фазам ГЦК-Cu, α -Co-ГЦП та α -Co(Cr) (рис. 4.3 б, таблиця 4.1).

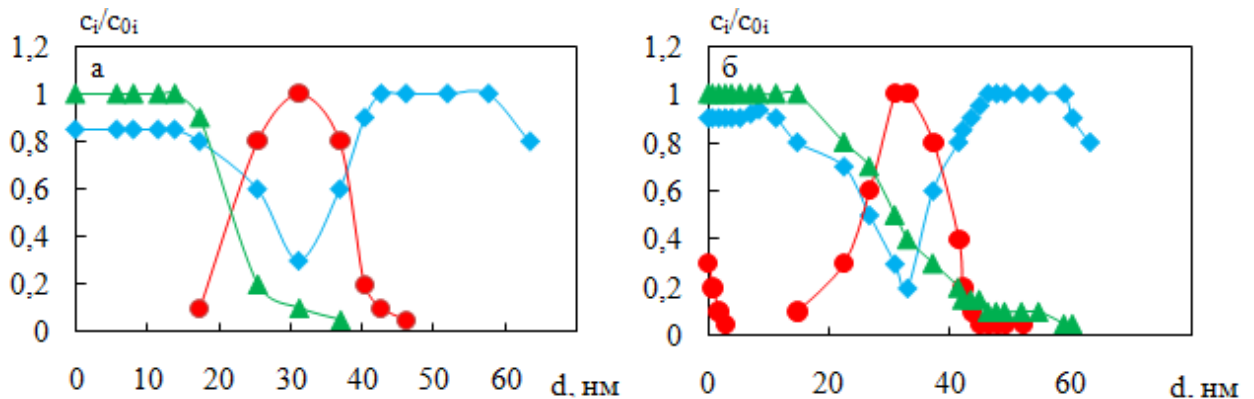


Рис. 4.2. Дифузійні профілі для тришарових плівок (Co-Cr)(25 нм)/Cu(10 нм)/Co(25 нм)/П ($\blacklozenge\blacklozenge\blacklozenge$ - Co, $\bullet\bullet\bullet$ - Cu, $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$ - Cr) з концентрацією Cr у верхньому шарі 20% в свіжосконденсованому (а) та відпаленому стані при температурі 700 К (б)

Отже, при формуванні покриваючого шару утворюється твердий розчин хрому в кобальті Co(Cr) і ця фаза має ГЦП решітку. Це твердження підтверджується результатами робіт [137, 141], згідно яких утворенню твердих розчинів у системі кобальт – хром сприяє виконання розмірного критерію (максимальна відмінність атомних радіусів складає 2,4 %) та близькість значень електронегативності (1,7 для Co та 1,6 для Cr). Крім того, згідно фазової діаграми системи кобальт – хром [140] (рис. 4.4) при концентрації хрому $c_{Cr} < 30$ ат.% утворюється феромагнітний твердий розчин на основі ГЦП – Co.

Після відпалювання за температури 700 К у плівках (Co-Cr)/Cu/Co/П наявні ті ж фази, що і в свіжосконденсованих зразках: α -Co та ГЦК-Cu і α -Co(Cr). Ширина дифракційних максимумів після відпалювання суттєво зменшується, але лінії які належать фазам α -Co та т.р. α -Co(Cr) внаслідок близьких міжплщинних відстаней електронографічно не розділяються.

Слід відмітити, що автори [142, 143] в плівках Co/Cu після відпалювання

за $T \geq 600$ К фіксувався метастабільний ГЦК твердий розчин $\text{Co}(\text{Cu})$ з параметром решітки $a = 0,355 - 0,362$ нм. Цей твердий розчин частково розпадається під час охолодження до 300 К з виділенням частинок $\alpha\text{-Co}$. У випадку системи $(\text{Co-Cr})/\text{Cu}/\text{Co}$ на електронограмах утворення твердого розчину $\text{Co}(\text{Cu})$ не фіксувалось, можливо, через відносно велику товщину шару Co ($d_{\text{Co}} = 20 - 30$ нм) та малу товщину прошарку міді ($d_{\text{Cu}} = 2 - 10$ нм). Середній розмір зерен у відпалених плівках, порівняно з невідпаленими, збільшується приблизно в 5 - 10 разів, в залежності від товщини шарів (рис. 4.3 а, в).

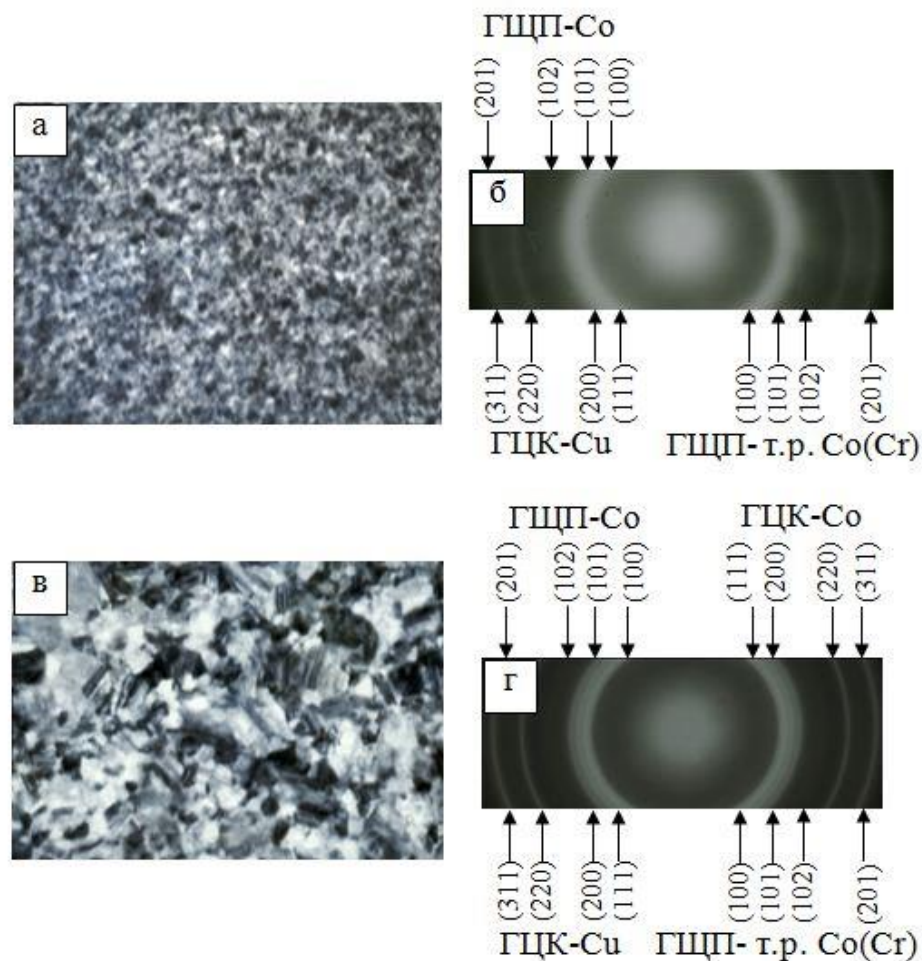


Рис. 4.3. Кристалічна структура та електронограми свіжосконденсованої (а, б) та відпаленої при температурі 700 К (в, г) плівкової системи $(\text{Co-Cr})/\text{Cu}/\text{Co}$ ($d_{\text{Co}} = 25$ нм, $d_{\text{Cu}} = 10$ нм, $d_{\text{Co-Cr}} = 25$ нм) при c_{Cr} у верхньому шарі 20%

Таблиця 4.1

Розшифровка електронogram від невідпаленої та відпаленої в надвисокому вакуумі за $T_b = 700$ К плівки CoCr/Cu/Co/P ($d_{\text{Co}} = 25$ нм, $d_{\text{Cu}} = 10$ нм, $d_{\text{CoCr}} = 25$ нм) при $c_{\text{Co}}=80\%$

Невідпалена				Відпалена при 700 К			
№	d , нм	hkl	Фаза	№	d , нм	hkl	Фаза
1	0,216	100	ГЦП-Co, ГЦП-т.р. Co(Cr)	1	0,217	100	ГЦП-Co, ГЦП-т.р. Co(Cr)
2	0,207	111	ГЦК-Cu	2	0,205	111	ГЦК-Co, ГЦК-Cu
3	0,191	101	ГЦП-Co, ГЦП-т.р. Co(Cr)	3	0,190	101	ГЦП-Co, ГЦП-т.р. Co(Cr)
4	0,182	200	ГЦК-Cu	4	0,177	200	ГЦК-Co, ГЦК-Cu
5	0,148	102	ГЦП-Co, ГЦП-т.р. Co(Cr),	5	0,146	102	ГЦП-Co, ГЦП-т.р. Co(Cr)
6	0,126	110 220	ГЦП-Co, ГЦП-т.р. Co(Cr), ГЦК-Cu	6	0,127	220	ГЦК-Cu
7	0,107	311 201	ГЦК-Cu, ГЦП-Co, ГЦП-т.р. Co(Cr)	7	0,125	110 220	ГЦП-Co, ГЦП-т.р. Co(Cr) ГЦК-Co
				8	0,107	311 201	ГЦК-Co, ГЦК-Cu ГЦП-Co, ГЦП-т.р. Co(Cr)

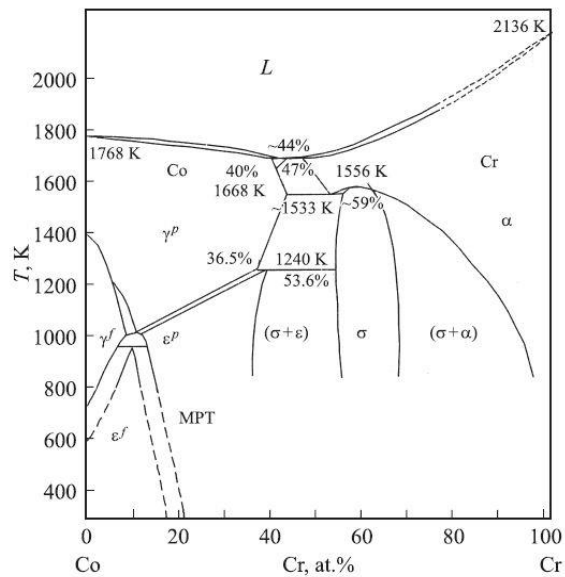


Рис. 4.4. Діаграма стану системи кобальт – хром [10]. ϵ^f та ϵ^p – тверді розчини на основі ГЦП – Co з феромагнітними і парамагнітними властивостями відповідно; γ^f γ^p – тверді розчини на основі ГЦК – Co з феромагнітними і парамагнітними властивостями відповідно.

Отже для свіжосконденсованих та відпалених за температур 400 та 550 К плівок (Co-Cr)/Cu/Co/П з c_{Co} у верхньому шарі більше 70%, $d_F = 20 - 30$ нм, $d_N = 3 - 15$ нм спостерігається нетиповий характер поведінки польових залежностей магнітоопору обумовлений різними значення коефіцієнтів спінової асиметрії феромагнітних шарів α ($\alpha < 1$ для сплаву (Co-Cr) та $\alpha > 1$ для Co).

4.1.2 Результати експериментальних дослідження магніторезистивного ефекту в системах на основі Fe, Cr, Cu, Co та Pt

Як уже відмічалось раніше, резисторна модель показує, що величина магніторезистивного відношення сильно залежить від асиметрії СЗР електронів між двома спіновими каналами провідності у магнітних шарах металу. До того у випадку, коли два феромагнітні шари мають різну асиметрію СЗР носіїв заряду в об'ємі шарів металу, тобто коли $\alpha_{b1} > 1$ і $\alpha_{b2} < 1$ або навпаки, то можна очікувати інверсію ефекту ГМО. Тому особливо цікавими є результати дослідження несиметричних структур типу Fe/Cr/Cu/Co/П. В таких структурах на інтерфейсах Fe/Cr ефективними є

електрони зі спіном «вниз», а на інтерфейсах Cu/Co зі спіном «вгору». Така асиметрія також може спричинити інверсію ефекту ГМО.

Спочатку розглянемо результати експериментального дослідження магніторезистивного ефекту в багатошарових плівках Fe/Cr/Cu/Fe/П та Fe/Cr/Pt/Fe/П. На рис. 4.5, як ілюстрація наведені польові залежності магнітоопору для свіжосконденсованих плівкових систем Fe(20)/Cr(5)/Cu(5)/Fe(20)/П та Fe(20)/Cr(5)/Pt(5)/Fe(20)/П. Як видно з рисунка характер залежностей є типовим для магнітооднорідних плівкових матеріалів (анізотропний магнітоопір). Особливістю для поздовжнього, поперечного і перпендикулярного ефектів магнітоопору досліджених систем є немонотонний характер зміни опору залежно від індукції зовнішнього поля. На польових залежностях величини магнітоопору $\Delta R/R_0$ від B (рис. 4.5) спостерігаються екстремуми (мінімум – для поздовжнього (\parallel) МО, максимум – для поперечного (\perp) та перпендикулярного (+) МО), які пов'язані з процесами перемагнічування плівки.

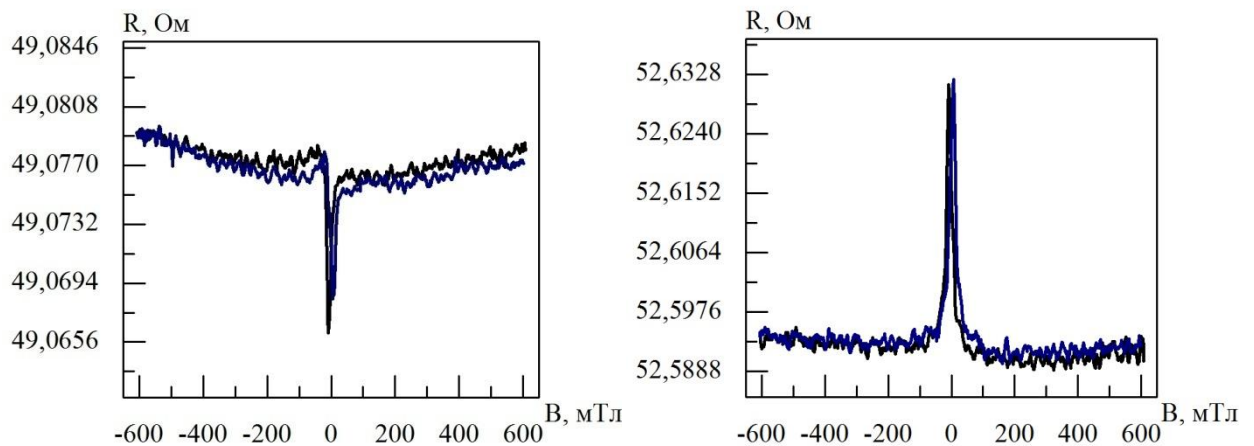


Рис. 4.5. Залежність поздовжнього (а) та поперечного (б) МО від індукції зовнішнього магнітного поля для свіжосконденсованої плівкової системи Fe(20)/Cr(5)/Pt(5)/Fe(20)/П

При зменшенні величини індукції магнітного поля від насичення B_s до нуля зразок має деяку залишкову намагніченість i , як наслідок, для одержання мінімального (максимального) електричного опору потрібно прикласти магнітне поле протилежного напрямку для того, щоб розмагнітити зразок.

Анізотропний характер МО в досліджених системах можна пояснити відсутністю структурно суцільних прошарків Cr та Cu. Ймовірно, уже в процесі конденсації, внаслідок конденсаційно стимульованої дифузії, утворюються тверді розчини. Ці висновки підтверджуються результатами електронно-мікроскопічних досліджень наведених на рис. 4.6.

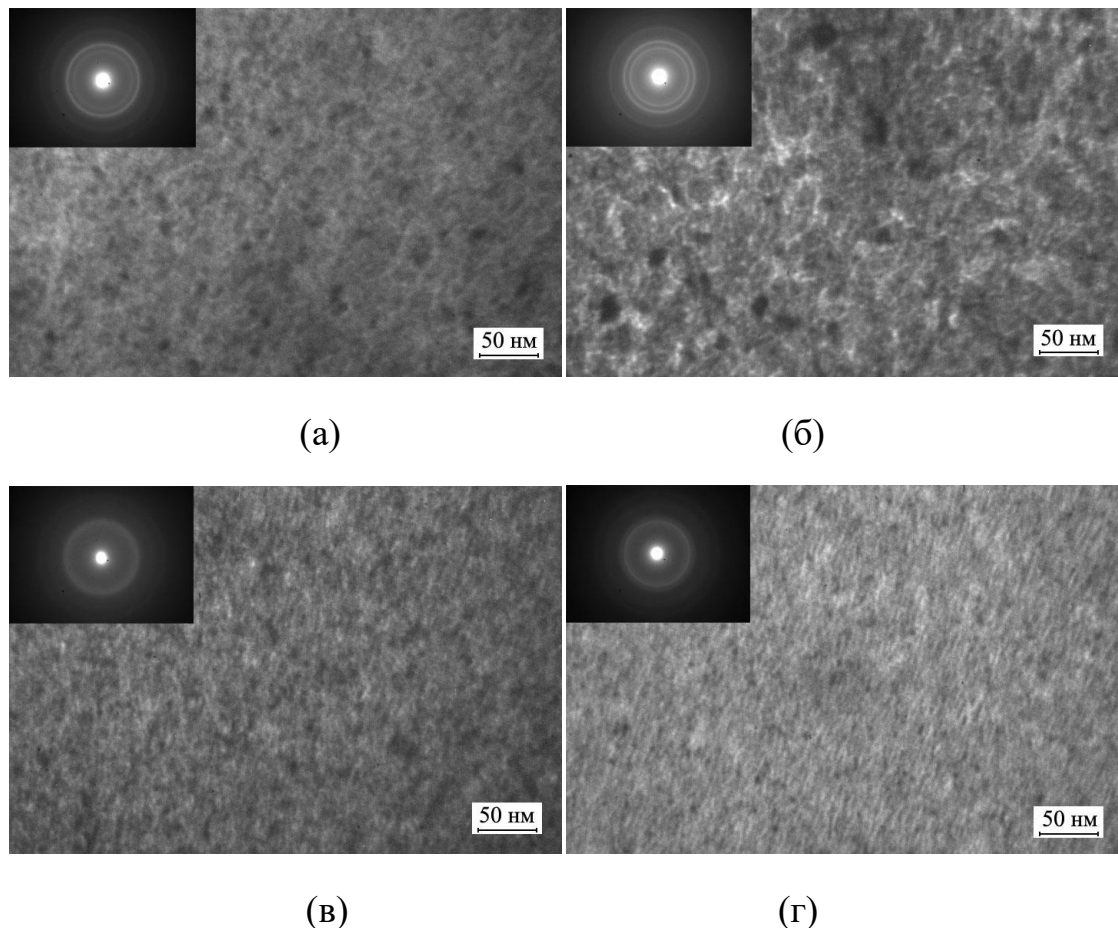


Рис. 4.6. Кристалічна структура та електроннограми від свіжосконденсованої (а, в) та відпаленої за температури 700 К (б,г) пліткових систем Fe(20)/Cr(5)/Cu(5)/Fe(20)/П та Fe(20)/Cr(5)/Pt(5)/Fe(20)/П відповідно

4.2. Теоретичний аналіз ефекту ГМО в несиметричних структурах

4.2.1 Двоструменева та резисторна модель

Кількісно ефект ГМО описується магніторезистивним відношенням яке визначається зміною опору $(\rho_{ap}(0) - \rho_p(B))$ сандвіча в результаті його перемагнічування зовнішнім магнітним полем індукцією B , нормованого на опір $\rho_p(B)$:

$$\delta = \frac{\rho_{ap}(0) - \rho_p(B)}{\rho_p(B)} = \frac{\rho_{ap}(0)}{\rho_p(B)} - 1, \quad (4.6)$$

де $\rho_{ap}(0)$ та $\rho_p(B)$ – усереднені по товщині сандвіча питомі опори магнітного провідника у відсутності магнітного поля (реалізується антиферомагнітна (ap) конфігурація) та в магнітному полі індукції B (реалізується феромагнітна (p) конфігурація) відповідно.

У рамках феноменологічного підходу магніторезистивне відношення (МРВ) δ для тришарової магнітовпорядкованої плівки, яка складається з двох магнітних шарів металу, розділених немагнітним прошарком (незначним анізотропним ефектом [122,143]) можна записати у вигляді [123,124,139]:

$$\delta(d_{m2,m1}) = \frac{(\alpha_{m1} - 1)(\alpha_{m2} - 1)\rho_{m2,m1}^+ d_{m2,m1}}{\alpha_{m1} \prod_{s=\pm} (1 + \rho_{m2,m1}^s d_{m2,m1} + \rho_{n,m1}^s d_{n,m1})} \cong (\alpha_{m1} - 1)(\alpha_{m2} - 1) \times$$

$$\times \begin{cases} \frac{\rho_{m2,m1}^+ d_{m2,m1} (1 - 2\rho_{n,m1} d_{n,m1})}{\alpha_{m1}}, d_{m2,m1} \ll \sqrt{\prod_{s=\pm} \rho_{m1,m2}^s (1 + 2\rho_{n,m1} d_{n,m1})}, \\ \frac{\rho_{m1,m2}^+ d_{m1,m2} (1 - 2\rho_{n,m2} d_{n,m2})}{\alpha_{m2}}, d_{m2,m1} \gg \sqrt{\prod_{s=\pm} \rho_{m1,m2}^s (1 + 2\rho_{n,m1} d_{n,m1})}. \end{cases} \quad (4.7)$$

У формулі (4.7) введенні наступні позначення: $\alpha_{mj} = \frac{\rho_{mj}^-}{\rho_{mj}^+}$ ($j = 1, 2$) – параметри об'ємної асиметрії, які описують асиметрію в розсіянні спін-поляризованих носіїв заряду в об'ємі j – магнітного шару металу з питомим опором ρ_{mj}^s (механізм Мотта [1,2]); $s = \pm(\uparrow\downarrow)$ – спінові індекси, які визначають знак проекції спіну електрона на напрям вектора локальної намагніченості в магнітному шарі провідника; d_{m1} – товщина базового магнітного шару з питомим опором ρ_{m1}^s ; d_{m2} – товщина магнітного шару з питомим опором ρ_{m2}^s , який покриває (накривний шар) немагнітний прошарок

товщиною d_n з питомим опором ρ_n ; $\rho_{m2,m1}^s = \frac{\rho_{m2}^s}{\rho_{m1}^s}$, $d_{m2,m1} = \frac{d_{m2}}{d_{m1}}$;

$\rho_n^+ = \rho_n^- = 2\rho_n$ – питомий опір немагнітного прошарку (спейсера);

$\rho_{n,m1}^s d_{n,m1} = \frac{\rho_n^s d_n}{\rho_{m1}^s d_{m1}}$. Зауважимо, що при отриманні формули (4.7) вважалося,

що взаємодія спін-поляризованих носіїв заряду із зовнішніми межами тришарового провідника не призводить до дисипації електронного потоку.

З наведеного виразу (4.7) бачимо, що в області малих значень товщин d_{m2} накривного шару зі зростанням товщини d_{m2} МРВ зростає ($\delta \sim d_{m2}$), в той час як в області великих значень товщин d_{m2} зі зростанням d_{m2} магніторезистивне відношення зменшується ($\delta \sim 1/d_{m2}$). З урахуванням виконання нерівностей $d_{m1}, d_{m2} \gg d_n$ незначна величина ефекту обумовлена шунтуванням опору накривного шару опором базового магнітного шару і, навпаки, шунтуванням опором накривного шару опором базового шару.

У разі виконання рівності:

$$d_{m2,m1}^{\text{extr}} = \sqrt{\prod_{s=\pm} \rho_{m1,m2}^s (1 + 2\rho_{n,m1} d_{n,m1})}, \quad (4.8)$$

ефект шунтування відсутній і МРВ δ , що описує ефект гігантського магнітоопору в тришаровій магнітовпорядкованій плівці, досягає свого максимального (амплітудного) значення, яке дорівнює :

$$\delta(d_{m2,m1}^{\text{extr}}) \equiv \delta_{\text{max}} = \frac{(\alpha_{m1} - 1)(\alpha_{m2} - 1)}{\left(\sqrt{\alpha_{m1}}(1 + \rho_{n,m1}^- d_{n,m1}) + \sqrt{\alpha_{m2}}(1 + \rho_{n,m1}^+ d_{n,m1})\right)^2}. \quad (4.9)$$

4.2.2 Апробація теоретичних співвідношень

В межах даного експериментального дослідження розмірної залежності МРВ від товщини d_{m2} накривного магнітного шару величина δ досягає максимального значення за умови, що $d_{m1} \cong d_{m2} \ll d_n$, і в граничному випадку товщиною немагнітного прошарку можна знехтувати, тобто вважати його ультратонким ($d_n \rightarrow 0$). З урахуванням зазначеного формула (4.9) запишеться у вигляді [144]:

$$\delta_{\text{max}} = \frac{(\alpha_{m1} - 1)(\alpha_{m2} - 1)}{\left(\sqrt{\alpha_{m1}} + \sqrt{\alpha_{m2}}\right)^2}. \quad (4.10)$$

Щоб зменшити кількість параметрів задачі, потрібно з одного боку розв'язати рівняння:

$$\frac{(\alpha_{\text{eff}} - 1)^2}{4\alpha_{\text{eff}}} = \frac{(\alpha_{m1} - 1)(\alpha_{m2} - 1)}{\left(\sqrt{\alpha_{m1}} + \sqrt{\alpha_{m2}}\right)^2}. \quad (4.11)$$

відносно α_{eff} з урахування того, що в магнітних компонентах тришарової плівки мажоритарними (ефективними, відповідальними за ефект, концепція

„неефективності” Піппарда [145]) носіями заряду являються електрони напрям спіну яких збігається з напрямком намагніченості в магнітному шарі металу (4.11):

$$\alpha_{\text{eff}} = 1 + \frac{2\sqrt{(\alpha_{m1} - 1)(\alpha_{m2} - 1)}}{(\sqrt{\alpha_{m1}} + \sqrt{\alpha_{m2}})^2} \left\{ 1 + \sqrt{\alpha_{m1}\alpha_{m2}} + \sqrt{(\alpha_{m1} - 1)(\alpha_{m2} - 1)} \right\}, \quad (4.11)$$

з іншого боку розв’язати рівняння:

$$\delta_{\text{max}} = \frac{(\alpha_{\text{eff}} - 1)^2}{4\alpha_{\text{eff}}}, \quad (4.12)$$

відносно α_{eff} з урахуванням того, що $\alpha_{\text{eff}} > 1$:

$$\alpha_{\text{eff}} = 1 + 2\delta_{\text{max}} + 2\sqrt{\delta_{\text{max}}(\delta_{\text{max}} + 1)}. \quad (4.13)$$

Прирівнюючи між собою формули (4.11) та (4.13) та чисельно розв’язуючи отримане рівняння відносно параметра α_{m2} об’ємної асиметрії в розсіяні спін-поляризованих носіїв заряду в $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{80}$ магнітному шарі з урахуванням того, що $\delta_{\text{max}} = 0,015$ (див. рис.1) та $\alpha_{m1} = 3,082$ [146-148], для параметра α_{m2} отримаємо наступне значення: $\alpha_{m2} = 1,056$.

На рис. 4.7 наведена залежність величини ГМО від співвідношення товщин магнітних шарів, отриманої для свіжосконденсованих плівок $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Cu}/\text{Co}$ при кімнатній температурі.

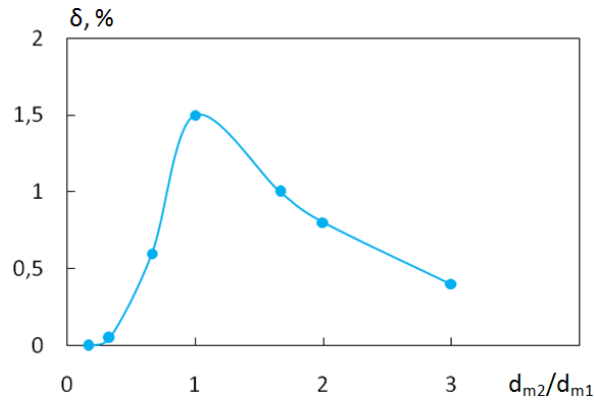


Рис. 4.7. Залежність магніторезистивного відношення $\delta = (\rho_{ap} - \rho_p) / \rho_p$ від товщини d_{m2} накривного магнітного шару нормованого на товщину $d_{m1} = \text{const}$ базового магнітного шару для свіжосконденсованих плівок $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}/\text{Cu}/\text{Co}$ ($d_{m1} \equiv d_{\text{Co}} = 30 \text{ нм} = \text{const}$, $d_n = d_{\text{Cu}} = 5 \text{ нм}$).

З наведеної залежності видно, що зі зростанням товщини d_{m2} накривного магнітного шару величина МРВ δ лінійно зростає зі збільшенням товщини d_{m2} досягаючи свого максимального значення (1,5%), коли товщини магнітних шарів сумірні за величиною ($d_{m2} \approx d_{m1}$). Подальше збільшення товщини накривного шару призводить до монотонного зменшення МРВ і при $d_{m2,m1} > 3$ величина δ набуває значень менше 0,1%.

Характер експериментально встановленої розмірної залежності МРВ, яке кількісно характеризує ефект ГМО, можна описати за допомогою наведеної нижче феноменологічної моделі, за допомогою якої і описуються причини такої поведінки величини δ .

4.2.3 Квазікласична модель

Дослідження електронного спіно-поляризованого транспорту в багат шарових магнітовпорядкованих структурах є предметом пильної уваги багатьох дослідників. Це обумовлене принциповою можливістю створення провідників з необхідними характеристиками (див. [129] і цитовану там літературу).

Серед різноманітних ефектів, які спостерігаються в магнітних багатошарових структурах, до найбільш важливого, з практичної точки зору, відноситься від'ємний («прямий» [149,150]) та позитивний (інверсний [137,141]) ефекти гігантського магнітопору (ГМО). Зміст зазначених ефектів полягає або у зменшенні («прямий»), або у збільшенні (інверсний) опору магнітовпорядкованого провідника, в якому реалізується антиферомагнітна конфігурація (*ap*-конфігурація), при його вміщенні у зовнішнє магнітне поле.

Мета даного дослідження полягає в тому, щоб з одного боку виявити умови за яких спостерігається від'ємний (позитивний) ефекти ГМО у магнітовпорядкованому сандвічі, з іншого боку їх амплітуда була б максимальною.

Розглянемо магнітний сандвіч, який складається з магнітних шарів металу різної товщини ($d_j \neq d_n, j \neq n = 1, 2$) розділених немагнітним ультратонким прошарком роль якого зводиться до формування антиферомагнітної конфігурації провідника. Будемо вважати, що однорідне електричне поле напруженості $E = E(0, E, 0)$ прикладене уздовж межі поділу шарів металу, вісь x паралельна нормалі до інтерфейсів зразка, а товщини шарів металу значно більші де Бройлевої довжини хвилі електронів, так що електронний транспорт в багатошаровому провіднику можна адекватно описати за допомогою квазікласичної функції розподілу [122, 140, 142, 143].

Провідність тришарової магнітовпорядкованої плівки можна розрахувати в межах модифікованої моделі Фукса-Зондгаймера [125, 126] і двострумової моделі Мотта [127, 128], записавши кінетичне рівняння Больцмана з відповідними граничними умовами для функції розподілу спин-поляризованих електронів.

У разі, коли в сандвічі реалізується *ap*-конфігурація, поздовжня провідність провідника дорівнює (4.14):

$$\sigma_{\text{ap}} = \sum_{s=\pm} \sum_{j \neq n=1}^2 \sigma_{\text{ap}j}^{(n-j)s} = \frac{1}{d} \sum_{s=\pm} \sum_{j \neq n}^2 d_j \sigma_{0j}^{(n-j)s} \Phi_{\text{ap}j}^{(n-j)s}, \quad (4.14)$$

де $d = d_1 + d_2$ – товщина сандвіча, σ_{0j}^s – об’ємна провідність j -го шару металу, $s = \pm (\uparrow \downarrow)$ – спінові індекси, які визначають знак проєкції спіну електрона на напрям вектора локальної намагніченості в магнітному шарі провідника.

Асимптотичні вирази для розмірних функцій $\Phi_{\text{ap}j}^s$ у припущенні, що закон дисперсії для носіїв заряду в кожному шарі зразка є квадратичним та ізотропним, а їх товщина $d_j \ll l_j^s$ дорівнюють довжині вільного пробігу електронів та мають вигляд (логарифмічним фактором $\ln l_j^s / d_j$, який визначає внесок у розмірні функції спін-поляризованих носіїв заряду, які рухаються під малими кутами до зовнішніх меж та меж поділу шарів металу, нехтуємо)[123]:

$$\Phi_{\text{ap}j}^s = \frac{(1+q_j^s) \left\{ (1+P_{jn}^s)(1-q_n^{-s}P_{nj}^{-s}) + q_n^{-s}Q_{jn}^sQ_{nj}^{-s} + (1+q_n^{-s})Q_{nj}^{-s}d_{n,j} \right\} l_j^s}{(1-q_j^sP_{jn}^s)(1-q_n^{-s}P_{nj}^{-s}) - q_j^sq_n^{-s}Q_{nj}^sQ_{nj}^{-s}} \frac{l_j^s}{d_j}. \quad (4.15)$$

Тут q_j^s - параметр дзеркальності Фукса [125], який має сенс ймовірності розсіяння електрона зі збереженням енергії та тангенційної до j -ї зовнішньої межі зразка компоненти квазіімпульсу; P_{jn}^s - ймовірність дзеркального відбиття носія заряду на межі поділу між j -м та n -м шарами металу без проходження у сусідній шар металу; Q_{nj}^s - визначає ймовірність проходження електрона з n -го шару в j -й шар без розсіяння, так що $P_{jn}^s + Q_{nj}^{-s} \leq 1$. Зауважимо, якщо в розмірних функціях знехтувати спіновим

індексом, то вони збігаються з відповідними розмірними функціями для немагнітного провідника [124].

Будемо вважати, що зовнішнє магнітне поле, яке необхідне для переведення сандвіча з $ap \rightarrow p$ конфігурацію (вектора намагніченості в магнітних шарах паралельні між собою) відносно слабке і його впливом на траєкторію руху носія заряду можна знехтувати. У цьому випадку провідність сандвіча з p – конфігурацією визначається формулою (4.16):

$$\sigma_p = \sum_{s=\pm} \sum_{j=1}^2 \sigma_{pj}^s = \frac{1}{d} \sum_{s=\pm} \sum_{j=1}^2 d_j \sigma_{0j}^s \Phi_{pj}^s, \quad (4.16)$$

де асимптотичні вирази для розмірних функцій Φ_{pj}^s будуть визначатися формулою (4.15) в якій потрібно зробити заміну $-s \rightarrow s$, тобто (4.17):

$$\Phi_{pj}^s = \Phi_{apj}^s \Big|_{\text{при } -s \rightarrow s}. \quad (4.17)$$

Кількісною характеристикою ефекту ГМО є магніторезистивне відношення (МРВ) яке визначається зміною провідності магнітного провідника при його перемагніченні, нормованої на провідність сандвіча, в якому реалізується ap - конфігурація (4.18):

$$\delta = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_{ap}} = \frac{\sigma_p}{\sigma_{ap}} - 1, \quad (4.18)$$

де σ_{ap} і σ_p - усереднені по товщині провідника питомі провідності (4.14) і (4.16) провідника відповідно.

Для дослідження залежності ефекту ГМО від товщини d_2 накривного шару металу, МРВ δ зручно записати у вигляді (вважається, що ефект

магнітної анізотропії [139, 144] нехтовно малий і ним можна знехтувати) (4.19):

$$\delta = \frac{\sum_{j \neq n=1}^2 (d_{j,n} \sigma_{0j,n}^-)^{j-1} \{ \Phi_{pj}^- + \alpha_{bj} \Phi_{pj}^+ \}}{\sum_{j \neq n=1}^2 (d_{j,n} \sigma_{0j,n}^-)^{j-1} \{ \Phi_{apj}^- + \alpha_{bj} \Phi_{apj}^+ \}} - 1, \quad (4.19)$$

де $d_{j,n} = d_j / d_n$, $\sigma_{0j,n}^- = \sigma_{0j}^- / \sigma_{0n}^-$, $\alpha_{bj} = \sigma_{0j}^+ / \sigma_{0j}^-$ - параметр об'ємної асиметрії.

Будемо вважати, що зовнішні межі сандвіча дифузним чином розсіюють спін-поляризовані носії заряду ($q_j^s = 0$):

$$\Phi_{apj}^s = \left\{ 1 + P_{jn}^s + Q_{nj}^{-s} d_{n,j} \right\} \frac{d_j}{l_j^s}, \quad \Phi_{pj}^s = \left\{ 1 + P_{jn}^s + Q_{nj}^s d_{n,j} \right\} \frac{d_j}{l_j^s}. \quad (4.20)$$

Підставляючи формули (4.20) у вираз (4.19), для МРВ δ отримаємо (4.21):

$$\delta = \frac{(P_{p21} - P_{ap21}) d_{m2,m1}^2 - (Q_p - Q_{ap}) d_{m2,m1} - P_{p21} - P_{ap21}}{P_{ap21} d_{m2,m1}^2 + Q_{ap} d_{m2,m1} + P_{ap12}}, \quad (4.21)$$

де $Q_{ap(p)} = (Q_{12}^+ + Q_{12}^- + Q_{21}^+ + Q_{21}^-)_{ap(p)}$, $P_{ap(p)12} = (2 + P_{12}^+ + P_{12}^-)_{ap(p)}$, а вираз для $P_{ap(p)21}$ можна отримати з останньої формули, в якій потрібно виконати заміни $1 \rightarrow 2$ і навпаки.

Досліджуючи на екстремум вираз (4.21), і виключно для простоти вважаючи, що межі поділу шарів металу дифузним чином розсіюють спін-поляризовані носії заряду ($P_{jn}^s = 0$), переконуємося, що у разі виконання

рівності (аналогічний результати отримаємо і у разі використання феноменологічного підходу до аналізу ефекту ГМО [18]) (4.22):

$$d_{2,1} \equiv \frac{d_2}{d_1} = 1 \quad (4.22)$$

ефект гігантського магнітоопору досягає амплітудного значення, яке дорівнює (4.23):

$$\delta(1) = \frac{Q_p - Q_{ap}}{4 + Q_{ap}}. \quad (4.23)$$

Для визначення знаку ефекту знайдемо другу похідну від функції (8), яка запишеться у вигляді (4.24):

$$\delta(1)'' = -\frac{(Q_p - Q_{ap})(1 + Q_{ap})}{4(1 + 0,5Q_{ap})^4}. \quad (4.24)$$

Звідси випливає, що у разі виконання нерівності $Q_{ap} < Q_p$ реалізується прямий (від'ємний) ефект ГМО, а у разі виконання протилежної нерівності $Q_{ap} > Q_p$ реалізується інверсний (позитивний) ефект гігантського магнітоопору.

4.3. Електропровідність та магніторезистивні властивостей плівкових сплавів на основі пермалою та міді

За останні роки зросла кількість робіт по вивченню властивостей обмінно-зв'язаних багат шарових структур $F_1/f/F_2$, де F_1 – шар феромагнетика, намагніченість якого можна легко змінювати під дією зовнішнього магнітного поля, F_2 – шар феромагнетика з фіксованим

напрямок намагніченості, f – слабомагнітний прошарок, який виступає ключовим елементом даної структури і відповідає за управління обміном між зовнішніми феромагнітними шарами. У якості прошарку зручно використовувати матеріали з температурою переходу в області кімнатної. Найбільш хорошим матеріалом для прошарків є розбавлені феромагнетики. Прикладом розбавлених феромагнетиків може бути сплав Ni-Cu, Ru-Mo (Ru – це феромагнітний сплав $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) та ін. Фактором зміни магнітного стану таких прошарків може виступати температура. Так при $T > T_{C\text{eff}}$ прошарок f перебуває у парамагнітному стані, а при $T < T_{C\text{eff}}$ – у феромагнітному, де $T_{C\text{eff}}$ – ефективна температура Кюрі слабомагнітного прошарку. Але вище згадані розбавлені феромагнетики мають ряд недоліків. Наприклад недоліком сплаву Ru-Mo є те, що положенням точки Кюрі важко контролювати, яка змінюється на 100 градусів при зміні концентрації всього лише на 2 ат.% Mo.

У цьому підрозділі наведені результати експериментальних досліджень дослідження структурно-фазового складу, електропровідності та магніторезистивних властивостей плівкових сплавів на основі пермалою та міді.

Розглянемо результати дослідження магніторезистивного ефекту в плівках сплаву FeNi(Cu) товщинами $d = 20 - 80$ нм і $c_{\text{FeNi}} = 50 - 90$ ат.%. Для всіх як свіжосконденсованих, так і відпалених за температури 700 К зразків фіксується анізотропний характер польових залежностей магнітоопору (позитивний поздовжній та негативний поперечний магнітоопір). На рис. 4.8 показано типові залежності поздовжнього та поперечного магнітоопору від індукції зовнішнього магнітного поля для плівок сплаву FeNi(Cu), $d = 40$ нм і $c_{\text{FeNi}} = 70$ ат.%. (температура вимірювання $T_B = 300$ К). Як видно з рисунка, ці залежності аналогічні відповідним залежностям для одношарових плівок феромагнітних металів та сплавів [8 – 10]. Спільним для всіх польових залежностей $(\Delta R/R_C)(B)$ із анізотропним характером є різка зміна MO в інтервалі полів $-3 - 3$ мТл і тенденція до насичення в більш сильних полях.

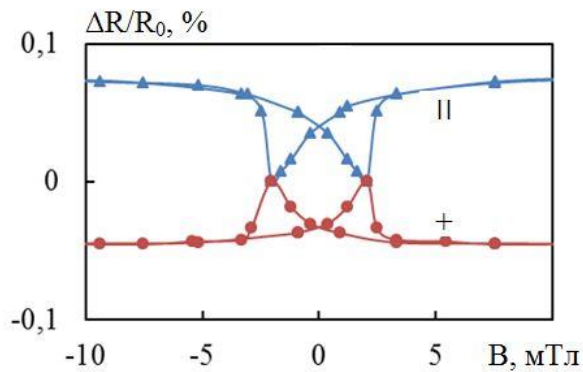


Рис. 4.8. Польові залежності поздовжнього (||) та поперечного (+) магнітоопору плівок сплаву FeNi(Cu) $d = 40$ нм при $c_{\text{FeNi}} = 80$ ат.%

Зауважимо, що амплітуда магніторезистивного ефекту для плівкових сплавів із концентрацією Cu менше 50 ат.% складає величину меншу за 0,02%. Це, на нашу думку, зумовлено зниженням спонтанної намагніченості плівкового сплаву зі збільшенням вмісту Cu. Зразки з концентрацією Cu менше 50 ат.% є магнітовпорядкованими за кімнатної температури, а магнітоопір у них відображає магнітний внесок у розсіювання електронів провідності і залежить від величини та орієнтації спонтанної намагніченості. Причиною анізотропного магнітоопору у феромагнетиках є взаємодія електронів провідності із зовнішніми електронами, спінові моменти яких спричиняють спонтанну намагніченість [140].

Варто зазначити, що величина поздовжнього та поперечного МО для відпалених зразків є концентраційно залежними в інтервалі концентрацій $C_{\text{Cu}} \leq 50$ ат.% (рис. 4.9). Як бачимо з рисунка, як поздовжній, так і поперечний магнітоопір лише збільшується при зменшенні вмісту міді. Такий хід залежностей зумовлений збільшенням спонтанної намагніченості плівкових сплавів при зменшенні вмісту Cu.

При зниженні температури вимірювання до 120 К суттєвих змін польових залежностей анізотропного магнітоопору не спостерігається. Фіксується лише зміщення піків на залежностях у напрямку більш сильних магнітних полів, що пов'язано зі зростанням коерцитивної сили плівок. На рис. 4.10 подані залежності $(\Delta R/R_0)_{\text{max}}(T)$ для поздовжнього і поперечного МО відпалених при 700 К плівок сплаву. Для всіх досліджуваних зразків

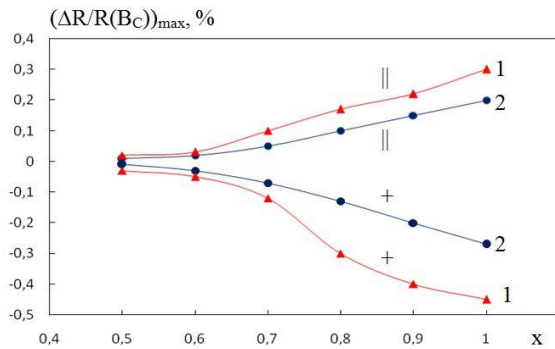


Рис. 4.9. Концентраційна залежність поздовжнього (||) та поперечного (+) магнітоопору для плівок FeNi(Cu) (1: $d = 70$ нм, 2: $d = 30$ нм)

спостерігається збільшення величини МО при зниженні температури в усьому температурному інтервалі. Слід зазначити, що величина МО відпалених плівок не перевищує 0,5% навіть при температурі 150 К, а при 600 К вона стає менше 0,02%.

Для більш глибокого аналізу причин зміни поздовжнього та поперечного магнітоопору проаналізуємо залежності питомого опору ρ та величини ΔR_{\max} від температури. Як бачимо з рис. 4.11, для всіх термостабілізованих зразків спостерігаються типові металічні температурні залежності питомого опору. Хід залежностей для зразків з $C_{\text{Cu}} \leq 30$ ат.% (криві 1, 2), зумовлений розсіюванням електронів на дефектах кристалічної будови, межах зерен та інтерфейсах (електрон-магنونна взаємодія та низько- і високотемпературна електрон-фононна взаємодія) [142]. При цьому питомий опір при збільшенні температури від 150 К до кімнатної збільшується в 1,15-1,75 разів, залежно від концентрації компонент. Величина магнітоопору при цьому зменшується в 2 – 2,5 рази. Більш суттєва зміна величини магнітоопору зумовлена зменшенням намагніченості насичення, як наслідок зменшення величини ΔR_{\max} зразків зі збільшенням температури. При цьому для зразків з незначним вмістом міді визначальною в температурній залежності МО є зміна опору. При більших концентраціях міді визначальною є зміна величини ΔR_{\max} .

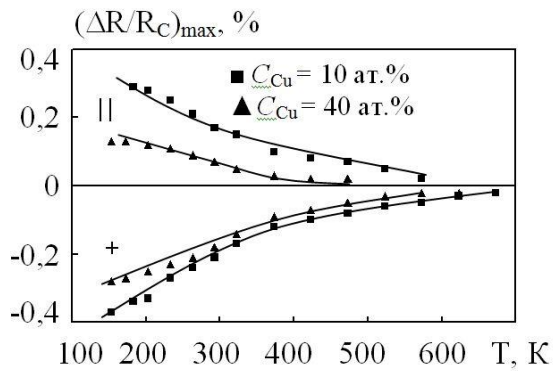


Рис. 4.10. Температурна залежність поздовжнього (||) та поперечного (+) магнітоопору для плівок FeNi(Cu) з різною концентрацією компонент ($d = 50$ нм)

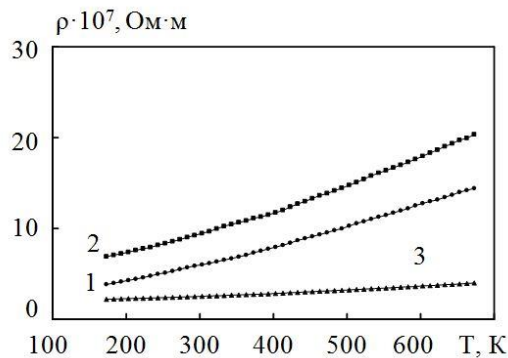


Рис. 4.11. Температурна залежність питомого опору для плівок FeNi(Cu) (1: $d = 30$ нм, $c_{FeNi} = 90$ ат.%; 2: $d = 25$ нм, $c_{FeNi} = 70$ ат.%; 3: $d = 30$ нм, $c_{FeNi} = 50$ ат.%)

Слід зазначити, що питомий опір свіжосконденсованих плівок суттєво залежить від товщини шарів та від концентрації компонент у магнітних шарах. Так, для плівок з $d = 20 - 30$ нм та $c_{FeNi} = 70-90$ ат.% величина питомого опору складає $(40 - 55) \cdot 10^{-7}$ Ом·м, а для плівок з $d_F = 40 - 70$ нм та $c_{FeNi} = 50-60$ ат.% – $(10 - 20) \cdot 10^{-7}$ Ом·м. Великий питомий опір невідпалених плівок порівняно з масивними зразками (для пермалою – $\rho_0 = 3,5 \cdot 10^{-7}$ Ом·м [163], міді – $\rho_0 = 1,7 \cdot 10^{-8}$ Ом·м.) пояснюється як утворення високоомних твердих розчинів FeNi(Cu), так і розмірними ефектами та значною дефектністю плівок (відносно велика концентрація вакансій і дефектів пакування).

Відпалювання зразків при температурі 700 К призводить до незворотнього зменшення питомого опору в 1,5 – 2 рази. Така поведінка питомого опору при відпалюванні зумовлена «заліковуванням» дефектів і збільшенням розмірів кристалітів.

Описані вище зміни питомого опору плівкових сплавів є причиною зміни величини магнітоопору зразків після їх термообробки. Як правило, величина магнітоопору плівок FeNi(Cu) після відпалювання зростає в 1,5 – 3 рази.

Відмітимо, що згідно з результатами досліджень фазового складу масивного сплаву Fe_{0,5}Ni_{0,5}, поданих у роботах [5, 6] при концентрації атомів Fe (c_{Fe}) близько 50 ат.% стабілізується фаза пермалою NiFe. Згідно з даними робіт [149, 150] фаза NiFe має ГЦК-гратку із параметром 0,359 – 0,361 нм. Дослідження фазового складу плівок методом дифракції електронів показало, що в усіх свіжосконденсованих та відпалених за температури 700 К плівках Fe_{0,5}Ni_{0,5} товщиною $d = 20-100$ нм, як і в масивних зразках відповідного складу, фіксується ГЦК-фаза NiFe із параметром решітки $a = 0,360-0,361$ нм (рис. 4.12а).

Фазовий склад свіжосконденсованих плівок FeNi(Cu) товщиною $d = 20-100$ нм та при $c_{FeNi} = 50-90$ ат.% відповідає ГЦК-фазі т.р. FeNi(Cu) з параметром решітки $a = 0,360-0,361$ нм. Після відпалювання плівок при температурі 700 К, внаслідок збільшення розміру кристалітів до 50 нм, ширина дифракційних кілець зменшується (рис. 4.12 б). При цьому зміни фазового складу та параметра решітки електроннографічно не фіксуються.

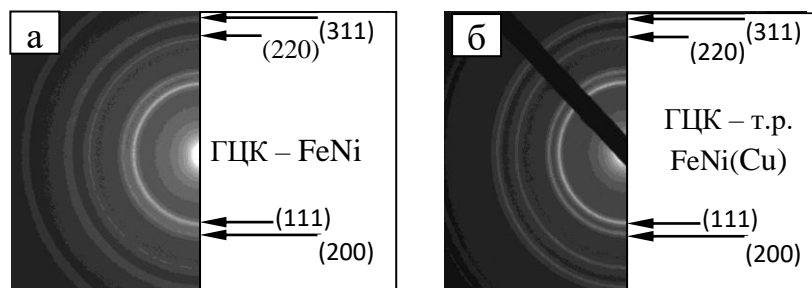


Рис. 4.12. Електроннограми від відпалених за температури 700 К плівкових сплавів Fe_{0,5}Ni_{0,5}, $d = 40$ нм (а) та FeNi(Cu), $d = 40$ нм та $c_{Cu}=20$ ат.%(б)

Висновки до розділу 4

1. Свіжосконденсовані плівкові системи $\text{Co}_x\text{Cr}_{1-x}/\text{Cu}/\text{Co}$ складаються із ГЦП-Co, ГЦП- т.р. Co(Cr) та ГЦК-Cu. Після відпалювання при температурі 700 К у плівках наявні фази α -Co, β -Co, ГЦК-Cu та α - т.р. Co(Cr).

2. Результати дослідження дифузійних процесів показали, що у системах (Co-Cr)/Cu/Co в значній мірі зберігається індивідуальність шарів як в невідпаленому стані, так і після відпалювання при $T_{\text{відп}} = 700$ К. Для відпалених плівок відбувається проникнення атомів Cr через прошарок Cu та подальша взаємодифузія атомів Co та Cr в базовому шарі.

3. Для свіжосконденсованих та відпалених за температур 400 та 550 К плівок (Co-Cr)/Cu/Co/П з c_{Co} у(Co-Cr) ≥ 70 ат.%, $d_{\text{F}} = 20 - 30$ нм, $d_{\text{N}} = 3 - 15$ нм спостерігається нетиповий характер поведінки польових залежностей магнітоопору обумовлений різними значення коефіцієнтів спінової асиметрії феромагнітних шарів α ($\alpha < 1$ для сплаву (Co-Cr) та $\alpha > 1$ для Co).

4. Ефект гігантського магнітоопору досягає максимальної величини у разі, коли товщини магнітних шарів металу є сумірними за величиною в силу відсутності ефекту шунтування. У випадку коли імовірність проходження спін-поляризованих носіїв заряду через інтерфейси магнітовпорядкованого сандвіча у якого реалізується *ap* - конфігурація менша за зазначену імовірність при перемагніченні тришарової плівки, то спостерігається від'ємний («прямий») ефект. У разі виконання протилежної нерівності реалізується інверсний (позитивний) ефект гігантського магнітоопору.

5. Для плівкових сплавів FeNi(Cu) товщинами $d = 20-80$ нм і $c_{\text{FeNi}} = 50-90\%$ у температурному інтервалі 120 - 400 К фіксується анізотропний характер магнітоопору з амплітудою поздовжнього та поперечного ефекту 0,02-0,5% залежно від товщини та концентрації компонент. Зниження температури вимірювання від кімнатної до 120 К призводить до збільшення величини магнітоопору в 1,2-2,2 рази залежно від концентрації компонент.

РОЗДІЛ 5

СТРУКТУРА І МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК ТА ПСЕВДО СПІН – ВЕНТИЛЬНИХ СИСТЕМ НА ЇХ ОСНОВІ

Магнітні властивості наночастинок визначаються багатьма факторами, включаючи хімічний склад, тип кристалічної решітки та дефектність, розмір і форму частинок, морфологію (для частинок зі складною структурою), взаємодію частинок з оточуючою їх матрицею та сусідніми частинками. Змінюючи розмір, форму, склад і структуру наночастинок, магнітні характеристики матеріалів на їх основі можна контролювати в певних межах. Однак контролювати всі ці фактори при синтезі приблизно однакових розмірів та хімічного складу наночастинок не завжди можливо, тому властивості одних і тих же наноматеріалів можуть бути дуже різними. У роботі [151] було зроблено огляд впливу різних параметрів НЧ на їх властивості та проведено класифікацію за властивостями залежно від сфери застосування. Крім того, у статті показано, що розмір наночастинок є одним із ключових параметрів, що впливає на їх властивості.

Залежно від магнітних властивостей і поведінки магнітних матеріалів у зовнішньому магнітному полі їх зазвичай поділяють на діамагнетики, парамагнетики та феромагнетики. Для діамагнітних матеріалів за відсутності магнітного поля магнітні диполі відсутні. Однак, коли застосовується поле, матеріал створює магнітний диполь, який орієнтований протилежно полю прикладеного поля; Таким чином, матеріал, що має сильний діамагнітний характер, відштовхується від магнітного поля. Для парамагнітних матеріалів існують магнітні диполі, але ці диполі вирівнюються лише тоді, коли застосовується зовнішнє магнітне поле. Феромагнітні матеріали мають сумарні магнітні дипольні моменти за відсутності зовнішнього магнітного поля. В антиферомагнітних та ферімагнітних матеріалах магнітні дипольні моменти атомного рівня подібні до феромагнітних дипольних моментів, однак існують сусідні дипольні моменти, які не паралельно орієнтовані і

ефективно нейтралізують або зменшують, відповідно, вплив сусідніх магнітних диполів на матеріал. У тому випадку, коли намагніченість МНЧ в інтервалі вимірювання / спостереження дорівнює нулю за відсутності зовнішнього поля, такі наночастинки називаються суперпарамагнітними. Феномен суперпарамагнетизму був відкритий давно [152], однак через відсутність точних методів вивчення структур такого розміру йому не приділили належної уваги. Особливо важливим є явище суперпарамагнетизму при МРТ (магніто – резонансна томографія) та точна доставка лікарських засобів. Такі частинки цікаві своїм великим відгуком у зовнішньому магнітному полі, при цьому не проявляючи магнітних властивостей за його відсутності. Таким чином, вони не притягуються один до одного, що дає можливість контролювати їх рух.

Цікавим фактом є те, що значення H_c має фізичне обмеження, яке не дозволяє розширити можливості використання магнітних нанокристалічних матеріалів. Явище має таку природу: феромагнетики у своєму масивному стані мають рівномірно намагнічені області - домени, які розділені так званими доменними стінками. Це необхідно для зменшення енергії зразка, тобто це просто енергетично вигідно. Коли ми зменшуємо розмір структурних складових, в якийсь момент їх розмір стає подібним до розміру домену. Таким чином, існування доменних стінок стає енергетично невигідним, і зразок переходить у так званий однодомений стан. Крім того, коерцитивна сила постійно збільшується із зменшенням розміру частинок. Але в якийсь момент починає спостерігатися протилежна ситуація. коерцитивна сила починає зменшуватися, і в якийсь момент повністю зникає. Ця точка, яку зазвичай називають D_{cr} . є переходом у суперпарамагнітний стан.

Однією із задач даної роботи було вивчення впливу температури на системи, що містять магнітні наночастинки, які спочатку перебувають у суперпарамагнітному стані, що є перевагою в деяких випадках, описаних вище. Однак наша мета - використовувати наночастинки в системах,

призначених для використання в якості датчиків магнітного поля, і досягти стану системи, в якій проявляється ефект гігантського магнітоопору (ГМО). Тому нам потрібно досягти збільшення розміру наночастинок до такого, щоб вони залишалися однодоменними з максимальним значенням коерцитивної сили, зберігаючи бажаний фазовий склад.

5.1 Формування шарів НЧ методом капання розчину на підкладку

Першим методом, яким було нанесено наночастинок був метод капання розчину з НЧ на вуглецеву плівку. З метою збільшення розмірів наночастинок, як вже описувалось вище, було проведено термообробку зразків до температури 900-1100К. Відпал зразків проводився поетапно. У якості контрольних точок були температури 300, 600, 800, 900 і у деяких випадках 1100К. Точки 800 і 900 К були вибрані тому, що для наночастинок феритів в цьому діапазоні лежить так звана точка фазового переходу другого роду, або температура Кюрі [153]. На рисунку 5.1 представлена структура та електронограми для зразків Fe_3O_4 отриманих методом капання.

Дослідження показують, що відпал призводить до бажаного нами збільшення розмірів частинок, що необхідно для переходу з суперпарамагнітного стану у однодоменний. Як видно з рисунків і розшифровки електронограм (таблиця 5.1), в діапазоні температур 300 – 600 К зберігається фазовий стан частинок з незначним їх збільшенням розмірів. Подальше збільшення температури відпалу до 800 К призводить до значного зменшення інтенсивності деяких ліній, що свідчить про початок фазового переходу. Подальше збільшення температури до 900 К призводить до розпаду основної фази Fe_3O_4 і появою декількох допоміжних фаз (Fe_2O_3 , Fe). Результат підтверджує наявні в літературі дані про точки фазових переходів таких структур.

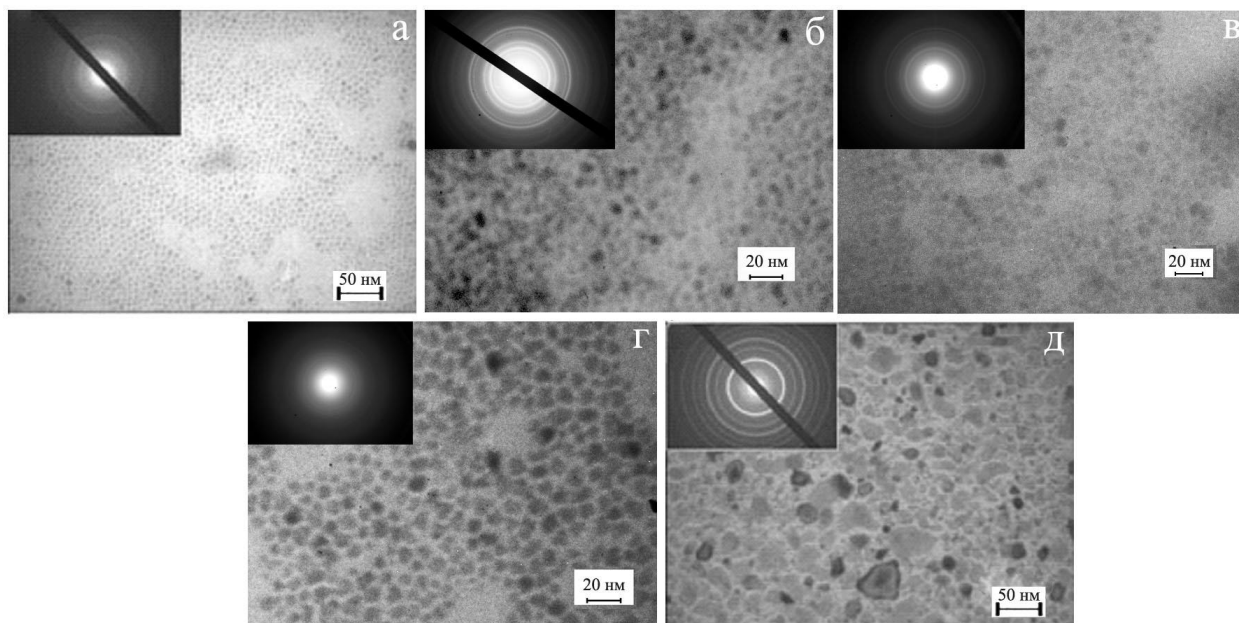


Рис. 5.1. Структура та електронограми зразків на основі наночастинок Fe_3O_4 отриманих методом капання без відпалу (а) та з відпалом до 600 (б), 800 (в), 900 (г) і 1100 К (д) відповідно

Аналогічно було проведено дослідження для НЧ NiFe_2O_4 (рис.5.2). Такі частинки показують схожий характер поведінки після відпалу. При температурі 600К розмір частинок лише починає збільшуватись і являються незначними. Фазовий склад залишається незмінним. Значні зміни відбуваються вже за температури 800К. Відпал вище цієї температури призводить до остаточного розпаду оксидів. Розмір частинок при цьому вже суттєво не змінюється.

Для того, щоб показати результативність відпалу, було побудовано гістограми розподілу частинок за розміром (рис.5.3). Як видно, середній розмір частинок збільшується приблизно у два рази. Проте, якщо ціль є зберегти то доцільно використовувати температури до 800 К.

Таблиця 5.1

Фазовий склад наночастинок Fe_3O_4 залежно від температури відпалу

300 K			600 K		
d (нм)	hkl	фаза	d (нм)	hkl	фаза
0,2948	220	Fe_3O_4	0,2959	220	Fe_3O_4
0,2528	311	Fe_3O_4	0,2534	311	Fe_3O_4
0,2105	400	Fe_3O_4	0,2101	400	Fe_3O_4
0,1625	511	Fe_3O_4	0,1625	511	Fe_3O_4
0,1486	440	Fe_3O_4	0,1485	440	Fe_3O_4
			0,1281	533	Fe_3O_4
800 K			900 K		
d (нм)	hkl	фаза	d (нм)	hkl	фаза
0,2528	311	Fe_3O_4	0,2703	104	Fe_2O_3
0,2097	400	Fe_3O_4	0,1996	110	Fe
0,1624	511	Fe_3O_4	0,1628	511	Fe_3O_4
0,1488	440	Fe_3O_4	0,1263	220	Fe_2O_3
			0,1156	211	Fe
1100 K					
d (нм)	hkl		фаза		
0,266	310		$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$		
0,249	311		$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$		
0,201	110		Fe		
0,142	200		Fe		
0,116	211		Fe		
0,101	220		Fe		
0,090	310		Fe		

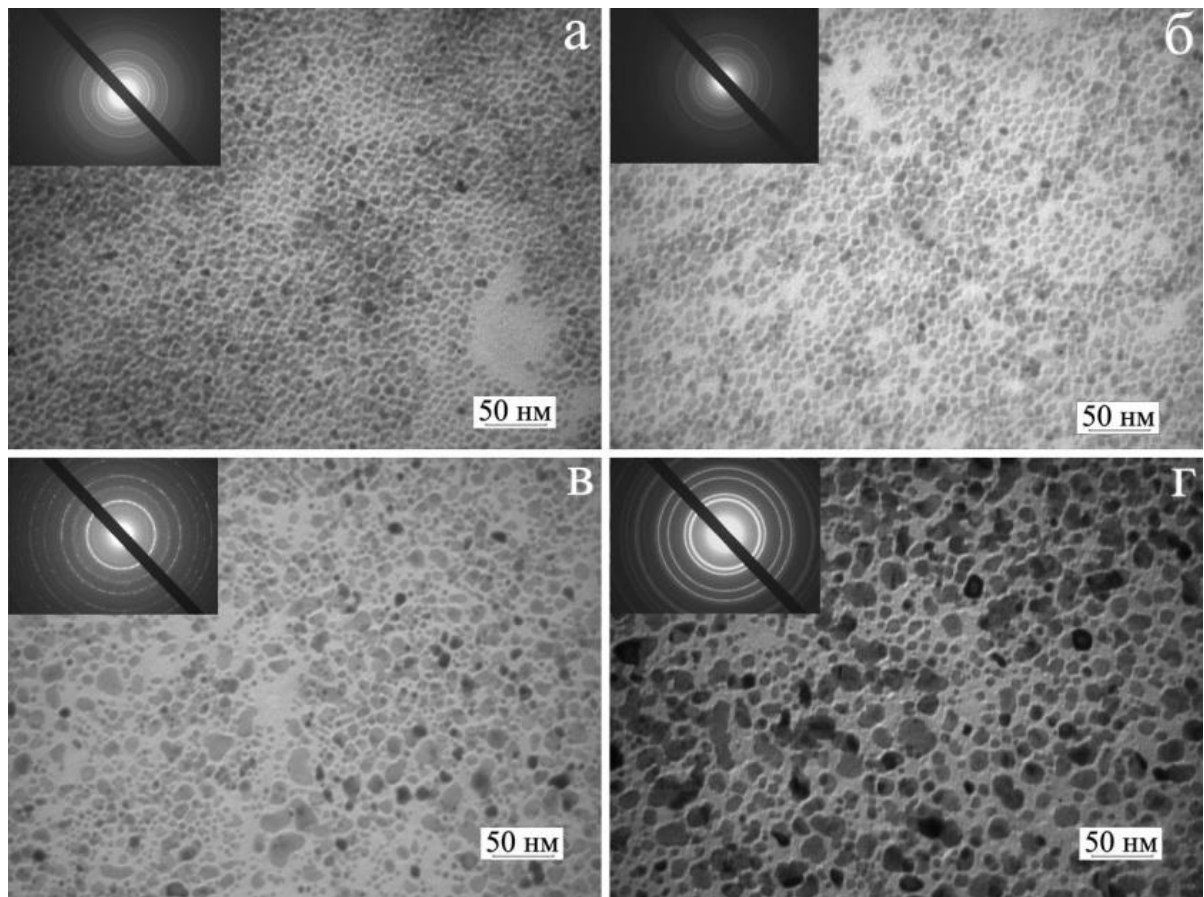


Рис. 5.2. Структура та електронограми зразків на основі наночастинок NiFe_2O_4 отриманих методом капання без відпалу (а) та з відпалом до 600 (б), 900 (в) і 1100 К (г) відповідно

Найбільші труднощі виникли при дослідженні наночастинок феритів Co , оскільки їх розмір був найменший (порядка 3 – 4 нм до відпалу). При кімнатній температурі та при відпалі до 600 К наночастинок поводять себе як і інші НЧ феритів, зберігаючи свій структурно – фазовий стан і лише в незначній мірі збільшуючись у розмірах (рис.5.4). Проте вже за температури 800 К з'являлось велике гало, яке не давало провести ідентифікацію фаз. Повторні дослідження з аналогічною концентрацією, а також з іншими концентраціями (1:1, 1:2, 1:4, 1:6 від вихідної) не дали результату, а на дифракційних картинах залишалось гало.

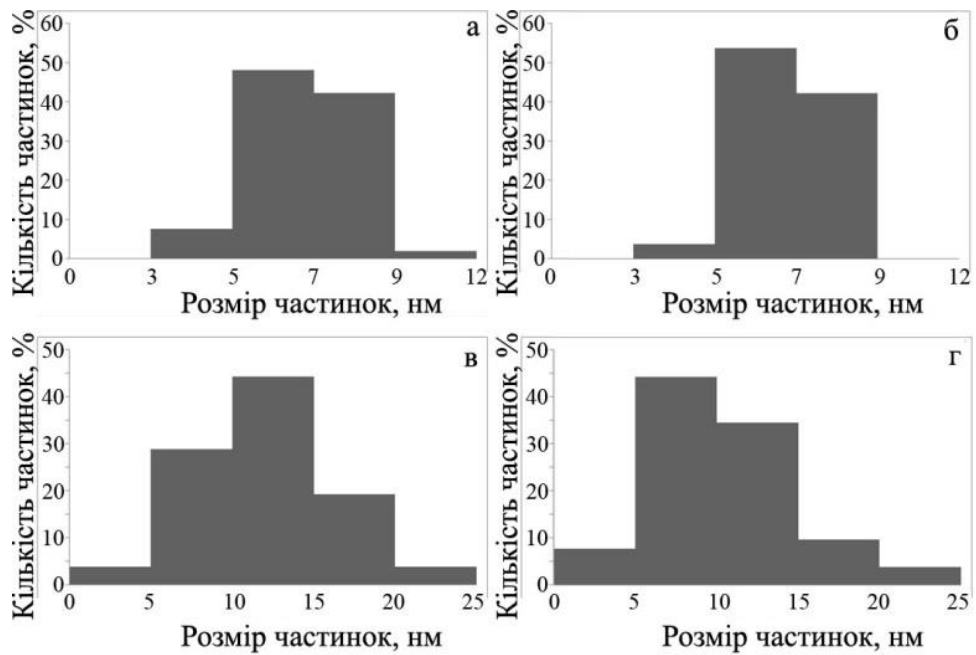


Рис.5.3. Гістограми розподілу наночастинок NiFe_2O_4 за розміром при температурі відпалу 300 (а), 600 (б), 900 (в) і 1100 К (г)

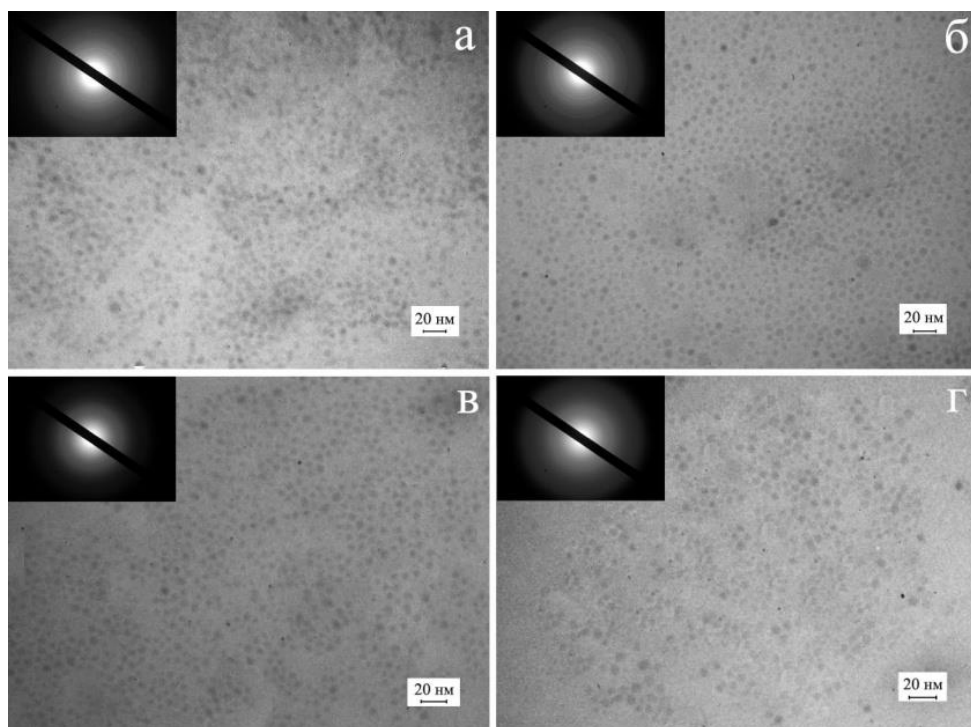


Рис. 5.4. Структура та електронограми зразків на основі наночастинок CoFe_2O_4 отриманих методом капання без відпалу (а) та з відпалом до 600 (б), 800 (в) і 900 К (г) відповідно

Таблиця 5.2

Фазовий склад наночастинок NiFe_2O_4 залежно від температури відпалу

300 K			600 K		
d (нм)	hkl	фаза	d (нм)	hkl	фаза
0,4835	111	NiFe_2O_4	0,4831	111	NiFe_2O_4
0,2944	220	NiFe_2O_4	0,2942	220	NiFe_2O_4
0,2494	311	NiFe_2O_4	0,2492	311	NiFe_2O_4
0,2081	400	NiFe_2O_4	0,2081	400	NiFe_2O_4
0,1715	422	NiFe_2O_4	0,1713	422	NiFe_2O_4
0,160	511	NiFe_2O_4	0,160	511	NiFe_2O_4
0,1471	440	NiFe_2O_4	0,1472	440	NiFe_2O_4
800 K			900 K		
d (нм)	hkl	фаза	d (нм)	hkl	фаза
0,4833	111	NiFe_2O_4	0,2943	220	NiFe_2O_4
0,2943	220	NiFe_2O_4	0,2492	311	NiFe_2O_4
0,2492	311	NiFe_2O_4	0,2081	400	NiFe_2O_4
0,2081	400	NiFe_2O_4	0,183	421	Слід γ - Fe_2O_3
0,1714	422	NiFe_2O_4	0,178	200	Ni, FeNi_3
0,1601	511	NiFe_2O_4	0,101	220	Fe
0,1472	440	NiFe_2O_4	0,090	310	Fe
1100 K					
d (нм)	hkl	фаза	d (нм)	hkl	фаза
0,238	111	Слід NiO	0,121	202,222, 318	Слід NiO
0,208	200, 400	Слід NiO, γ - Fe_2O_3	0,116	211,024	Fe
0,201	110,111, 111	Fe, Ni, FeNi_3	0,107	311	Ni, FeNi_3
0,183	421	Слід γ - Fe_2O_3	0,101	220	Fe
0,178	200	Ni, FeNi_3	0,090	310	Fe
0,142	200	Fe	0,082	222	Fe
0,125	220,220, 311	Ni, FeNi_3 , NiO	0,076	321	Fe

Таблиця 5.3

Фазовий склад наночастинок CoFe_2O_4 залежно від температури відпалу

300 K			600 K		
d (нм)	hkl	фаза	d (нм)	hkl	фаза
0,2531	311	CoFe_2O_4	0,2532	311	CoFe_2O_4
0,2081	400	CoFe_2O_4	0,2081	400	CoFe_2O_4
0,1613	511	CoFe_2O_4	0,1614	511	CoFe_2O_4
0,1474	440	CoFe_2O_4	0,1473	440	CoFe_2O_4
800 K			900 K		
d (нм)	hkl	фаза	d (нм)	hkl	фаза
гало			гало		

5.2 Формування шарів НЧ методом Ленгмюра-Блоджет

Хоча метод капання розчину з НЧ на підкладку і показав свою ефективність, не дивлячи на свою простоту, найбільш якісні суцільні шари отримують із використанням спеціального обладнання, що дозволяє контролювати процес формування наноструктурованих шарів із подальшим їх переносом на підкладку [154]. Одним із таких методів є технологія Ленгмюра-Блоджет. Важливу роль при отриманні наноструктурованих шарів із заданною морфологією та розподілом НЧ вважають однаковість розмірів НЧ, наявність та тип поверхнево – активної речовини (ПАР), рівень кислотності та температури води, площа активної поверхні ванни Ленгмюра-Блоджет [155-157].

На початку, на поверхні води утворюються кластери НЧ із майже ідеальним характером сферичного пакування. Цей стан являється найбільш енергетично вигідним, а сили поверхневого натягу не дозволяють покинути горизонтальну площину поверхні води. На подальших етапах (див. розділ 2.1.2), відбувається формування суцільного шару із НЧ (рис. 5.5). У якості методу дослідження використовувався метод растрової мікроскопії, оскільки він являється ідеальним для дослідження такого типу матеріалів і позбавлений недоліків просвічуючої і атомно силової мікроскопії.

Як видно з рисунка 5.5, шари отримані цим методом є більш однорідними, а також повністю заповнюють поверхню, на відміну від методу капання. Відпал таких структур призводить до аналогічного з методом капання результату. Структури перестають бути суцільними, а розмір НЧ збільшуються. Ці два фактора показують, що крім укрупнення НЧ, відбувається їх коагуляція з сусідніми частинками.

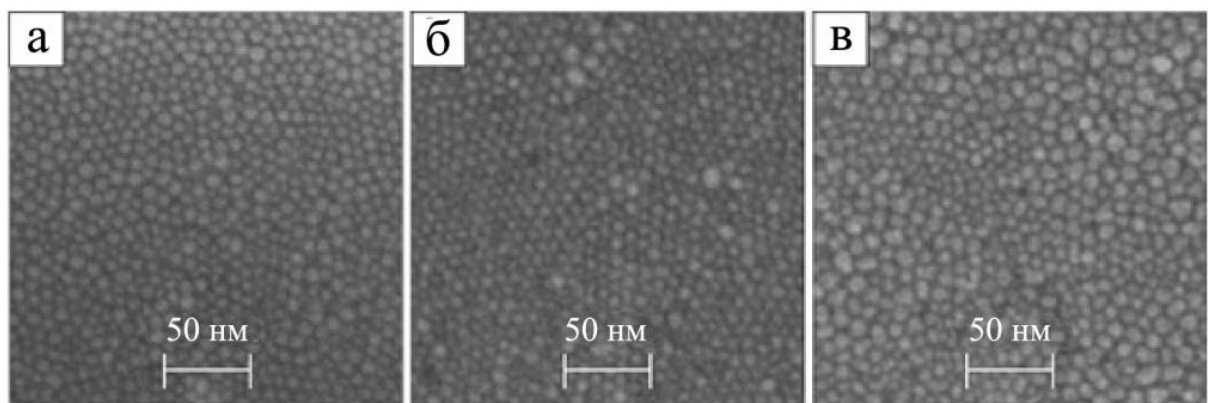


Рис. 5.5. СЕМ-зображення впорядкованих масивів наночастинок Fe₃O₄ (а), CoFe₂O₄ (б) та NiFe₂O₄ (в), що утворюються на поверхні поділу вода / повітря методом Ленгмюра - Блоджета і наносяться на підкладку SiO₂ (500 нм) / Si

Наведені результати демонструють можливість осадження впорядкованих моно- та мультишарів наночастинок із застосуванням модифікованої техніки Ленгмюра - Блоджет на підкладки великої площі.

5.3 Формування шарів НЧ методом спіну - коатингу

Колоїдні наночастинки можуть рівномірно осідати на плоских або шорстких та нерівних поверхнях підкладки, використовуючи стандартну центрифугу (спін - коатинг) та звичайні розчинники. Цей метод підходить для

нанесення різних типів наночастинок на різні основи, включаючи скло, кремній, алюмінієву фольгу, мідну фольгу, полімерну плівку, пластик та папір тощо. Товщину плівок можна регулювати кількістю колоїдного розчину наночастинок, що використовується в розчині. Метод пропонує швидку та просту процедуру порівняно з іншими відомими на сьогоднішній день методами осадження наночастинок.

Дослідження розподілу НЧ на підкладках показало можливість утворення різних наноструктур від малих нанокластерів до безперервних мереж. Рисунок 5.6 ілюструє АСМ - зображення, отримані методом спінового покриття наноструктур.

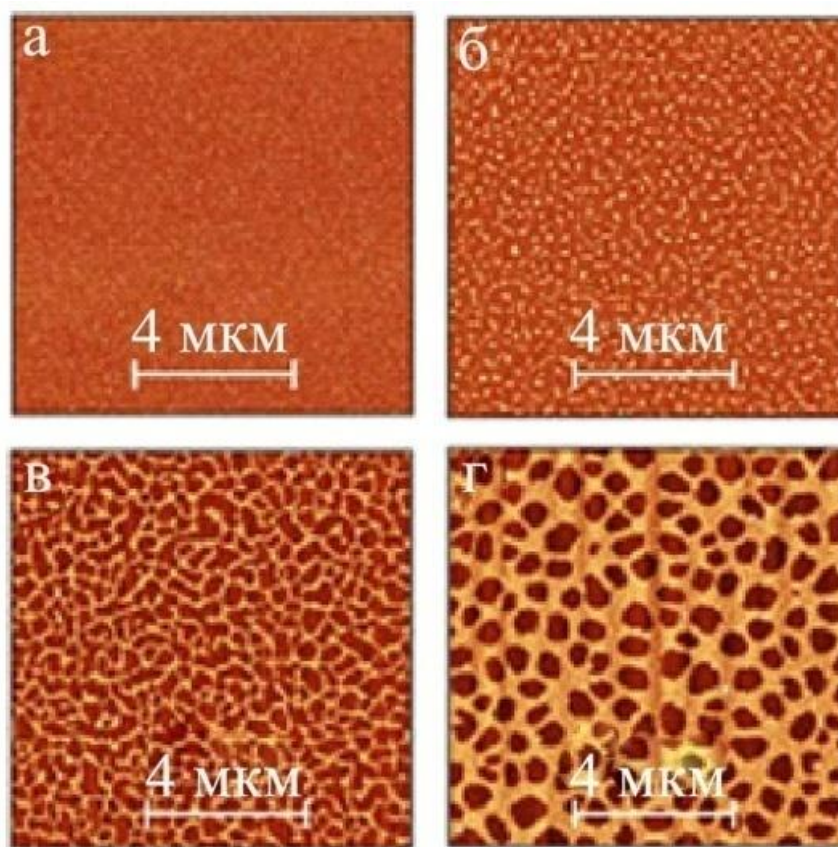


Рис. 5.6. АСМ – зображення отриманих методом спін – коатингу шарів наночастинок CoFe_2O_4 з використанням різних параметрів: 1 мкг / мл, 50 об / с (а); 25 мкг / мл, 50 об / с (б); 50 мкг / мл, 25 об / с (в); 75 мкг / мл, 10 об / с (г).

При високих швидкостях обертання спостерігаються наноструктуровані шари переважно кластерного характеру. Збільшення концентрації наночастинок у розчині хлороформу призводить до утворення мереж, рівномірно розподілених по поверхні підкладки навіть при високих швидкостях обертання. У наших дослідженнях утворення кластерів з НЧ спостерігалось при концентраціях менше 10, 25, 50, 75 мкг / мл при швидкості обертання відповідно 10, 25, 50, 75 об / с. Більше того, при постійній швидкості обертання та при використанні розчинів з високою концентрацією розмір кластера збільшується із зменшенням відстані між ними.

5.4 Порівняльна оцінка шарів, отриманих різними методами

Дослідження дозволяють говорити про можливість використання методу для певних технологічних завдань і за певних умов. У таблиці 1 наведено порівняльні характеристики для різних технік отримання одно- та багатошарових наночастинок.

Таблиця 5.4

Порівняння параметрів шарів наночастинок, отриманих різними методиками

Метод / Параметр	Капання	Ленгмюр - Блоджет	Спін - коатинг
Заповненість поверхні, %	80-85	99	50-80
Швидкість отримання	Швидко	Повільно	Середнє
Необхідність використання вакууму	ні	ні	ні
Складність реалізації	Простий	Складний	Порівняно простий
Можливість використання масивних підкладок	Не обмежено	Обмежено площею використовуваного обладнання	Можливе використання промислових центрифуг
Тип сформованих структур	Впорядковані моношари та невпорядковані мультишари	Впорядковані моно- та мультишари	Кластери та ланцюгові структури
Використання в гнучкій електроніці	Не обмежено	Можливо лише для гідрофільних	Не обмежено

	підкладок	
Максимальне значення магнітоопору впорядкованих одношарових масивів наночастинок у провідній матриці Ag за даними роботи [8]	Fe_3O_4 – 6% NiFe_2O_4 – 10% CoFe_2O_4 – 12%	Метод не застосовувався

Окремо ми виділяємо метод спін - коатингу. Завдяки своїй відносній простоті, залежно від використовуваних параметрів (концентрація НЧ та швидкість обертання), можна отримати структури абсолютно різних типів з різним розподілом на підкладці. Однак нам не вдалося отримати однорідний шар наночастинок, оскільки навіть за низьких концентрацій НП у розчині спостерігалось утворення скупчень різного розміру (кластерів).

5.5 Структура та магнітооптичні властивості псевдо спін – вентиляльної структури Co / Cu / NiFe₂O₄ / П

Тришарові плівкові структури, які складаються з двох магнітних шарів розділених тонким шаром немагнітного провідного матеріалу являються класичними при вивченні ефекту ГМО. Тому нами була зроблена спроба використати у якості одного з магнітних шарів шару з наночастинками. Для цього було вибрано наночастинки NiFe₂O₄.

На рисунку 5.7а наведено результат дослідження моношару наночастинок NiFe₂O₄, отриманих методом капання на вуглецеву плівку. Цей метод дозволяє отримати досить однорідний моношар наночастинок з мінімальною кількістю дефектів. Отримані результати дають змогу сказати про високу ефективність методики, що використовується для отримання моношару наночастинок.

Перш ніж впроваджувати наночастинки в спін – вентиляну структуру, важливо добре зрозуміти структуру та властивості окремих шарів. Саме з цією метою вивчали шари Co залежно від їх товщини. На рисунку 5.7b

показана мікроструктура шарів кобальту товщиною 15 нм. При використанні меншої товщини кобальт матиме "острівцеву" структуру. Як відомо, для спін - вентильних структур важливо мати чіткі межі між шарами. Відповідно до цього, товщини шару Со доводилося збільшувати, щоб утворити суцільну структуру. Як немагнітний шар було вирішено використовувати Си, широко застосовуваний у спін – вентильних структурах. Для порівняння було обрано дві товщини 10 і 20 нм (рис. 5.7в, 5.7г).

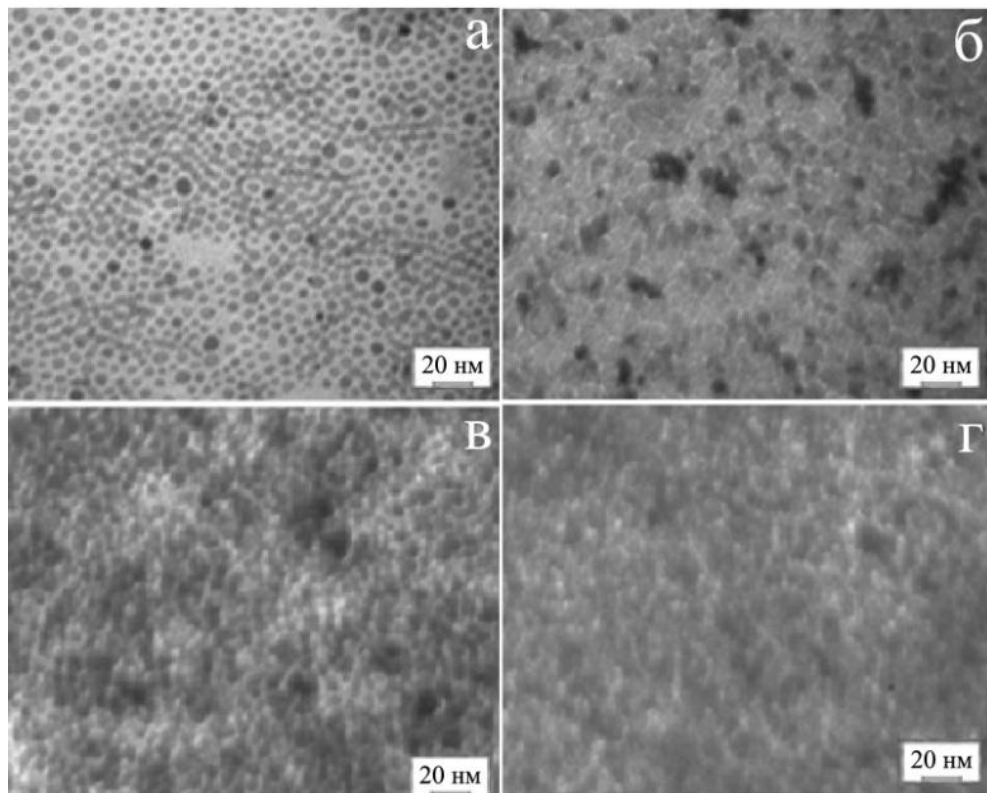


Рис. 5.7. Структура зразків $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{П}$ (а), $\text{Co}(15)/\text{П}$ (б), $\text{Au}(3)/\text{Co}(20)/\text{Cu}(10)/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{П}$ (в) та $\text{Au}(3)/\text{Co}(20)/\text{Cu}(20)/\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{S}$ (г)

Як захисний шар використовували Au товщиною близько 3 нм. Цей шар є суто технологічним і не вносить змін у магнітні характеристики структури, що досліджується. Крім того, для одно-, дво- та тришарових систем вимірювали їх магнітні параметри за допомогою магнітооптичного

ефекту Керра (рис. 5.8). Як видно, товщина різних шарів суттєво впливала на величину коерцитивної сили.

Значення коерцитивності для досліджуваних зразків наступні: (1а) 4,3 мТл, (2а) 16,8, (1б) 10, (2б) 12,5, (3б) 22, (1в) 6,2, (2в) 10, (3в) 26. Зміна товщини немагнітного шару вносить значні зміни в значення коерцитивної сили. Однак результати вимірювання магнітоопору показують, що наша багатошарова система має дуже низькі параметри магнітоопору.

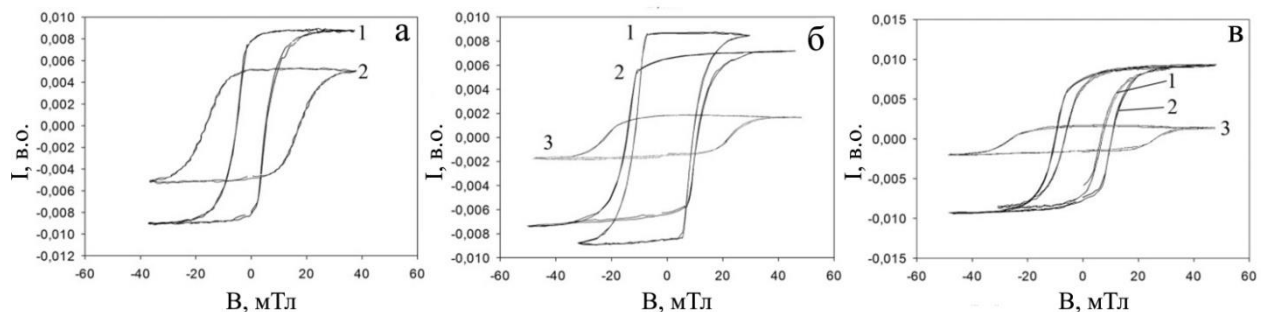


Рис. 5.8. Магнітооптичні залежності для зразків Co(5)/П (1а), Co(20)/П (2а), Co(20)/Cu/20/П (1б), Co(20)/Cu(10)/П (2б), Co(5)/Cu(20)/П (3б), Au(3)/Co(20)/Cu(20)/NiFe₂O₄/П (1в), Au(3)/Co(20)/Cu(10)/NiFe₂O₄/П (2в) та Au(3)/Co(5)/Cu(20)/NiFe₂O₄/П (3в)

Швидше за все це пов'язано з тим, що наночастинки перемішуються із шаром міді, таким чином шари втрачають свою індивідуальність. Мідь у цьому випадку майже повністю виключає основні переваги наночастинок. Це показує, що для зменшення ефектів конденсаційно – стимульованої дифузії, шар наночастинок повинен бути попередньо відпалений. Хоча це рішення має і недолік, оскільки, наночастинки почнуть збиратися в конгломерати, змінюючи свої магнітні властивості.

Висновки до розділу 5

1. Найбільш ефективною методикою отримання однорідних шарів є Ленгмюра-Блоджетта. Однак методика є найскладнішою у використанні, низькопродуктивною та неможливою для виробництва у промислових масштабах. У той же час техніка простого капання розчину наночастинок на поверхню підкладки є найпростішою та найефективнішою, що дозволяє отримувати впорядковані поодинокі та невпорядковані багат шарові НП з правильним вибором їх концентрації в розчині. Недоліком є неповне заповнення поверхні.

2. Максимальне значення магнітоопору впорядкованих одношарових масивів наночастинок у провідній матриці Ag: Fe_3O_4 – 6%, NiFe_2O_4 – 10%, CoFe_2O_4 – 12%.

3. Результати вимірювання магнітоопору для структури $\text{Au}(3)/\text{Co}(20)/\text{Cu}(20)/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ показують, що величина магніторезистивного відношення складає 0,1-0.2%.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі проведено комплексне дослідження структурно-фазового стану, магнітних і магніторезистивних властивостей несиметричних плівкових систем, феромагнітних наночастинок та шаруватих структур на їх основі. Це дало змогу сформулювати наступні узагальнюючі висновки:

1. Підвищення концентрації немагнітного компонента призводить до зменшення вимірюваних магнітних характеристик, таких як: коерцитивна сила, намагніченість насичення та залишкова намагніченість. Крім того, навіть при однаковій товщині магнітного шару, магнітні характеристики мають менші значення, ніж у одношарових плівок, що пояснюється утворенням твердих розчинів вже в процесі конденсації плівки.

2. У багатошарових $[\text{Fe}(3)/\text{Pt}(3)]_n/\text{П}$ з кількістю повторюваних елементів від 2 до 8 спостерігається збільшення основних магнітних параметрів порівняно з двошаровими плівками однакової ефективної товщини. Форма і характер петлі гістерезису, а також низька коерцитивність показують можливість використання таких матеріалів у пристроях, таких як магнітні реле, де на відміну від датчиків різке реагування важливіше, ніж точність вимірювання.

3. Свіжосконденсовані плівкові системи $(\text{Co-Cr})/\text{Cu}/\text{Co}$ складаються із ГЦП-Co, ГЦП- т.р. $\text{Co}(\text{Cr})$ та ГЦК-Cu. Після відпалювання при температурі 700 К у плівках наявні фази α -Co, β -Co, ГЦК-Cu та α - т.р. $\text{Co}(\text{Cr})$. Результати дослідження дифузійних процесів показали, що у системах $(\text{Co-Cr})/\text{Cu}/\text{Co}$ в значній мірі зберігається індивідуальність шарів як в невідпаленому стані, так і після відпалювання при $T_{\text{відп}} = 700$ К. У відпалених плівках відбувається проникнення атомів Cr через прошарок Cu та подальша взаємодифузія атомів Co та Cr в базовому шарі.

4. Для свіжосконденсованих та відпалених за температур 400 та 550 К плівок $(\text{Co-Cr})/\text{Cu}/\text{Co}/\text{П}$ з c_{Co} у сплаві $(\text{Co-Cr}) \geq 70$ ат.%, $d_F = 20 - 30$ нм, $d_N = 3 - 15$ нм спостерігається нетиповий характер поведінки польових залежностей

магнітоопору обумовлений різними значення коефіцієнтів спінової асиметрії ферромагнітних шарів α ($\alpha < 1$ для сплаву (Co-Cr) та $\alpha > 1$ для Co).

5. У областях малих ($d_{m2} \ll d_{m1}$) та великих ($d_{m2} \gg d_{m1}$) значень товщини d_{m2} накривного магнітного шару у порівнянні з товщиною d_{m1} базового магнітного шару сандвіча, амплітуда залежності МО має низькі значення в силу наявності ефекту шунтування. У разі виконання рівності $d_{m1} \cong d_{m2}$ ефект шунтування відсутній, і МРВ δ_{\max} набуває максимального значення. Знання амплітудного значення МРВ δ_{\max} і параметра об'ємної асиметрії в базовому магнітному шарі дозволяє розрахувати параметр об'ємної асиметрії в накривному магнітному шарі сандвіча.

6. Ефект гігантського магнітоопору досягає максимальної величини у разі, коли товщини магнітних шарів металу є сумірними за величиною в силу відсутності ефекту шунтування. У випадку коли імовірність проходження спін-поляризованих носіїв заряду через інтерфейси магнітовпорядкованого сандвіча у якого реалізується *ap* - конфігурація менша за зазначену імовірність при перемагніченні тришарової плівки, то спостерігається від'ємний («прямий») ефект. У разі виконання протилежної нерівності реалізується інверсний (позитивний) ефект гігантського магнітоопору. У разі виконання нерівності $Q_{ap} < Q_p$ реалізується прямий (від'ємний) ефект ГМО, а у разі виконання протилежної нерівності $Q_{ap} > Q_p$ реалізується інверсний (позитивний) ефект гігантського магнітоопору.

7. Для пліткових сплавів FeNi(Cu) товщинами $d = 20 - 80$ нм і $c_{\text{FeNi}} = 50 - 90$ ат% у температурному інтервалі 120 - 400 К фіксується анізотропний характер магнітоопору з амплітудою поздовжнього та поперечного ефекту 0,02-0,5% залежно від товщини та концентрації компонент. Зниження температури вимірювання від кімнатної до 120 К призводить до збільшення величини магнітоопору в 1,2 - 2,2 рази залежно від концентрації компонент. Фазовий склад свіжосконденсованих і термостабілізованих при температурі 700 К пліткових сплавів на основі FeNi та Cu відповідає ГЦК - фазі т.р. FeNi(Cu) з параметром решітки $a = 0,360-0,361$ нм.

8. Найбільш ефективною методикою отримання однорідних шарів є Ленгмюра-Блоджетта. Однак методика є найскладнішою у використанні, низькопродуктивною та неможливою для виробництва у промислових масштабах. У той же час техніка простого капання розчину наночастинок на поверхню підкладки є найпростішою та найефективнішою, що дозволяє отримувати впорядковані поодинокі та невпорядковані багат шарові НП з правильним вибором їх концентрації в розчині. Результати вимірювання магнітоопору для структури $\text{Au}(3)/\text{Co}(20)/\text{Cu}(20)/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ показують, що величина магніторезистивного відношення склалає 0,1 - 0.2%.

Автор виражає щире подяку науковому керівнику, доктору фізико-математичних наук, професору Шкурдоді Юрію Олексійовичу за постійну допомогу і підтримку на всіх етапах підготовки дисертаційної роботи.

Дякую своєму першому науковому керівнику, д.ф.-м. н., проф. Проценку Сергію Івановичу та к.ф.-м.н., доц. Чешко Ірині Володимирівні за величезний вклад на перших етапах роботи над дисертацією та формування тематики роботи.

За допомогу в проведенні та обговоренні експериментальних досліджень хочу виразити подяку провідному фахівцю Степаненку Андрію Олександровичу та к.ф.-м.н., м.н.с Логвинову Андрію Миколайовичу.

Дякую всім співавторам моїх наукових робіт, особливо Костюку Дмитру Миколайовичу та Федченко Олені Вікторівні, за проведення значної частини експериментальних досліджень.

Щиро дякую доктору філософії Шумаковій Марині Олегівні за допомогу в обробці графічного матеріалу в процесі підготовки статей та оформленні дисертаційної роботи.

Звісно хочу подякувати завідувача кафедри електроніки, загальної та прикладної фізики проф. Проценка І. Ю. та весь викладацький склад, які за роки навчання передали свої знання та досвід, що в значній мірі допомогло сформуватися як спеціаліст у галузі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Mosca D.H., Petroff F., Fert A., Schroeder P.A., Pratt W.P., Loloee R. Oscillatory interlayer coupling and giant magnetoresistance in Co/Cu multilayers *J. Magn. Magn. Mater.* 1991. V.94, №1-2. P. L1-L5.
2. Parkin S.S.P., Bhadra R., Roche K.P. Oscillatory magnetic exchange coupling through thin copper layers *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. P. 2152-2155.
3. Rodmacq B., Palumbo G., Gerard, P. Magnetoresistive properties and thermal stability of Ni-Fe/Ag multilayers *J. Magn. Magn. Mater.* 1993. V. 118. P. L11-L16.
4. Baibich M.N., Broto J.M., Fert A. et al. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 61, № 21. P.2472 - 2475.
5. Shinjo T., Yamamoto H. Large Magnetoresistance of Field-Induced Giant Ferrimagnetic Multilayers *J. Phys. Soc. Jpn* 1990. V. 59. P. 3061-3064.
6. Sato H., Aoki Y., Kobayashi Y., Yamamoto H., Shinjo T. Giant magnetic field effect on thermal conductivity of magnetic multilayers, Cu/Co/Cu/NiFe *J. Phys. Soc. Jpn.* 1993. V.62. P.431-434.
7. Dieny B., Speriosu V.S., Metin S., Parkin S.S.P., Gurney B.A., Baumgart P., Wilhoit D.R. Magnetotransport properties of magnetically soft spin-valve structures *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69. P. 4774-4779.
8. Dieny B., Speriosu V.S., Gurney B.A., Parkin S.S.P., Wilhoit D.R., Roche K.P., Metin S., Peterson D.T., Nadimi S. Spin-valve effect in soft ferromagnetic sandwiches *J. Magn. Magn. Mater.* 1991. V. 93. P.101–104.
9. Dieny B., Speriosu V.S., Parkin S.S.P., Gurney B.A., Wilhoit D.R., Mauri D. Giant magnetoresistance in soft ferromagnetic multilayers *Phys. Rev. B Condens. Matter* 1991. V. 43. P.1297–1300.
10. Dieny B., Speriosu V.S., Metin S. Thermal variation of the magnetoresistance of soft spinvalve multilayers *Europhys. Lett.* 1991. V.15. P.227-232.

11. Pratt W. P., Lee S. F., Slaughter J.M. et al. Perpendicular giant magnetoresistances of Ag/Co multilayers *Phys. Rev. Lett.* 1991.V.66, №23. P.3060-3063.
12. Pratt W. P., Lee S. F., Yang Q. et al. Giant magnetoresistance with current perpendicular to the layer planes of Ag/Co and AgSn/Co multilayers *J. Appl. Phys.* 1993. V. 73, № 10. P. 5326-5331.
13. Fert A., Campbell I.A. Electrical resistivity of ferromagnetic nickel and iron based alloys. *J. Phys.F* 1976. V. 6. P. 849-871.
14. Dorleijn J.W.F., Miedema A.R.. A quantitative investigation of the two current conduction in nickel alloys. *J. Phys. F* 1975, V. 5. P.487-496.
15. Gurney B.A., Speriosu V.S., Nozieres J.P., Lefakis H., Wilhoit D.R., Need O.U. Direct measurement of spin-dependent conduction-electron mean free paths in ferromagnetic metals. *Phys. Rev. Lett.* 1993. V.71. P.4023-4026.
16. Stoner E.C. Collective Electron Ferromagnetism *Proc. R. Soc. A* 1938. V.165. P.372-414.
17. Baibich M., Broto J.M., Fert A., Nguyen Van Dau F., Petroff F., Etienne P., Creuzet G., Friederch A., Chazelas J. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.* 1988. V.61. P. 2472-2475.
18. Edwards D.M., Muniz R.B., Mathon J. A resistor network theory of the giant magnetoresistance in magnetic superlattices. *IEEE Trans. Magn.* 1991. V.4. P.3548-3552.
19. Mathon J. Exchange interactions and giant magnetoresistance in magnetic multilayers *Contemp. Phys.* 1991. V.32. P.143-156.
20. Petroff F., Barthelemy A., Hamzic A. et al. Exchange interactions and giant magnetoresistance in magnetic multilayers *J. Magn. Magn. Mater.* 1991. V. 93. P. 95-100.
21. K.P. Wellock, B.J. Hickey, D. Greig et al. The effect of Au impurities at the interfaces on the magnetoresistance of MBE grown Co/Cu multilayers *J. Appl. Phys.* 1994. V. 75, № 10. P.7055 – 7057.

22. Fullerton E.E., Kelly D.M., Guimpel J. et al. Roughness and giant magnetoresistance in Fe/Cr superlattices *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 68, № 6. P.859-862.
23. Beliën P., Schad R., Potter C.D. et al. Relation between interface roughness and giant magneto-resistance in MBE-grown polycrystalline Fe/Cr superlattices *Phys. Rev. B.* 1994. V. 50, № 14. P. 9957-9962.
24. El Harfaou M.i, Le Gall H., Ben Youssef J. et al. GMR versus interfacial roughness induced from different buffers in Co/Cu ML *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 198 – 199. P. 107-109.
25. Modak A.R., Smith D.J., Parkin S.S.P. Dependence of giant magnetoresistance on grain size in Co/Cu multilayers *Phys. Rev. B.* 1994. V.50, № 6. P.4232-4235.
26. Tsunoda M., Takahashi D., Takahashi M. Body centered cubic buffer layers for enhanced lateral grain growth of Co/Cu multilayers *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93, №10. P. 6513-6515.
27. Vas'ro V.A., Kief M.T. Effect of grain size on the properties of the CoFe-NiFe/NiMn top spin valve *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93, № 10. P. 8409-8411.
28. Miura S., Tsunoda M., Takahashi M. Role of oxygen in the film growth and giant magnetoresistance of Co/Cu multilayers *J. Appl. Phys.* 2001. V. 89, №11. P. 6308-6313.
29. Qi-Ye S., Huai – Wu Z., Xiang – Dong J. et al. Magnetoresistance and microstructure evolution upon rapid thermal annealing of giant magnetoresistive Co/Cu/Co/CoNbZr multilayers *Vacuum.* 2004. V. 75, № 4. P. 373 – 378.
30. Chebotkevicha L. A., Ogneva A. V., Ivanov Yu. P., Lenzc K. , Il'ina A. I., Ermakova K. S. Effect of diffusion and stresses on the magnetic properties of multilayer Fe/Pd and Fe/Ge films *Physics of the Solid State* 2009. V. 51. P. 1870-1874.
31. Schleberger M., Walser P., Hunziker M., Landolt M. Amorphous Fe-Si and Fe-Ge nanostructures quantitatively analyzed by x-ray-photoelectron spectroscopy *Physical Review B.* 1999. V. 60. P. 14360-14365.

32. Cheng L., Altounian Z., Ryan D. H., Strom-Olsen J. O., Sutton M. Pd polarization and interfacial moments in Pd-Fe multilayers *Phys. rev. B*. 2004. V. 69. P. 144403-1-144403-5.
33. Лякишев Н.П. Справочник. В 3-х т. Диаграммы состояния двойных металлических систем. - Под ред. Н.П. Лякишева. - Москва: Машиностроение, 1997.
34. Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. - Москва: Наука, 1972.
35. Афремов Л.Л., Панов А.В. Остаточная намагниченность ультрадисперсных магнетиков. - Владивосток: Дальневосточный университет, 2004.
36. Herzer G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets *IEEE Trans. Magn.* 1990. V. 26. P. 1397-1402.
37. Чеботкевич Л.А., Иванов Ю.П., Lenz K., Ильин А.И., Ермаков К. С. Влияние диффузии и напряжений на магнитные свойства многослойных пленок Fe/Pd и Fe/Ge *ФТТ* 2009. Т. 51, № 9. С.1761-1765.
38. Чеботкевич Л.А., Юдина Л.А., Кашина Л.Г., Ветер В.В. Влияние кристаллической структуры ТМП на магнитные параметры *ФММ* 1975. Т. 39, № 6. С. 1297-1302.
39. Weller D., Moser A., Folks L., Best M.E., Lee W., Toney M. F., Schwickert M., Thiele J.-U., Doerner M. F. High K/sub u/materials approach to 100 Gbits/in/sup 2 *IEEE Trans. Magn.* 2000. V. 36. P. 10-15.
40. Bader S.D. Opportunities in Nanomagnetism *Rev. Mod. Phys.* 2006. V. 78. P.1-15.
41. Lairson B.M., Visokay M.R., Marinero E.E., Sinclair R., Clemens B.M. Epitaxial tetragonal PtCo (001) thin films with perpendicular magnetic anisotropy *J. Appl. Phys.* 1993. V. 74. P. 1922-1928.
42. Lauhoff G., Yamada Y., Itoh Y., Suzuki T. Order Dependent Magneto-Optical Spectroscopy of Co₃Pt Alloy Films *J. Magn. Soc. Jpn. Suppl.* 1999. V. 23. P. 43-46.

43. Sun A.C., Huang C.-F., Huang S.H. Enhance the coercivity of the rhombohedral lattice L11 CoPt thin film on glass substrate *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. P. 17B720-1-17B720-3.
44. Cross J.O., Newville M., Maranville B. B., Bordel C., Hellman F., Harris V.G. Evidence for nanoscale two-dimensional Co clusters in CoPt₃ films with Perpendicular Magnetic Anisotropy *J. Phys. Cond. Matter.* 2010. V. 22. P. 146002.1-146002.7.
45. Yamada Y., Suzuki T., Kanazawa H., Osterman J.C. The origin of the large perpendicular magnetic anisotropy in Co₃Pt alloy thin films *J. Appl. Phys.* 1999. V. 85. P. 5094-5096.
46. Rooney W., Shapiro A.L., Tran M.Q., Hellman F. Evidence of a Surface-Mediated Magnetically Induced Miscibility Gap in Co-Pt Alloy Thin Films *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 75. P. 1843-1846.
47. Weller D., Brandle H., Gorman G., Lin C.-J., Notarys H. Magnetic and magneto-optical properties of cobalt-platinum alloys with perpendicular magnetic anisotropy *Appl. Phys. Lett.* 1992. V. 61. P. 2726-2728.
48. Leena M., Hassan G. G., Doaa R., Jesse Z. Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications. *A review Particuology* 2017, V. 30. P. 1-14.
49. Hao R., Xing R., Xu Z., Hou, Y., Gao S. and Sun S. Synthesis, Functionalization, and Biomedical Applications of Multifunctional Magnetic Nanoparticles. *Adv. Mater.* 2010 V.22. P.2729-2742.
50. Huber D. Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles. *Small* 2005 V. 1. P. 482-501.
51. Arruebo M., Pacheco R., Ibarra M., Santamaría J. Magnetic nanoparticles for drug delivery. *Nano Today* 2007. V. 2. P. 22-32.
52. Liu D., Yang F., Xiong F., Gu N. The Smart Drug Delivery System and Its Clinical Potential. *Theranostics* 2016. V.6 P. 1306-1323.

53. Espinosa A., Corato R., Kolosnjaj-Tabi J., Flaud P., Pellegrino T., Wilhelm C., *ACS Nano* 2016 V.10, №2. P. 2436-2446.
54. Hedayatnasab Z., Abnisa F., Daud W. M.A.W. Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application, *Materials & Design* 2017, V. 123. P. 174-196.
55. Revia R.A., Zhang M. Magnetite nanoparticles for cancer diagnosis, treatment, and treatment monitoring: recent advances, *Materials Today* 2016, V. 19, № 3. P. 157-168.
56. D. Harikishore Kumar Reddy, Yun S.-W. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification?. *Coordination Chemistry Reviews* 2016, V. 315. P. 90-111.
57. Rajput S., Pittman C.U., Mohan D. Magnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb²⁺) and chromium (Cr⁶⁺) removal from water. *Journal of Colloid and Interface Science* 2016. V. 468. P.334-346.
58. Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media *IEEE Trans. Magn.* 1981, V.17, №2. P. 1247-1248.
59. Rochfort G.L., Rieke R.D. Preparation, characterization, and chemistry of activated cobalt *Inorg. Chem.* 1986. V. 25. P. 348-355.
60. Yan Z., Gao J., Li Y., Zhang M. Hydrothermal synthesis and structure evolution of metal-doped magnesium ferrite from saprolite laterite. *RSC Adv* 2015 V. 5. P. 92778-92787.
61. Olsson R.T., Salazar-Alvarez G., Hedenqvist S.M., Gedde U.W., Lindberg F., Savage S.J. Controlled synthesis of nearstoichiometric cobalt ferrite nanoparticles. *Chem. Mater.* 2005, V. 17. P. 5109-5118.
62. Latham A.H., Williams M.E. Controlling transport and chemical functionality of magnetic nanoparticles. *Acc. Chem. Res.* 2008. V. 41. P. 411-420.
63. Moussaoui H.E., Mahfoud T., Habouti S. et al Synthesis and magnetic properties of tin spinel ferrites doped manganese. *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 405. P.181-186.

64. Mathew D.S., Juang R. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chem. Eng. J.* 2007. V. 129. P. 51-65.
65. Carta D., Casula M.F., Falqui A. et al A structural and magnetic investigation of the inversion degree in ferrite nanocrystals MFe_2O_4 (M D Mn, Co, Ni). *J Phys Chem C* 2009. V. 113. P. 8606-8615.
66. Song Q., Ding Y., Wang Z.L. et al Tuning the thermal stability of molecular precursors for the nonhydrolytic synthesis of magnetic $MnFe_2O_4$ spinel nanocrystals. *Chem Mater* 2007 V. 19. P. 4633-4638.
67. Kittel C. Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains in films and Small Particles. *Phys. Rev.* 1946. V. 70. P. 965-971.
68. E. Kondorsky. *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* 1952. V.82. P. 365.
69. W. F. Brown Rigorous Approach to the Theory of Ferromagnetic Microstructure *J. App. Phys.* 1958. V.29. P. 470-471.
70. Frei E.H., Shtrikman S., Treves D. Critical Size and Nucleation Field of Ideal Ferromagnetic Particles. *Phys. Rev.* 1957. V. 106. P.446–455.
71. Bean C. P. , Livingston J. D. Superparamagnetism, *Journal of Applied Physics* 1959, V.30. P. S120-S.129.
72. Arruebo M., Fernandez-Pacheco R., Ibarra M., Santamaria J., Magnetic nanoparticles for drugdelivery *Nanotoday* 2007, V. 2, P. 22-32.
73. Knobel M., Nunes W.C., Socolovsky L.M., Biasi E., Vargas J.M., Denardin J.C.J. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: A review on ideal and real systems. *Nanosci. Nanotech.* 2008.V. 8. P. 2836-2857.
74. Hansen M.F., Morup S. Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 203. P. 214-216.

75. Kolhatkar A.G., Jamison A.C., Litvinov D., Willson R.C., Lee T.R. Tuning the Magnetic Properties of Nanoparticles. *Int. J. Mol. Sci.* 2013. V.14. P. 15977-16009.
76. Lu A.H.; Salabas E.L.; Schuth F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V.46. P. 1222-1244.
77. Hubert A., Schafer R. *Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures.*- New York: Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg: Germany, 2000.
78. Kittel C. Physical theory of ferromagnetic domains. *Rev. Mod. Phys.* 1949. V. 21, P. 541-583.
79. Craik D.J., McIntyre D.A. Critical size of magnetic particles with high uniaxial anisotropy. *Proc. Phys. Soc., Lond. Sect. A* 1967, V. 302, P. 99-112.
80. Gignoux D. *Phenomenology of Magnetism at the Macroscopic Scale.*- New York: Springer, 2005.
81. Jeong U., Teng X., Wang Y., Yang H., Xia Y. Superparamagnetic colloids: Controlled synthesis and niche applications. *Adv. Mater.* 2007, V. 19, P. 33-60.
82. Krishnan, K.M. Biomedical nanodiagnostics: A spin through possibilities in imaging, diagnostics, and therapy. *IEEE Trans. Magn.* 2010, V. 46, P. 2523-2558.
83. Colombo M., Carregal-Romero S., Casula M.F., Gutierrez L., Morales M.P., Bohm I.B., Heverhagen J.T., Prospero D., Parak W.J. Biological applications of magnetic nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* 2012, V. 41. P. 4306-4334.
84. Geshev J., Popov O., Masheva V., Mikhov M. Thermomagnetic curves for a disordered system of single-domain ferromagnetic particles with cubic anisotropy *J. Magn. Magn. Mater.* 1990. V. 92. P. 185-190.
85. Grigorova M., Blythe H.J., Blaskov V. Magnetic properties and Mössbauer spectra of nanosized CoFe₂O₄ powders *J. Magn. Magn. Mater.* 1998. V. 183. P. 163-172.
86. Masheva V., Grigorova M., Valkov N. On the magnetic properties of nanosized CoFe₂O₄. *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 196. P. 128-130.

87. Найден Е.П., Журавлев В.А., Итин В.И.б Терехова О.Г., Магаева А.А., Иванов Ю.Ф. *ФТТ*. 2008. Т. 50. В. 5. С. 857-863.
88. M. V. Vasukhno, I.Yu. Protsenko, Calculation of the total concentration of atoms in film systems of complex architecture (Ukrainian), International scientific and technical conference FEE-2020 (Sumy: Sumy State University: 2020)
89. Rajput N. Methods of preparation of nanoparticles – a review *International Journal of Advances in Engineering & Technology* 2015. Vol. 7, Is. 4. P. 1806-1811.
90. Zhai Y., Liu F., Zhlang O., Gao G. Synthesis of magnetite nanoparticle aqueous dispersions in an ionic liquid containing acrylic acid anion *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 2009, V. 332. P. 98-102.
91. Giri S.K., Das N.N., Pradhan G.C. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles using waste iron ore tailings for adsorptive removal of dyes from aqueous solution *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 2011, V. 389, P.43-49.
92. Andrade S.S., Rabelo D., Garg V.K., Oliveira A.C., Morais P.C. Synthesis of magnetite nanoparticles in hydrophobic styrene divinylbenzene copolymer templates *J. Magn. Magn. Mater.* 2005, V. 289, P. 25-27.
93. Ivanco J., Luby S., Jergel M., Rella R., Manera M. G., Benkovicova M., Siffalovic P, Vegso K., Halahovets Y., Majkova E. Nitric Dioxide and Acetone Sensors Based on Iron Oxide Nanoparticles. *Sensor Lett.* 2013. V.11, No. 12. P. 2322 - 2326.
94. Bezdidko O.V., Cheshko I.V., Kostiuk D.M., Protsenko S.I. Formation of Ordered Magnetic Nanoparticles Arrays Using Various Obtaining Techniques, *J. Nano-Electron. Phys.* 2019. Vol. 11, No 3, P.03037-1-03037-5.
95. Chitu L., Siffalovic P., Majkova E., Jergel M., Vegso K., Luby S., Capek I., Satka A., Perlich J., Timmann A., Roth S. V., Keckes J., Maier G. A. Modified Langmuir-Blodgett deposition of nanoparticles - measurement of 2D to 3D ordered arrays. *Meas. Sci. Rev.* 2010. V.10, No. 5. P. 162-165.

96. Lee D. K. , Kim Y. H. , Kim C. W. , Cha H. G. , Kang Y. S. Vast magnetic Monolayer Film with Surfactant-Stabilized Fe₃O₄ Nanoparticles Using Langmuir-Blodgett Technique *J. Phys. Chem. B* 2007. V. 111, No 31. P.9288-9293.
97. Brown J. J. , Porter J. A. , Daghlain C. P. , Gibson U. J. Ordered Arrays of Amphiphilic Gold nanoparticle in Langmuir Monolayers. *Langmuir* 2001. V.17, No 26. P. 7966-1969.
98. Sahu N., Parija B., Panigrahi S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process : A review. *Indian J. Phys.* 2009. V.83, №4. P. 493-502.
99. Dimension Edge Atomic Force Microscope System – http://www.bruker-axs.com/dimension_edge_atomic_force_microscope.html.
100. Van der Pawu L. J. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Repts.* 1958. V. 13, N 1. P. 1-9.
101. Baibich M.N. , Broto J.M., Fert A., Nguyen Van Dau F., Petroff F., Etienne P., Creuzet G., Friederich A., Chazelas J. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 61. P. 2472-2475.
102. G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, Zinn W. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic-structures with antiferromagnetic interlayer exchange *Phys. Rev. B.* 1989. V.39. P. 4828-4830.
103. Grunberg P., Schreiber R., Pang Y., Brodsky M.B., Sowers H. Layered magnetic structures: evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers. *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 57, №19. P. 2442-2445.
104. Shinjo T. Nanomagnetism and spintronics (Second edition).- Japan: Elsevier Science and Technology, 2013.
105. Wu B. Q., Kumar A. Extreme ultraviolet lithography and three dimensional integrated circuit—A review. *Appl. Phys. Rev.* 2014. V. 1, P. 011104-1-011104-15.
106. Barmak K., Darbal A., Ganesh K. J., Ferreira P. J., Rickman J. M., Sun T., Yao B., Warren A. P., Coffey K. R. Surface and grain boundary scattering in

- nanometric Cu thin films: A quantitative analysis including twin boundaries *J. Vac. Sci. Technol.* 2014 V. 32, P. 061503-1-061503-7.
107. Kamzin A.S., Fulin W., Ganeev V.R., Valiullin A.A., Zaripova L.D. Microstructure and magnetic properties of multilayer [Fe/Pt]_n structures obtained by sequential sputtering (in Russian). *FCSS 2013*. V.55, №9. P.1743.
108. Anjana A., Takahashi Y.K., Yoshio M., Hono K. Effect of base pressure on the structure and magnetic properties of FePt thin films. *J. Magn. Magn. Mater.* 2008. V. 320. P. 250-256.
109. Камзин А.С., Сметков Е.В., Янг Э., Вей Ф., Хианг В. Исследование тонких пленок FePt, синтезированных методом последовательного распыления. *ПЖТФ* 2008. Т. 34, Вып. 1. С. 57-64.
110. Wang F., Doi S., Hosoiri K., Watanabe T. Microstructure of electrodeposited Fe-Pt binary alloy films. *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. V. 375. P. 1289-1293.
111. Katayama T., Sugimoto T., Suzuki Y., Hashimoto M., Haan P., Lodder J.C. Magneto-optical Kerr rotation spectra in ordered and disordered phases Fe-Pt alloy films *J. Magn. Magn. Mater.* 1992. V. 104. P. 1002-1004.
112. Nakano M., Matsuo K., Fukunaga H., Song J.M. Order disorder phase composite Fe-Pt film magnets prepared by RF-sputtering *J. Magn. Magn. Mater.* 2004. V. 272. P. e1933-e1935.
113. Fujii I., Shima T., Takanashi K. Magnetic properties of L10 ordered FePt films prepared on a Fe-Si-B-Nb-Cu soft magnetic underlayer *Mater. Transactions*. 2006. V. 47, № 1. P. 47-51.
114. Ikemoto J., Imai Y., Nakagawa S. As-grown preparation of FePt – ordered alloy thin films from Pt/Fe bi-layered structure *J. Magn. Magn. Mater.* 2008. V. 320. P. 3060-3063.
115. Wang W.C., Li J.H., He X., Liu B.X. Size-composition – dependent magnetic properties of metastable Fe-Pt nanocrystal prepared by ion beam mixing *J. Alloy. Compd.* 2009. V. 476. P. L21-L24.

116. Imada S., Yamasaki A., Suga S. Perpendicular magnetization of L10 – ordered FePt films in the thinnest limit *Appl. Phys. Lett.* 2007. V.90. P. 132507 - 1 - 132507- 3.
117. Perumal A., Takahashi Y. K., Seki T.O., Hono K. Particulate structure of L10 ordered ultrathin FePt films for perpendicular recording *Appl. Phys. Lett.* 2008. V.92. P. 132508-1-132508-3.
118. Chiang C.C., Chin-Huang Lai, Wu Y.C. Low-temperature ordering of L10 FePt by PtMn underlayer *Appl. Phys. Lett.* 2006. V.88. P. 152508-1 – 152508-3.
119. Wu Y.-C., Wang L.-W., Lai C.-H. Low-temperature ordering of (001) granular FePt films by inserting ultrathin SiO₂ layers *Appl. Phys. Lett.* 2007. V.91. P. 072502-1-072502-3.
120. Tamada Y., Yamamoto S., Takano M., Nasu S., Ono T. Well-ordered L10-FePt nanoparticles synthesized by improved SiO₂-nanoreactor method *Appl. Phys. Lett.* 2007. V.90. P. 162509-1-162509-3.
121. Takahashi Y.K., Ohkubo T., Ohnuma M., Hono K. Size effect on the ordering of FePt granular films *J. Appl. Phys.* 2003. V.93, №10. P. 7166-7168.
122. Parkin S.S.P. Giant magnetoresistance in magnetic nanostructures *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1995. V. 25. P. 357-388.
123. Dieny B. Giant magnetoresistance in spin – valve multilayers *J. Magn. Magn. Mater* 1994. V. 136. P. 335-359.
124. Camley R.E., Stamps R.L. Magnetic multilayers: spin configurations, excitations and giant magnetoresistance *J. Phys.: Condens. Matter.* 1993. V. 5. P.3727-3786.
125. Кабаяси Н.М. Введение в нанотехнологию. – Москва: БИНОМ Лаб. Знаний, 2007.
126. Пул Ч.П., Оуэнс Ф.Дж. Нанотехнологии. – Москва: Техносфера, 2006.
127. Огнев А.В., Самардак А.С. Спинтроника: физические принципы, устройства, перспективы *Вестник ДВО РАН* 2006. Т. 4. С. 70-80.

128. Дорогань В.Г., Моцний Ф.В. Спін – поляризовані електрони в електроніці майбутнього *УФЖ* 2004. Т. 49, № 12. С. 1174-1187.
129. Zutic I., Fabian J., Das S.R. Spintronics fundamentals and applications *Rev. Mod. Phys.* 2004. V. 76, № 2. P. 323-410.
130. Mott N. F. The electrical conductivity of transition metals. *Proc. Roy. Soc.* 1936 V. A153. P. 699-717.
131. Mott N. F. The resistance and thermoelectric properties of the transition metals. *Proc. Roy. Soc.* 1936. V. A156. P.368-382 .
132. Johnson M., Silsbee R.H. Ferromagnet - nonferromagnet interface resistance *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 60, № 4. P. 377-378.
133. Edwards D.M., Mathon J. Oscillation in exchange coupling across a nonmagnetic metallic layer *J. Magn. Magn. Mater.* 1991. V. 93. P.85-88.
134. Inoue J., Oguri A., Maekawa S. Theory of giant magnetoresistance in metallic superlattices *J. Phys. Soc. Jap.* 1991. V. 60, № 2. P. 376-379.
135. Itoh H., Inoue J., Maekawa S. Electronic structure and transport properties in magnetic superlattices *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47, № 10. P. 5809-5818.
136. Valet T., Fert A. Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers *Phys. Rev. B.* 1993. V. 48, № 10. P. 7099-7113.
137. Tsymbal E.Y., Pettifor D.G. Perspectives of giant magnetoresistance In *Solid State Physics*, ed. by H. Ehrenreich, F. Spaepen, *San Diego CA: Academic* 2001. V. 56. P. 113-237.
138. Dekhtyaruk L. V., Protsenko S. I., Chornous A. M., Shpetnyi I. O. Conductivity and the temperature coefficient of resistance of two-layer polycrystalline films *Ukr. J. Phys.* 2004. V. 49, №46. P. 587-597.
139. Shinjo T., Takada T. *Metallic superlattices.* – Elsevier scientific publishing company, 1987.
140. Проценко І. Ю. Технологія та фізика тонких металевих плівок. – Суми: СумДУ, 2000.

141. Соболев Е.А., Гладких Л.И., Соболев О.В., Пугачев А.Т., Паникарский А.С. Тонкие пленки в электронике. – Харьков: ИПЦ «Контраст», 2001.
142. Satoru A., Masashi S., Shuxiang L. et al. Which spin valve for next giant magnetoresistance head generation? *J. Appl. Phys.* 2000. V. 87, № 9. P.5377-5382.
143. Fert A., Grunberg P., Barthelemy A. et al. Layered magnetic structures: interlayer exchange coupling and giant magnetoresistance *J. Magn. Magn. Mater.* 1995. V. 140-144, № 1. P. 1-8.
144. Jin B.Y., Ketterson J.B. Artificial metallic superlattices *Adv. Phys.* 1989. V.38, № 3. P. 189-366.
145. Gershenfeld N. A., Chuang I. L. Bulk spin – resonance quantum computation *Science* 1997. V. 275, № 5298. P. 350-356.
146. DiVincenzo D. P. Quantum computation *Science* 1995. V. 270, № 5234. P. 255 – 261.
147. Tsang, C., Fontana R.E., Lin T. et al. Design, fabrication & testing of spin – valve read heads for high density recording *IEEE Trans. Magn.* 1994. V.30, № 6. P. 3801-3806.
148. P.P. Freitas, J.L. Leal, L.V. Melo et al. Spin – valve sensors exchange – biased by ultrathin Tb/Co films *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65, № 4. P. 493-495.
149. Третьяк О.В., Львов В.А., Барабанов О.В. Фізичні основи спінової електроніки. – Київ: Видавничо – поліграфічний центр “Київський університет”, 2002.
150. Проценко І. Ю., Сасенко В.А. Тонкі металеві плівки (технологія та властивості). – Суми: СумДУ, 2002.
151. Kolhatkar A.G., Jamison A.C., Litvinov D., Willson R.C., Lee T.R. Tuning the Magnetic Properties of Nanoparticles. *Int. J. Mol. Sci.* 2013. V. 14. P. 15977-16009.
152. Bean C. P., Livingston J. D. Superparamagnetism *Journal of Applied Physics* 1959. V. 30. S120–S129.

153. Boca R. A Handbook of Magnetochemical Formulae. Elsevier inc., 2012.
154. Костюк Д.М., Демиденко М.Г. Дослідження упорядкованих масивів наночастинок заліза як складової частини сенсорів магнітного поля. Фізика, електроніка, електротехніка, ФЕЕ-2012, 16-21 квітня 2012 р. Суми: СумДУ, 2012. – С. 116.
155. Kostyuk D.M., Protsenko S.I., Shumakova M.O. The formation of massifs nanoparticles Au, Fe₃O₄, CoFe₂O₄ and NiFe₂O₄. 3rd International research and practice conference NANO2015, August 26-29 2015 p. Lviv: Eurosvit.
156. Д.М. Костюк, М.Г. Демиденко, С.І. Проценко Особливості розподілу масиву наночастинок Fe₃O₄ на вуглецевих підкладках. Матеріали Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики Еврика-2013, 15-17 червня 2013 р. Львів: ЛНУ, – С. D10.
157. Костюк Д.М., Демиденко М.Г., Возний А.А., Левченко О.М. Особливості формування упорядкованих масивів наночастинок. Матеріали та програма науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка, ФЕЕ-2013», 22-27 квітня 2013 р. Суми: СумДУ, 2013. – С. 122.
158. Костюк Д.М., Проценко С.І., Odnodvoretz Л.В., Чешко І.В., Проценко І.Ю. Магніторезистивні властивості масиву наночастинок оксиду заліза у провідній матриці *J. Nano- Electron. Phys.* 2015 V.7, No 4. P. 04039-1-04039-7.
159. Basov A.G., Vorobiov S.I., Shkurdoda Yu.O., Dekhtyaruk L.V. Structure and effect of giant magnetoresistance in three-layered FeNi/Cu/Co films *J. Nano- Electron. Phys.* 2010. V.2, № 3. P.69-75.
160. Касютіч О.И. , Федосюк В.М., Точицкий Т.А. Структура наноразмерных систем Co/Cu и механизм его формирования *Поверхность* 2002. Т.3. С. 34-41.
161. Леванов Н.А., Бажанов Д.И. , Степанюк В.С. [и др.] Энергетические характеристики структурной стабильности адатомов и ультрамалых кластеров Co на поверхности Cu(001) *Поверхность* 2000. Т. 9. С. 69-72.

162. Ivanco J., Luby S., Jergel M., Rella R., Manera M.G., Benkovicova M., Siffalovic P., Vegso K., Halahovets Y., Majkova E. Nitrogen Dioxide and Acetone Sensors Based on Iron Oxide Nanoparticles *Sensor Lett.* 2013. V.11, No 12. P. 318-321.
163. Lucas M.S.P. Electrical conductivity of thin metallic films with unlike surfaces *J. Appl. Phys.* 1965. V. 36, № 5. P. 1632 – 1635.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні результати

1. Formation of Ordered Magnetic Nanoparticles Arrays Using Various Obtaining Techniques / **Bezdidko O. V.**, Cheshko I. V., Kostyuk D. M., Protsenko S. I. // J. Nano- Electron. Phys. 11 № 3, P. 03037-1-03037-5 (2019).

– **Q3** (*Особистий внесок – проведення експериментів, написання статті*).

2. Electrical Conductivity and Magnetoresistive Properties of Film Alloys Based on Permalloy $Fe_{0.5}Ni_{0.5}$ and Copper / **Bezdidko O.V.**, Shkurdoda Yu.O., Shpetnyi I.O., // J. Nano- Electron. Phys. 12 № 3, P. 03034-1-03034-4 (2020). – **Q3** (*Особистий внесок – участь в обробці експериментальних даних та підготовці тексту статті*).

3. Magneto-Optical Properties of Two – Layer Film Systems Based on Fe And Cr / Bezdidko O. V., Shkurdoda Yu.O, Fedchenko O., Cheshko I. V., Protsenko S. I. // Int. J. of Mod. Ph. B 34 №27, P. 2050521-1-2050521-8 (2020). – **Q4** (*Особистий внесок – обробка експериментальних даних та підготовка тексту статті*).

4. Structure and magnetoresistive properties of three-layer films (Co - Cr) / Cu / Co / Bezdidko O.V., Nepijko S.O., Shkurdoda Yu. O., Shabelnyk Yu. M. // J. Nano- Electron. Phys. 13 № 3, P.03042-1-03042-4 (2021). – **Q3** (*Особистий внесок – участь в обробці експериментальних даних та підготовці тексту статті*).

5. Magneto-optical properties of two – layer film systems based on Fe and Pt Bezdidko O.V., Shkurdoda Yu. O., Vashchenko S. M. // Physics and Chemistry of Solid State 22 №2, P. 242-247 (2021). **Q4** – (*Особистий внесок – обробка експериментальних даних та підготовка тексту статті*).

2. Наукові праці апробаційного характеру

6. **Bezdidko O. V.**, Kostiuk D. M., Cheshko I. V., Protsenko S. I. Formation of Co / Cu / NiFe₂O₄ (Nanoparticles) Spin-Valve Type Functional Elements, International Conference Nanomaterials: Applications and Properties 2018, September 9-14, 2018, Odesa, Ukraine. (*Особистий внесок – обробка експериментальних даних та підготовка тексту статті*).

7. **Bezdidko O. V.**, Shumakova M.O., Cheshko I. V., Protsenko S. I. Investigation of the Structure and Thermal Stability of NiFe₂O₄ Nanoparticles Monolayers, Electronics and Informational Technologies, August 30 – September 2, 2018, Ukraine. (*Особистий внесок – обробка експериментальних даних та підготовка тексту статті*).

8. Dekhtyaruk L.V., Kharchenko A.P., Klymenko Yu.O., Shkurdoda Yu.O., Shabelnyk Yu.M., **Bezdidko O.V.**, Chornous A.M. Negative and Positive Effect of Giant magnetoresistance in the Magnetically Ordered Sandwich, International Conference Nanomaterials: Applications and Properties 2020, November 9-13, 2020, Sumy, Ukraine. (*Особистий внесок – допомога в обробці експериментальних даних та підготовці тексту статті*).

9. **Bezdidko O. V.**, Cheshko I. V., Protsenko S. I. Investigation of the Structure and Thermal Stability of NiFe₂O₄ Nanoparticles Monolayers, International Conference Nanomaterials: Applications and Properties 2019, September 15-20, 2019, Odesa, Ukraine. (*Особистий внесок – обробка експериментальних даних та підготовка тези доповіді*).

10. **Bezdidko O. V.**, Cheshko I. V., Protsenko S. I. Magneto-Optical Properties of Film Systems Based on Fe and Cr, Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons, June 18-21, 2018, Kazimierz Dolny, Poland. (*Особистий внесок – обробка експериментальних даних та підготовка тези доповіді*).

11. **Bezdidko O. V.**, Protsenko S. I. Magnetoresistive Properties of Iron Oxide Nanoparticles Arrays in Conducting Matrix, LIV Zakopane School of Physics International Symposium, May 21-25, 2019, Zakopane, Poland.

(Особистий внесок – обробка експериментальних даних та підготовка тези доповіді).

12. **Bezdidko O. V.**, Cheshko I. V., Protsenko S. I. Formation of Ordered Magnetic Nanoparticles Arrays Using Various Obtaining Techniques, XVII International Freik Conference on physics and technology of thin films and nanosystems, May 20 - 25, 2019, Ivano-Frankivsk, Ukraine. *(Особистий внесок – обробка експериментальних даних та підготовка тези доповіді).*

13. **Бездідько О.В.**, Кучменко Д.М. Особливості польових залежностей магнітоопору тришарових плівок $\text{Co/Cu/Co}_x\text{Cr}_{1-x}/\text{P}$, Матеріали міжнародної конференції ФЕЕ-2020, Суми, Україна, 2020. *(Особистий внесок – обробка експериментальних даних та підготовка тези доповіді).*

14. **Bezdidko O.V.**, Kulak A.S., Shabelnyk Yu. M., Shkurdoda Yu. O., Protsenko S.I. Structural, Electrophysical and Magnetoresistive Properties of Superparamagnetic Particles Placed in a Silver Matrix, Condensed Matter & Low temperature Physics 2020, June 8 – 14, 2020, Kharkiv, Ukraine. *(Особистий внесок – обробка експериментальних даних та підготовка тези доповіді).*

15. **Bezdidko O.**, Shkurdoda Yu.O., Shabelnyk Yu. M., Protsenko S.I., Tkach O.P., Kosenko O.S. Magneto-optical properties of bilayer film systems based on Fe and Pt, 8-th International Conference on Nanotechnologies and Nanomaterials, August 26 – 29, 2020, Lviv, Ukraine. *(Особистий внесок – обробка експериментальних даних та підготовка тези доповіді).*

3. Наукові праці, які додатково відображають результати

16. Формування багатошарових упорядкованих масивів магнітних наночастинок CoFe_2O_4 , Чешко І.В., Бездідько О.В., Логвинов А.М., Проценко С.І. // J. Nano- Electron. Phys. 9 № 6, 2017. *(Особистий внесок – участь в обробці експериментальних даних).*