

УДК 539.216.2; 621.799.14; 537.622

КП

№ держреєстрації 0116U002623

Інв. №

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

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи,
д.ф.-м.н., професор

_____ А.М.Чорноус

З В І Т

**ПРО НАУКОВО - ДОСЛІДНУ РОБОТУ
ВПЛИВ ФІЗИЧНИХ ПРОЦЕСІВ НА ВЛАСТИВОСТІ
СПІН-ВЕНТИЛЬНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ ПЛІВОК
Fe, Co ТА Ag, Au, Cu І МАГНІТНИХ НАНОЧАСТИНОК
(проміжний)**

Начальник НДЧ,

к.ф.-м. н., с.н.с.

Д.І. Курбатов

Керівник НДР,

д.ф.-м.н., професор

С.І. Проценко

Суми – 2016

Рукопис закінчено 20 грудня 2016 року
Результати роботи розглянуті науковою радою, протокол №4 від 23.12.2016р.

СПИСОК ВИКОНАВЦІВ

Керівник НДР, головний науковий співробітник, д.ф.-м.н., професор	С.І. Проценко (пункти 1.1, 3.2, висновки)
Старший науковий співробітник, к.ф.-м.н., доцент	І.В.Чешко (пункт 3.3, список посилань)
Старший науковий співробітник, к.ф.-м.н.	І.М. Пазуха (пункт 2.1, 3.1)
Старший науковий співробітник, к.ф.-м.н.	Д.М. Кондрахова (пункт 1.2)
Старший науковий співробітник, к.ф.-м.н.	С.І. Воробйов (пункт 3.3)
Молодший науковий співробітник, к.ф.-м.н., доцент	Ю.М. Шкурдода (пункт 2.5, список умовних позначень)
Молодший науковий співробітник	Д.М. Костюк (пункти 2.2, 2.4)
Інженер I категорії, аспірант	С.О. Волков (пункт 1.3)
Інженер I категорії , аспірант	А.М. Логвинов (пункт 2.3)
Інженер I категорії , аспірант	І.А. Мірошнікова (пункт 2.4)
Інженер I категорії, студент	М.О. Шумакова (пункт 1.4)
Лаборант, студент	Д.В. Черета (підпункт 1.3.1)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 56 с., 23 рис., 1 табл., 48 джерел.

Об'єкти досліджень – процеси фазоутворення, кристалізації і взаємної дифузії атомів і приладових наноструктурах спін-клапанного типу на основі металів та магнітних наночастинок (НЧ).

Мета роботи полягала у встановленні оптимальних умов формування функціональних елементів спін-клапанних структур на основі Fe і Co та Au і Cu або Ag та упорядкованих масивів НЧ Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 та NiFe_2O_4 з наперед заданими властивостями.

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

Запропонована методика формування функціонально елементу спін-клапанів на основі Fe і Co та Au і Cu або Ag та магнітних НЧ Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 та NiFe_2O_4 у результаті досліджень впливу процесів дифузії, фазоутворення, пакування на їх структуру, фазовий склад та морфологію поверхні в процесі формування та під дією температури з урахуванням наукових наробок вчених України та світу та направлені на вирішення проблем фундаментального та прикладного характеру.

СПІН-КЛАПАН, ТОНКА ПЛІВКА, МАГНІТНІ НАНОЧАСТИНКИ, ДИФУЗИЯ, ФУНКЦІОНАЛЬНИЙ ЕЛЕМЕНТ, БАГАТОШАРОВА НАНОСТРУКТУРА.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень, символів, одиниць і скорочень	5
Вступ	6
Розділ 1 Принципи формування та застосування спін-клапанів	7
1.1 Спін-клапанні структури на основі плівок феромагнітних та немагнітних металів.....	7
1.2 Принципи формування спін-клапанних структур різних типів.....	8
1.3 Використання магнітних наночастинок на основі Fe і Co при формуванні функціональних елементів спін-клапанів.....	14
1.3.1 Методи отримання магнітних наночастинок	14
1.3.2 Формування функціональних шарів з масивів магнітних наночастинок.....	17
1.4 Застосування додаткових функціональних шарів при формуванні спін-клапанів.....	18
Розділ 2 Формування спін-клапанних структур на основі Co і Cu та Fe і Au або Ag та магнітних наночастинок та методи дослідження їх фізичних властивостей	20
2.1 Формування спін-клапанних структур на основі Co і Cu та Fe і Au або Ag із наперед заданими властивостями.....	20
2.2 Формування масивів магнітних наночастинок.....	23
2.3 Підготовка підкладок перед нанесенням наноструктурованих плівок...	27
2.4 Методика дослідження структури та фазового складу плівкових зразків.....	28
2.5 Методика дослідження дифузійних процесів у багатошарових плівкових структурах.....	31
Розділ 3 Структурно-фазовий стан та дифузійні процеси у спін-клапанних системах на основі Co і Cu та Fe і Au або Ag та магнітних наночастинок	33
3.1 Фазовий склад плівкових наноструктур спін-клапанного типу на основі Co і Cu та Fe і Ag або Au.....	33
3.2 Особливості структури та морфологія поверхні функціональних шарів спін-клапанів на основі наночастинок	40
3.3 Дифузійні процеси в багатошарових плівкових системах на основі Fe, Co і Cu.....	45
Висновки	49
Перелік посилань	52

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ І СКОРОЧЕНЬ

НЧ – наночастинки;

УМНЧ – упорядковані масиви наночастинок;

МО – магнітоопір;

ГМО – гігантський магнітоопір;

B_c – коерцитивна сила;

т.р. – твердий розчин;

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

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

D_i – густина матеріалу плівки;

ρ – питомий опір;

d – товщина плівки;

ПАР – поверхнево-активні речовини;

ПЕМ – просвічуючий електронний мікроскоп;

РЕМ – растровий електронний мікроскоп;

АСМ – атомно-силовий мікроскоп;

ВІМС – вторинно-іонна мас-спектрометрія;

a – параметр ґратки;

d_{hkl} – міжплощинна відстань;

hkl – кристалографічні індекси Міллера.

ВСТУП

Дослідження властивостей та впровадження приладових структур на основі нанорозмірних об'єктів залишається пріоритетним завданням провідних наукових лабораторій України та світу. Зокрема для потреб сучасної функціональної електроніки нового покоління актуальне питання формування нових функціональних наноматеріалів із спін-залежним розсіюванням електронів у вигляді багатошарових наносистем спін-вентильного типу і вивчення фізичних процесів у них [1]. Ці приладові структури виступають альтернативою відомим напівпровідниковим мікроелектронним елементам та значно розширюють можливості електронних приладів та систем на їх основі по функціональності, енергоефективності, стабільності робочих характеристик під впливом різних фізичних полів, компактності та ресурсозатратності [2].

В роботі запропонована методика формування функціональних елементів спін-клапанів на основі пльовок Fe і Co та Au і Cu або Ag та магнітних НЧ Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 та NiFe_2O_4 і різних додаткових функціональних шарів. Представлені результати експериментального дослідження кристалічної структури, фазового складу та дифузійних процесів отриманих функціональних структур [3-8]. Аналіз і узагальнення цих результатів дасть змогу запропонувати конфігурацію спін-вентилів з прогнозованими часовими та термостабільними характеристиками. Крім того результати по формуванню якісних упорядкованих масивів НЧ (УМНЧ) та подальше вивчення їх фізичних властивостей, зокрема магнітрезистивних та оптичних, розширюють область використання НЧ високощільних наноструктурах для збереження інформації і створення хімічних сенсорів.

РОЗДІЛ 1

ПРИНЦИПИ ФОРМУВАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ СПІН-КЛАПАНІВ

1.1 Спін-клапанні структури на основі плівок феромагнітних та немагнітних металів

Вперше спін-клапан був виготовлений групою Б. Дені [9] в 1991 р. у вигляді багатошарової системи $\text{Py}/\text{Cu}/\text{Py}/\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ шляхом напилення шарів Py (пермалой – сплав Ni і Fe), Co або Cu товщиною 2-3 нм на підкладки Si (100), SiO_2 або скла. Мікроструктура цих систем залежала від умов осадження, і способу використання відповідних підшарів. У спін-клапанах на основі $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$, Cu і сплаву на основі Fe , Co , Ni відбувається когерентний ріст шарів, для яких середній розмір зерна складає 15-30 нм. Розсіювання на межах зерен зменшується за рахунок зростання середнього розміру зерна, що призводить до збільшення значення гігантського магнітоопору (ГМО).

На рис. 1.1 представлена схема спін-клапана, який складається з двох феромагнітних шарів, немагнітного прошарку та закріплюючого антиферомагнітного шару. Верхній шар називають «вільним», а нижній феромагнітний – «закріпленим». Закріплення магнітного моменту цього шару відбувається внаслідок його сильної взаємодії з антиферомагнітним шаром. Головною умовою успішного функціонування спін-клапанів є обмінна взаємодія верхнього та нижнього функціональних феромагнітних шарів. При накладанні зовнішнього магнітного поля верхній вільний шар перемагнічуються за магнітним полем, антиферомагнітний і закріплений феромагнітний шар залишається намагнічений лише в одному напрямі. Практичне застосування таких структур стало можливим завдяки тому, що в них спостерігаються спін-залежні процеси електроперенесення. А розсіювання електронів на межах поділу між окремими функціональними шарами по спіновим каналам, і при накладанні зовнішнього магнітного поля в них спостерігається явище ГМО.

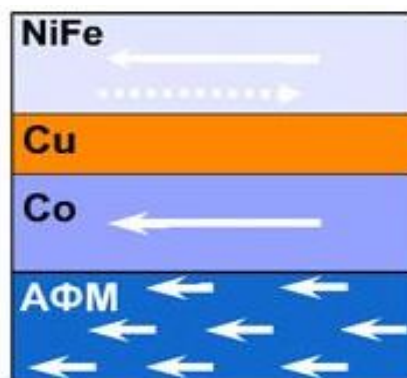


Рисунок 1.1 – Схематичне представлення спінової клапанної структури. Стрілками вказаний напрям локальних магнітних моментів

Винахід спінової клапанної структури дала початок новому напрямку функціональної електроніки – спінтроніки [2]. Для подальшого розвитку цього напрямку необхідно було розвивати ідею реалізації спінової залежності розсіювання електронів в наноструктурах [1]. Поєднання різних ідей для оптимізації фізичних властивостей спінової клапанної структури шляхом введення додаткових шарів привело до появи структур спінової клапанної структури з різною кількістю різних варіантів чергування шарів.

1.2 Принципи формування спінової клапанної структури різних типів

Зазвичай використовують схему класифікації спінової клапанної структури, яка зображена на рис.1.1. Кожна структура являє собою нову модифікацію. Змінюючи пошарово структури їх розподіляють на модифікації.

Насамперед, у перших спінової клапанних структурах, для яких за рахунок вільного шару Pu , отриманого при кімнатній температурі, значення ГМО становило близько 5%, верхній шар був замінений на Co . Це призвело до збільшення значення ГМО до 9% за рахунок збільшення коерцитивності. Оптимізація умов осадження для кожного з шарів окремо призводить до підвищення магнітоопору (МО) до 11% в спінової клапанних структурах $Co/Cu/Co/Fe_{50}Mn_{50}$ [10].

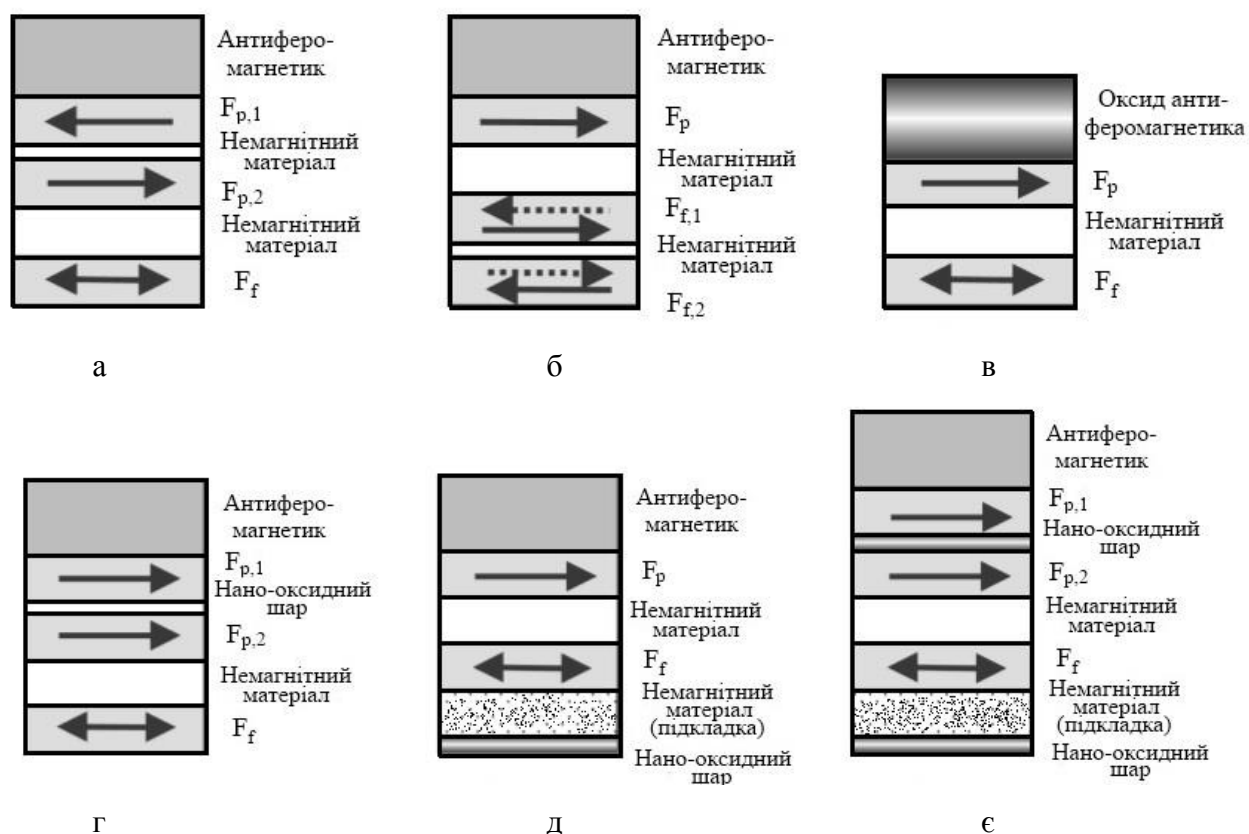


Рисунок 1.2 – Класифікація спін-клапанів: а – із синтетичним шаром, б – з вільним синтетичним шаром: в – з оксидним антиферомагнетиком; г – з нано-оксидним шаром; д – з вільним нано-оксидним шаром; є – з нано-оксидним шаром у вільному феромагнітному шарі. F_p – феромагнітний закріплений шар; F_f – феромагнітний вільний шар.

МО в простих спін-клапанах, в яких та ж сама основна структура повторюється, по суті змінюється в чіткій послідовності, оскільки високий опір в антиферромагнетиках, таких як $Fe_{50}Mn_{50}$ призводить до дуже великої ймовірності дифузного розсіювання електронів на поверхні цього шару.

Часто є вигідним використання композитних феромагнітних шарів, які складаються з двох або більше феромагнітних шарів і отримали назву синтетичних (рис.1.2 а). Найбільш вдалим прикладом є використання композитних вільних шарів, які складаються з комбінації шару Pu , для поліпшення магнітної м'якості, і шару Co або $Co(90)/Fe(10)$ на межі поділу з

проміжним шаром Cu, для того, щоб отримати кращу термічну стабільність системи і вищі значення МО. Як показали автори в роботі [11], якщо осадити дуже тонкий шар Co на межах поділу Py/Cu в Py/Cu/Py/Fe₅₀Mn₅₀ це може привести до різкого збільшення МО. Значення МО для спін-клапанів з структурою Py(5,3)/Cu(3,2)/Py(2,2)/Fe₅₀Mn₅₀(9)/Cu(1) може становити 2,9% і при відпалюванні збільшуватися до 6,4% [12]. При заміні Co на Py в роздільних шарах, збільшення значення МО не спостерігається. При використанні Co виникають дві основних проблеми: по-перше, дифузне розсіювання електронів на Co/Cu інтерфейсах, сильніше ніж при Py/Cu; по-друге, слід враховувати, що магнітні моменти феромагнітних шарів на межах поділу не завжди однакові.

Також використовувалися шари Ni, але вже при осадженні вони перемішуються з Co, не даючи чистих результатів, тоді як Co і Cu не змішуються і дають кращі результати. Обмінні зміщенням в спін-клапанах, з'являються нижче температури магнітного впорядкування. Відповідно до цих міркувань у роботі [12] спостерігали значне зменшення температури намагнічування пермаллою поблизу межі з Cu, і «товщина мертвого шару» складає $0,2 \pm 0,016$ нм. Для інтерфейсів Co/Cu, спостерігався «мертвий шар» товщиною всього $0,1 \pm 0,02$ нм.

Автори [11] використовували спін-клапани з синтетичними феромагнітними шарами для отримання спін залежної довжини вільного пробігу в шарах Py і Co в структурах типу Fe₅₀Mn₅₀/Py/Cu/Py/Py, де частина вільного шару виконує роль шару спін-фільтра. Цей метод був також використаний для вивчення немагнітних шарів. Наявність шарів Co на кордоні розділу покращує термічну стабільність. Автори [13] показали, що вигідніше використовувати Co₉₀Fe₁₀ замість Co. Автори пояснюють це набагато меншим впливом магнітострикції Co₉₀Fe₁₀, і доводять, що важливо, щоб частина вільного шару Py викликала сильну [111] текстуру в шарі Co₉₀Fe₁₀. Найвищі значення МО в межах даного класу були отримані Дені і співавторами в 2000-х роках, а саме 12,0% і 14,7% для PtMn вмісних спін-

клапанів. З модельного дослідження Дені та ін. пояснюється високе значення МО в результаті часткового дзеркального відбиття (замість дифузного розсіювання) на межах поділу фаз $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{PtMn}$.

Використання синтетичних шарів може представляти інтерес для розширення поля обмінного зміщення, наприклад, в системах $(\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10})_{80}\text{B}_{20}/\text{Py}/\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ або $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Co}_{60}\text{Fe}_{40}/(\text{IrMn})$ [15].

Спін-клапани з магнітними і немагнітних вільними шарами (рис. 1.2 б) були запропоновані Герні та ін. у 1993 р. [3]. Заміна частини вільного шару на немагнітний не призводить до зменшення МО, за умови, що ймовірність розсіювання неосновних спінів електронів на межі поділу між шарами буде 100% (через сильне розсіювання на інтерфейсі або через об'ємне розсіювання, коли товщина шару більше, ніж середньої довжини вільного пробігу). Феромагнітний шар діє як ідеальний спін-фільтр для електронів. Це наштовхнуло на думку науковців створити альтернативні спін-клапани, які запобігають негативному впливу шунтування. Зазвичай ці шари на основі Cu , які мають товщину всього 1-1,5 нм.

У спін-клапані з синтетичним антиферомагнітним шаром густина струму через закріплений шар, як правило, не визначається магнітними властивостями шарів, а визначається сильною антиферомагнітною взаємодією між двома магнітними шарами, що розділені дуже тонким прошарком (зазвичай шаром Ru). На рис. 1.3 представлена структура такого спін-клапана та залежність його магнітоопору від магнітного поля взяті із [16]. Якщо структура активної частини таких систем така ж сама як у звичайного спін-клапана, то використання синтетичного антиферомагнітного шару призводить до невеликого зменшення величини відношення МО. Для спін-клапанів з товщиною шару Ru близько 1,04 нм величина МО майже 12 %. Ці результати були отримані після термовідпалювання в магнітному полі при температурі 493 К протягом 2-х годин.

Дослідження МО спін-клапанів, які базуються на оксидних

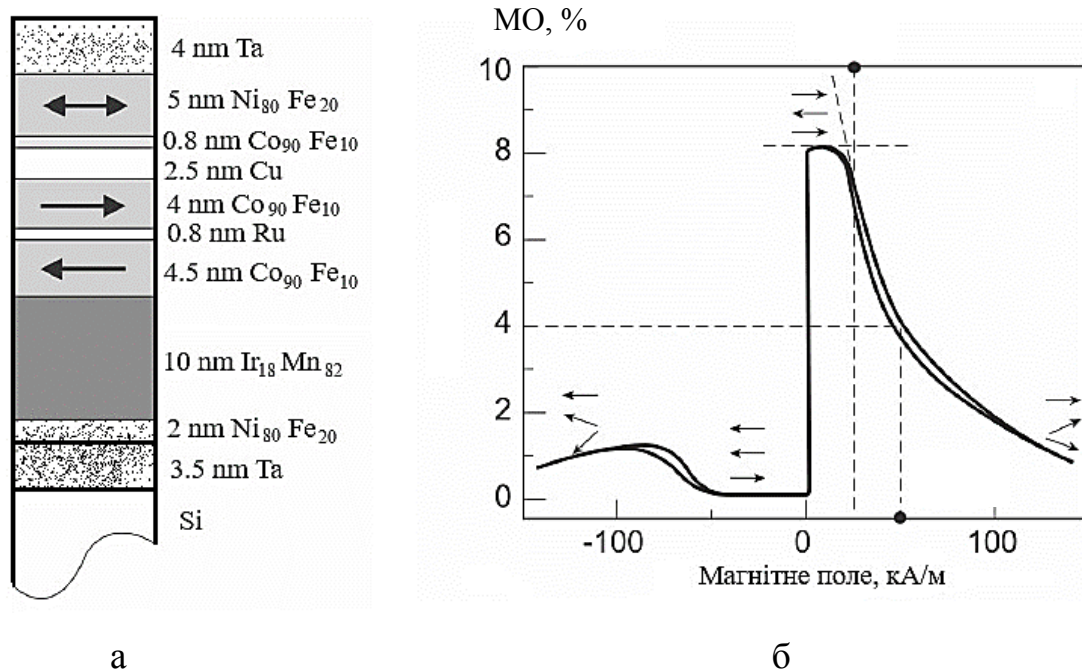


Рис. 1.3 – Структура спін-клапану з використанням синтетичного антиферомагнітного шару (а) та залежність його магнітоопору від приложеного магнітного поля при 298 К (б). Із роботи [16]

антиферомагнетиках (рис. 1.2 в), таких як NiO або Fe_2O_3 , привели до розуміння того, що розсіювання на зовнішніх межах не є обов'язково дифузійним, а може бути (частково) дзеркальним. Зниження дифузійних меж розсіювання призводить до збільшення МО і до зміщення оптимальної товщини феромагнітного шару до низьких значень. Перші спостереження зміщення оптимальної товщини шару феромагнетика до дуже низьких значень, в поєднанні з відносно високими МО, були отримані з досліджень Егелгофа та ін. [17] в одно- і подвійних спін-клапанах з використанням NiO . Вони були першими, хто припустив, що дзеркальне відображення може відігравати певну роль. При вивченні оптимальних товщин шару феромагнетика для спін клапанів на основі $\text{NiO} / \text{Co} / \text{Cu} / \text{Co}$, вони виявили, що оптимальне співвідношення МО отримане для дещо тоншого нижнього шару Co . Такий ефект очікується у випадку коли розсіювання на NiO є частково дзеркальним. Підтримка цієї гіпотези була надана

експериментальними та модельними дослідженнями Swagten і ін. (1996, 1998). Вони досліджували спін-класан типу NiO / Co / Cu / Co / Cu / NiO і зробили порівняння із "стандартним" суцільнометалевим спін-класаном на основі Fe₅₀Mn₅₀. Шар Cu мав функцію магнітного відокремлення верхнього шару NiO від вільного шару Co. Шар NiO безпосередньо на поверхню підкладки наносився при 473 К, щоб забезпечити текстуру [111] структури. Інша частина багат шарової структури була отримана за кімнатної температури, щоб уникнути взаємної дифузії між окремими шарами.

Найбільші величини МО (18%) за кімнатної температури були отримані Сугитою та ін. для спін-класанів типу Fe₂O₃/Co/Cu/Co/Cu. Шар антиферромагнетика α-Fe₂O₃ (50 нм) був епітаксійно вирощений на плоскій полірованій монокристалічній підкладці α-Al₂O₃.

Дослідження спін - класанів на основі NiO були в основному вмотивовані очікуванням вищої термічної стабільності обмінного поля зміщення в порівнянні з Fe₅₀Mn₅₀. Чудова корозійна стійкість є ще однією перевагою. Спін-класани розроблені на основі NiO є оптимізованим поєднанням високого магнітоопору (14%), високої чутливості 11% / (кА / м) і невеликої коерцитивності ($H_c \approx 0,1$ кА / м).

Надзвичайно вдалою була концепція розроблена групою Каманачі (рис. 1.1 г - є). Дуже тонкий дзеркально відображений нано-оксидний шар у складі спін-класана дозволяє отримати високі значення МО (до 18%). За допомогою нано-оксидних шарів в запіннінгованому шарі сильний обмінний зв'язок повинен бути збережений, для того, щоб зберегти велику ефективність зміщення обмінного поля. Нано-оксидні шари поблизу вільного шару переважно повинні бути немагнітними, або вони повинні бути відокремлені від вільного шару шляхом використання немагнітного нижнього шару. Немагнітні нано-оксидні шари поблизу вільного шару можуть бути отримані з немагнітних оксидів Cu, Ta або Al.

Систематичне дослідження впливу нано-оксидних шарів на значення МО було здійснено для спін-кляпанів зі структурою $(\text{IrMn})/\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/(\text{CoFeO}_2)/\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}/\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}/\text{Cu}/\text{TaO}_x$ [17].

Спін-кляпани на основі нано-оскидних шарів можуть забезпечити комбіновані переваги: дзеркальну межу розсіювання на межі з оксидом, високу термічну стабільність металевих антиферромагнетиків, таких як PtMn або $\text{Ir}_{20}\text{Mn}_{80}$, з підвищеною магнітною і тепловою стійкістю і дуже малою ефективною товщиною вільного магнітного шару. Крім того вони здатні поліпшити термічну стабільність.

1.3 Використання магнітних наночастинок на основі Fe і Co при формуванні функціональних елементів спін-кляпанів

Подальша модифікація спін-кляпанних структур може бути здійснена шляхом введення додаткових шарів або заміна певних функціональних шарів на шари іншої структури. Однією з найперспективніших методик такої заміни стало використання як функціонального феромагнітного або антиферомагнітного шару впорядкованих масивів наночастинок в провідній або непровідній матриці у вигляді тонкого шару [18].

1.3.1 Методи отримання магнітних наночастинок

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

НЧ вважаються співосадження, гідротермальний синтез, мікроемulsії, золь-гель реакції.

Важливим питанням залишається синтез магнітних НЧ із збереженням їх стабільності у розчинах протягом тривалого часу без утворення агломерацій або осаду. Для вирішення цієї задачі застосовують різні шляхи їх модифікації, тобто ізоляції одна від одної у розчині (рис. 1.4).



Рисунок 1.4 – Схематичне зображення функціоналізованої магнітної наночастинки. Із роботи [18]

Стабілізація досягається регулюванням сил електростатичного відштовхування [19]. Частилки втрачають стабільність у водному середовищі, коли щільність поверхневого заряду набуває дуже низьких значень. Критичне значення цієї величини називають ізоелектричною точкою або точкою нульового заряду. Тому регулювання електростатичного потенціалу є необхідною умовою отримання стабільного розчину магнітних НЧ. Для попередження агломерацій під час або після синтезу часто використовують ПАР або полімери [20]. Також одним із перспективних напрямів модифікації НЧ вважається їх покриття біологічно активними речовинами (глюконова, лактобіонова, або поліакрилова кислоти) [21]. Це робить можливим їх подальше широке використання у медицині. Ферити шпінелі із хімічною формулою $Me^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$, де Me^{2+} - іон двовалентного металу, а іони заліза Fe^{3+} тривалентні, характеризуються кристалічною структурою типу шпінель.

Уперше вона була винайдена голландськими вченими Е. Вервейем та Е. Хелманом із лабораторії «Філіпс Електронікс» під час другої світової війни (відповідна робота була опублікована у 1947 році [22]). У випадку простих феритів Me представляє один із двовалентних іонів перехідних елементів, наприклад Mn, Ni, Co, Mg. Можлива також комбінація цих іонів (тверді розчини феритів або змішані ферити). Тривалентні іони заліза у MeFe_2O_4 можуть бути повністю або частково заміщені іншими тривалентними іонами, наприклад Al^{3+} або Cr^{3+} (змішані ферити-алюмінати або ферити-хроміти).

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

Таким чином, елементарна комірка шпінелі представляє собою куб із подвоєним ребром: вона складається із 8 катіонів A, 16 катіонів B та 32 аніонів кисню [23]. Для кращого уявлення структури шпінелі її елементарну комірку (куб) ділять на вісім «під-кубів» (октантів).

На рис. 1.5 представлено мікрознімки отримані методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) та високороздільної ПЕМ (ВРПЕМ) для НЧ Fe_3O_4 та CoFe_2O_4 виготовлених за допомогою термолізу [24]. Монокристалічні НЧ NiFe_2O_4 з інверсною структурою шпінелі та просторовою групою $Fd3m$ отримані методом співосадження досліджувались авторами роботи [25].

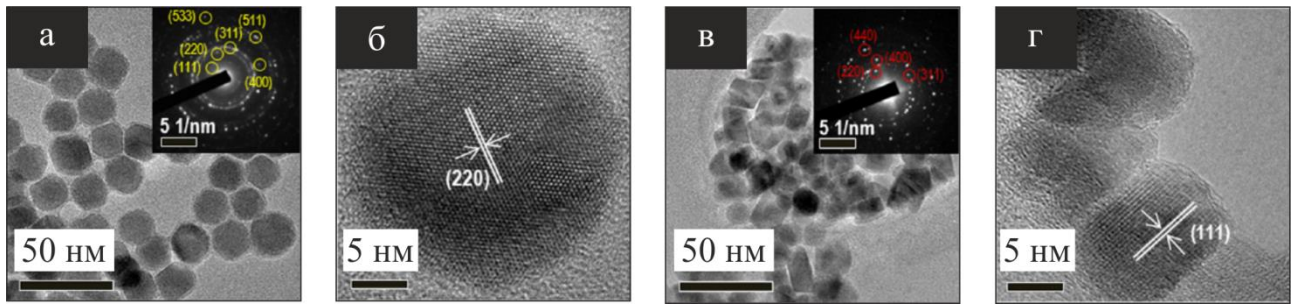


Рисунок 1.5 – Типові мікрознімки отримані методом просвічуючої електронної (а, в) та високороздільної просвічуючої електронної (б, г) мікроскопії НЧ Fe_3O_4 та CoFe_2O_4 . Вставки на позиціях (а) і (в) ілюструють дифракційні картини НЧ Fe_3O_4 та CoFe_2O_4 , відповідно. Із роботи [24]

1.3.2 Формування функціональних шарів із масивів магнітних наночастинок

Дослідження фізичних властивостей та подальше застосування магнітних наночастинок ефективно при формуванні упорядкованих масивів наночастинок (УМНЧ) (рис. 1.6), що передбачає формування суцільних плівок цих матеріалів на підкладках відносно великої площі. Більш того, цікавим є формування комбінованих мультишарів таких матеріалів для створення приладів із наперед заданими характеристиками. Для отримання суцільних шарів створено чимало

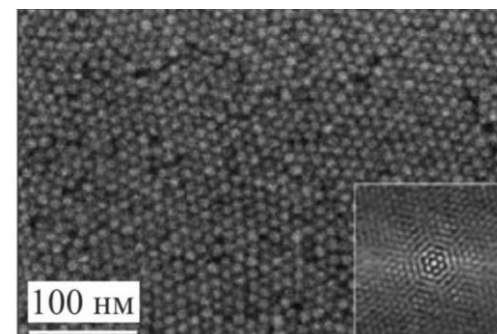


Рисунок 1.6 – Зображення масиву наночастинок отриманих методом Ленгмюра-Блоджетт. Із роботи [26]

методів таких як занурення, спін-коатинг [27], розпилення спреєм, Ленгмюра-Блоджетт [28] та ін. Їх комбінування дозволяє успішно створювати мультишари будь-яких матеріалів із довільною послідовністю. Важливу роль при формуванні суцільного шару відіграє концентрація матеріалу у розчиннику. Це стосується переважно методів занурення та спін-коатингу, де за низьких концентрацій практично неможливо отримати суцільний шар матеріалу на поверхні підкладки. Для методу Ленгмюра-Блоджетт низька концентрація компенсується більшою кількістю матеріалу нанесеного на поверхню розділу вода/повітря. Особливості розподілу магнітних НЧ оксидів заліза нанесених методом спін-коатингу на підкладки SiO_2/Si досліджувались у роботі [29]. Вплив надлишкової концентрації сурфактанту на рівномірне упорядкування НЧ FePt на підкладках Si/SiO_2 вивчався авторами роботи [30] із використанням методу занурення. Технології синтезу НЧ дозволяють досягати їх відносно високих концентрацій у розчині.

Поряд із пошаровим формуванням масивів НЧ досить часто використовують методики термічного випарування у вакуумі і хімічної модифікації для декорування різних поверхонь, наприклад графену, наночастинками. При термічному випаруванні на поверхню формуються металічні кластери, що обумовлено особливостями її змочування. Розмір таких кластерів залежить від кількості нанесеного матеріалу та температури підкладки. Зазначені підходи дозволяють декорувати поверхні різноманітними НЧ забезпечуючи відмінну взаємодію на електронному рівні.

1.4 Застосування додаткових функціональних шарів при формуванні спін-клапанів

Мультишари на основі Co і Cu, у яких спостерігаються максимальні значення гігантського магнітоопору серед металевих наноструктур мають безліч переваг якщо вони сформовані у вигляді мультишарових структур з товщиною окремих шарів до 2-3 нм (див., наприклад, [31]). При більших

товщинах у спін-кляпанних структурах спостерігаються небажані ефекти пов'язані з посиленням інтенсивності протіканням дифузійних процесів та утворенням неупорядкованих твердих розчинів [32], що призводять до погіршення стабільності роботи приладових елементів створених на їх основі. Вважається доцільним використання замість одного із функціональних феромагнітних шарів мультишару.

Іншим важливим додатковим шаром може бути Ru. Більшість науковців вважають шари Ru товщиною в діапазоні від 0,7-0,9 нм найбільш придатними для антиферомагнітного поєднання шарів Co або шарів зі сплаву $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ в спін-кляпанних структурах на основі синтетичних антиферомагнетиків. Параметр міжшарового з'єднання для ($\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ / 0,8 нм Ru / $\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$) може бути від -1,5 до -1,7 мДж / м² [3]. Крім того прошарки Ru з товщиною близько 0,8 нм призводять до підвищення адгезії, але у той самий час перемішування шарів Co і Ru призводить до поганої термостабільності.

У роботі [2] запропонували реалізувати більш чутливі головки для зчитування за допомогою спін-кляпанів з вільним шаром, який складається із синтетичного ферімагнетика у вигляді тришарової системи. Так як і в синтетичних ферімагнетиках тонкий шар Ru з'єднує два феромагнітних шари антиферомагнітно. Звичайно, тришарова система має бути ферімагнітною (не антиферомагнітною), так щоб вільний шар залишався.

Систематичне дослідження властивостей тонких плівок Ru почалося порівняно недавно з робіт [33]. Хоча Ru активно використовувався у метолофізиці для підвищення міцності сплавів. Цей досвід застосування Ru став у нагоді при створенні стійких функціональних приладових структур спінтроники в поєднанні з магнітними металами VIII групи (Co, Fe та Ni).

В роботах [34-35] приведені результати дослідження фазового складу тонких плівок Ru. Можна зробити висновок, що складності при отриманні та дослідженні нанорозмірного Ru викликані його хімічною активністю, оскільки поряд з фазою ГЦП- Ru автори фіксують оксидну фазу Ru_2O_3 .

РОЗДІЛ 2

ФОРМУВАННЯ СПІН-КЛАПАННИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ Co I Cu TA Fe I Au АБО Ag ТА МАГНІТНИХ НАНОЧАСТИНОК ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХ ФІЗНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Необхідною умовою отримання ефективних функціональних елементів спінтроники є висока якість їх окремих складових. У такому разі можливо досконало прослідкувати вплив кожного фрагменту на вихідні параметри наноелектронного приладу. Ключове питання формуванні систем на основі наноматеріалів полягає у характері їх розподілу на підкладках. На сьогодні найефективнішим методом залишається вакуумна технологія термоосадження, яка дозволяє контролювати процес утворення наноструктурованих плівок на великих площах. Основна мета розробки нової методики формування систем спін-клапанного типу з використанням наночастинок полягає в отриманні оптимальних параметрів утворення наноструктурованих матеріалів для їх подальшого використання як функціональних елементів спін-клапанних структур.

2.1 Формування спін-клапанних структур на основі Co і Cu та Fe і Au або Ag

До спін-вентельних структур відносять структури, які складаються з двох феромагнітних шарів, розділених шаром немагнітного матеріалу. Різниця в коерцитивності феромагнітних шарів досягається шляхом підбору їх товщини та типу матеріалу. Як матеріал феромагнітних шарів були вибрані магнітом який Fe та магнітожорсткий Co. Як немагнітний розділяючий шар були вибрані Au або Cu. Товщина магнітних шарів вибиралася виходячи з міркувань того, що товщина шару магнітом'якого матеріалу повинна складати приблизно 16 % від товщини шару магнітожорсткого матеріалу. Відповідно були вибрані товщини 3 та 20 нм. При виборі товщини

немагнітного матеріалу ставилась наступна задача: виключити появу поля зміщення, що є мірою зв'язку феромагнітних шарів. Дана взаємодія може виникнути через наявність мікроотворів у немагнітному шарі, або внаслідок магнітостатичного зв'язку, що обумовлений шорсткістю поверхонь шарів. Оптимальне значення товщини немагнітного прошарку становить (5 – 6) нм. При такій товщині досягається окреме перемагнічування феромагнітних шарів тобто виникає антиферомагнітне впорядкування. Слід відмітити що такі спін-клапани зазвичай називають псевдоспін-вентильними структурами.

Багат шарові металеві структури конденсувалися методом термічного випарування на аморфні кремнієві підкладки з природним шаром оксиду кремнію SiO_2/Si при тиску залишкових газів $1 \cdot 10^{-7}$ Па. Швидкість конденсації шарів підбиралася таким чином, щоб звести до мінімуму ймовірність їх перемішування. Вона становила 0,3; 0,3 та 0,9 нм/хв. для Co, Fe та Au.

За методикою описаною вище були сформовані структури спін-вентильного типу на основі Fe та Co. А саме $\text{Au}(3)/\text{Co}(3)/\text{Au}(6)/\text{Fe}(20)/\text{П}$, $\text{Au}(3)/\text{Fe}(20)/\text{Au}(6)/\text{Co}(3)/\text{П}$, $\text{Au}(3)/\text{Fe}(3)/\text{Au}(6)/\text{Co}(20)/\text{П}$ та $\text{Au}(3)/\text{Co}(20)/\text{Au}(6)/\text{Fe}(3)/\text{П}$.

Для порівняння були отримані тришарові зразки на основі Ag та Co шляхом пошарової конденсації у вакуумній установці ВУП-5М (тиск газів залишкової атмосфери 10^{-3} - 10^{-4} Па). Конденсація здійснювалася методом електронно-променевого випарування при температурі підкладки (П) $T_{\text{п}} = 430$ К з наступним термовідпалюванням до $T_{\text{в}} = 750$ К. Товщини магнітних шарів залишалася сталими і становили відповідно 5 і 30 нм. Товщина немагнітного прошарку змінювалася в межах від 5 до 12 нм для того щоб підібрати значення, при якому можна виключити появу прямої обмінної взаємодії між шарами феромагнетиків та шунтування структури в цілому. Вимірювання товщини зразків проводилося в процесі конденсації методом кварцового резонатора.

Для дослідження впливу термообробки на фізичні властивості сформованих наноструктур проводилося відпалювання у вакуумі за схемою

«нагрівання → витримка при заданій температурі протягом 20 хв. → охолодження». Термообробка зразків проводилась у вакуумній камері при тиску залишкової атмосфери 10^{-4} Па. Зразки відпалювалися у вакуумі до температур $T_v = 450, 600$ та 750 К. Такий підхід дозволив мінімізувати вплив кисню на досліджуваний зразок при високих температурах. Для рівномірного нагрівання була використана система з керамічним нагрівальним елементом Testra HTR1001 та контролером з пропорційно-інтегрально-диференціальним регулятором Testra HC3500 [36]. Керування процесом відпалу відбувалось із використанням ПК та програмного забезпечення розробленого у середовищі програмування LabVIEW 12. Процеси нагрівання та охолодження проводились із постійною швидкістю 4-5 К/хв, для рівномірного проходження процесів фазових перетворень.

Для дослідження впливу застосування додаткових функціональних шарів на фізичні властивості спін-клапанів були отримані серії зразків спін-клапанного типу Au(10)/Co(x)/Cu(x)/Co(20)/П, де $x = 6 - 10$ нм; серія зразків спін-клапанного типу з використанням мультишарів Au(10)/[Cu(3)/Co(3)] $_n$ /Cu(5)/Co(20)/П і Au(10)/Co(6)/[Cu(5)/[Cu(3)/Co(3)] $_n$ /П та серія відповідних мультишарів Au(10)/[Cu(3)/Co(3)] $_n$ /П, де $n = 4 - 14$. Всі зразки покривалися верхнім допоміжним захисним шаром Au(10) для запобігання окисненню робочих шарів Co та забезпечення надійного контакту при вимірюваннях опору. Таким чином спін-клапані структури запропоновано модифікувати, замінивши один магнітний шар мультишаром. Зазначимо, що застосування мультишарів при формуванні спін клапанів було вивчено і раніше (див., наприклад, [7]), але здебільшого мова йде про спін-клапанний ефект в структурах на основі мультишарів або використання мультишарів на основі рідкоземельних та феромагнітних металів для формування антиферомагнітного шару в спін-клапані. У нашому випадку передбачалося, що мультишар може збільшити термічну стійкість всієї приладової плівкової структури. Крім того мультишар у складі спін-клапана може працювати самостійно, що значно розширює функціональність такої структури як

приладового елемента спінтроники або чутливого елемента сенсорної електроніки.

2.2 Формування масивів магнітних наночастинок

Наночастинки CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 і Fe_3O_4 , які використовувалися у наших дослідженнях, були отримані методом хімічного синтезу авторами роботи [37] та використовувались без змін.

У дослідженнях НЧ наносились на підкладки модифікованим методом Ленгмюра-Блоджетт на межі поділу повітря/вода в умовах атмосфери (рис. 2.1). Даний метод полягає у формуванні шару матеріалу на поверхні води (1) та її поступовому переносі на підкладку (4). Нанесення розчину необхідного матеріалу відбувалось методом капання із використанням прецизійного лабораторного мікрошприця об'ємом 50 мкл. НЧ наносились із розчину у хлороформі, який ідеально підходить для цього процесу за рахунок високої швидкості випарування. З іншого боку він приводить до агломерації НЧ. Для запобігання їх перемішування із водою через високу масу органічного розчинника, 1 мл хлорної кислоти розмішували в 1 л води. Контроль величини поверхневого натягу для ефективного формування моно- або мультишарових плівок відбувається із використанням вагів Вільгельмі (2), які з'єднуються із поверхнею води через спеціальний хроматографічний папір. Після досягнення певного початкового значення величини поверхневого натягу (1-2 мН/м) починається етап формування шару шляхом повільного стискання тефлонових бар'єрів (3). Цей процес проводився повністю в автоматичному режимі із використанням спеціального програмного забезпечення. Після досягнення

необхідної величини поверхневого натягу вода повільно відкачується із тефлонової ванни (5) у результаті чого сформований шар осаджується на поверхню підкладки. Досягнення необхідного значення величини поверхневого натягу не завжди свідчить про формування суцільного шару на

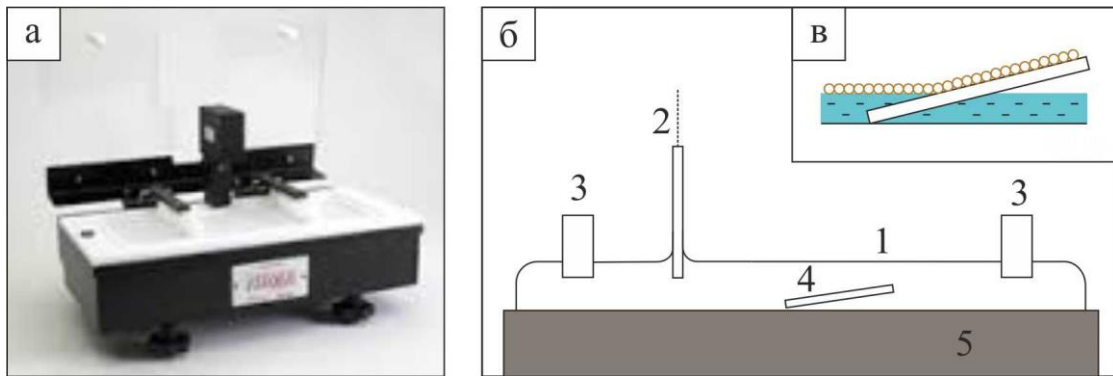


Рисунок 2.1 – Установка для нанесення наноструктурованих плівок методом Ленгмюра-Блоджетт (а). Схематичне зображення основних конструктивних елементів (б): 1 – поверхня води; 2 – датчик поверхневого натягу (ваги Вільгельмі); 3 – тефлонові бар'єри; 4 – зразок; 5 – тефлонова ванна.

Осадження сформованого шару на підкладку (в)

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

Суть методу Брюстерівської мікроскопії [38] полягає у тому, що для паралельно поляризованого пучка світла, існує кут θ , при якому відсутнє віддзеркалення від поверхні, тобто випромінювання повністю поглинається. Використання даної методики суттєво розширює можливості для дослідження формування будь-яких плівок на поверхнях рідин, оскільки кожна рідина має унікальне значення Брюстерівського кута. Для води величина цього кута складає 53° і розраховується за формулою 2.1:

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

де n – індекс заломлення відповідної фази.

Зовнішній вигляд та схематичне зображення принципу роботи

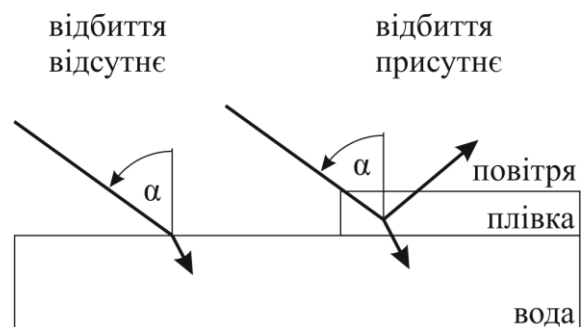
використаної у дослідженнях установки для проведення Брюстерівської мікроскопії приведено на рис. 2.2. Лазерний пучок проходить через поляризатор та направляється на поверхню води із сформованим шаром матеріалу під кутом 53° . Віддзеркалені промені реєструються за допомогою об'єктиву оптичного мікроскопу. У результаті формується двокольоровий контраст на якому ділянки чорного кольору відповідають за поверхню води без матеріалу.

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

Методика Ленгмюра-Блоджетт втрачає ефективність при використанні підкладок із гідрофобною поверхнею, оскільки не всі матеріали однаково якісно можуть бути нанесені на них. Використані у дослідженнях НЧ Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 та NiFe_2O_4 не є виключенням. У такому разі, при необхідності



а



б

Рисунок 2.2 – Зовнішній вигляд установки для проведення Брюстерівської мікроскопії (а) та схематичне зображення принципу роботи (б)

нанесення шару НЧ на гідрофобну поверхню доречно застосовувати методику спін-коатингу [39]. Дана технологія полягає у розподілі розчину по поверхні підкладки під дією відцентрових сил. Характер такого розподілу залежить від швидкості обертання, густини розчину та типу розчинника і поверхні. Зовнішній вигляд спін-коатера SCI-10 та схематичне зображення процесу спін-коатингу показано на рис. 2.3.

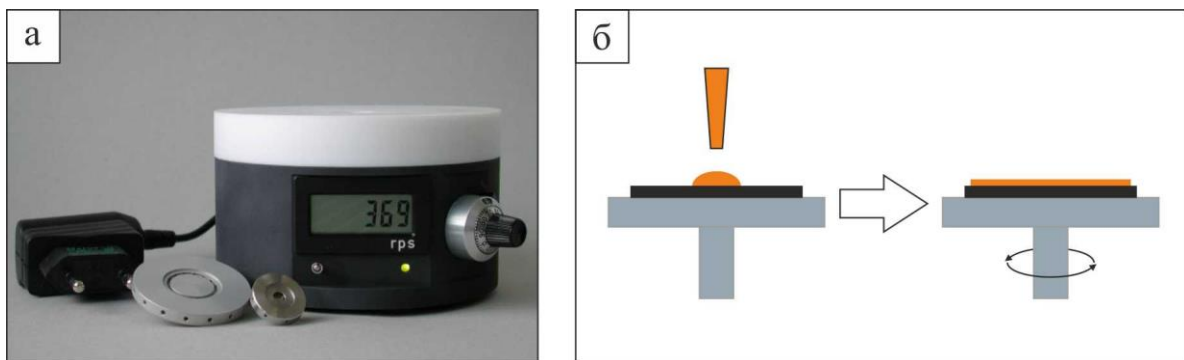


Рисунок 2.3. – Зовнішній вигляд спін-коатера SCI-10 (а) та схематичне зображення процесу спін-коатингу (б)

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

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

із концентраціями 1, 5, 10, 25, 50, 75, 100 мкг/мл на кремнієві підкладки (SiO_2 (500 нм) / Si (001)) що обертались із швидкостями 10, 25, 50, 75 об/с.

2.3 Підготовка підкладок перед нанесенням наноструктурованих плівок

Рівномірне перенесення сформованого на поверхні води шару будь-якого матеріалу на підкладку можливе лише за високого ступеня гідрофільності останньої. Тому етап підготовки зразків має не менш важливе значення, ніж процес формування двовимірного масиву наноструктурованого матеріалу. Електрофізичні та магніторезистивні властивості досліджувались на кремнієвих підкладках із 500 нм шаром діоксиду кремнію (Si/SiO_2 (500 нм)). Їх використання обумовлено мінімізацією впливу кремнієвої основи на проходження струму у досліджуваній системі [40]. Використане при вивченні спектрофотометричних властивостей кварцове скло дозволило розширити діапазон досліджуваних довжин хвиль до глибокого ультрафіолету. Для попередньої очистки на робочу поверхню підкладок наносився шар полімерного лаку. Після його висихання протягом 15 - 20 хв. в умовах атмосфери підкладки переносились до лазерної маркувальної системи TruMark 5000 (компанія «TRUMPF», Німеччина) для нарізання зразків однакових геометричних розмірів. Шар полімеру видалявся із поверхні зразка вже безпосередньо перед осадженням методом Ленгмюра-Блоджетт. Для покращення гідрофільних властивостей такі підкладки опромінювались ультрафіолетовим випромінюванням ($\lambda = 254$ нм) протягом 15 хв. Зазначений оптимальний час було підібрано експериментально контролюючи величину контактного кута.

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

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

2.4 Методика дослідження структури та фазового складу плівкових зразків

Аналіз структурно-фазового стану сформованих наноструктур проводився після їх безпосереднього формування на підкладках та після термічної обробки при температурах 750 К, 900 К і 1100 К.

Мікроструктурні та дифракційні дослідження проводились методом просвічуючої електронної мікроскопії за допомогою електронного мікроскопа ПЕМ-125К у світлопольному режимі та дифракції/мікродифракції електронів. У якості підкладок для цих досліджень було використано карбонові сіточки виготовлені за стандартною процедурою підготовки підкладок для мікроскопічних досліджень [41]. Плівка карбону була отримана методом термічного нанесення у вакуумній камері ВУП 5М при тиску залишкової атмосфери 10^{-4} Па.

Для обробки електронограм отриманих методом просвічуючої електронної мікроскопії було розроблено спеціальне мультифункціональне програмне забезпечення у середовищі програмування LabVIEW 2010. Реалізований у програмі алгоритм розшифровки електронограм складається із двох етапів і відповідає загальноприйнятій методиці аналізу дифракційних картин.

На першому етапі для визначення сталої приладу C обробляється зображення дифракційної картини отриманої від еталонного зразка (наприклад, плівки Al товщиною 30÷40 нм). За допомогою програмного функціоналу

визначається центр дифракційної картини та знаходяться необхідні для розрахунку діаметри кілець.

Аналіз електронограми досліджуваного зразка відбувається на другому етапі із використанням аналогічної процедури пошуку центру та визначення дифракційних кілець для розрахунку. Відмінність від першого етапу полягає у розрахунку невідомих міжплощинних відстаней d_{hkl} та параметрів решітки (a , c) на основі діаметру дифракційних кілець та розрахованої раніше сталої приладу S . Для розрахунку використовуються відомі співвідношення для кристалів кубічної та гексагональної сингоній.

Для точної оцінки топології поверхні сформованих наноструктур, характеру пакування НЧ, а в окремих випадках і фазового складу, широко застосовується атомно-силова мікроскопія (АСМ). У наших дослідженнях використовувався атомно-силовий мікроскоп «Джен Шен Едж» компанії [42]. АСМ модуль дає можливість проводити вимірювання у двох режимах: контактному та напівконтактному (тепінг). При дослідженні плівок із НЧ або 2D матеріалів було використано напівконтактний режим, що значно знижує вплив скануючого зонду на поверхню зразка. Максимальна область сканування складає 100 мкм, що дозволяє якісно дослідити упорядкованість та якість масивів НЧ. Для сканування у великих діапазонах було використано зонди ТЕСПА, із величиною радіусу округлення порядку 15-20 нм. Отримання вищої роздільної здатності для дослідження локального характеру пакування НЧ або нанорозмірного МШГ стає можливим при використанні зондів ТЕСПА-С.

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

На рис. 2.4 а приведені зображення топології поверхні шарів із НЧ CoFe_2O_4 отриманих методом Ленгмюра-Блоджетт.

АСМ не завжди ефективна при дослідженні характеру розподілу масивів НЧ на поверхні підкладки. Це пов'язано із відносно високим часом та малим

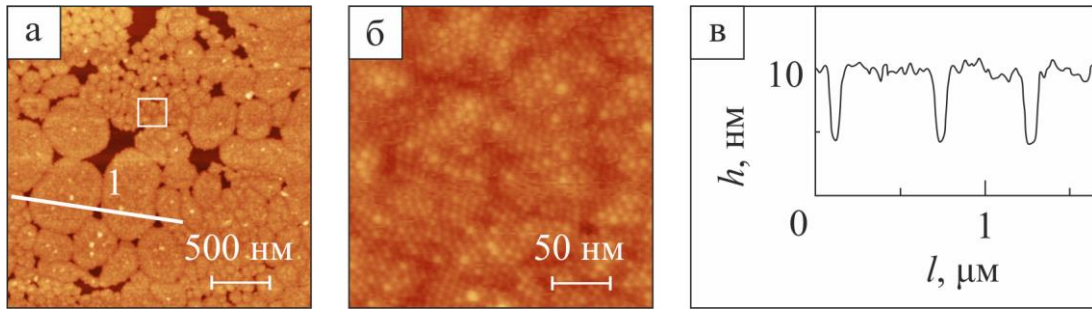


Рисунок 2.4 – Топологія поверхні (а), переріз по лінії 1 (в) та зображення високої роздільної здатності (б) упорядкованих масивів НЧ CoFe_2O_4 , отриманих методом Ленгмюра-Блоджетт

діапазоном вимірювань. Разом із цим при дослідженні нанооб'єктів із розмірами близькими до радіусу скруглення зонду, завжди має місце ефект конволюції [43], що перешкоджає отриманню точних даних про геометричні розміри досліджуваних об'єктів. Для таких задач ідеально підходить растрова або просвічувальна електронна мікроскопія. У дослідженнях використовувався растровий електронний мікроскоп JEOL JSM 7500F. Детальна інформація про конструкцію даного мікроскопу та принцип роботи PEM взагалі наведено у [44]. Рис. 2.5 показує PEM знімки УМНЧ Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 та NiFe_2O_4 сформовані методом Ленгмюра-Блоджетт.

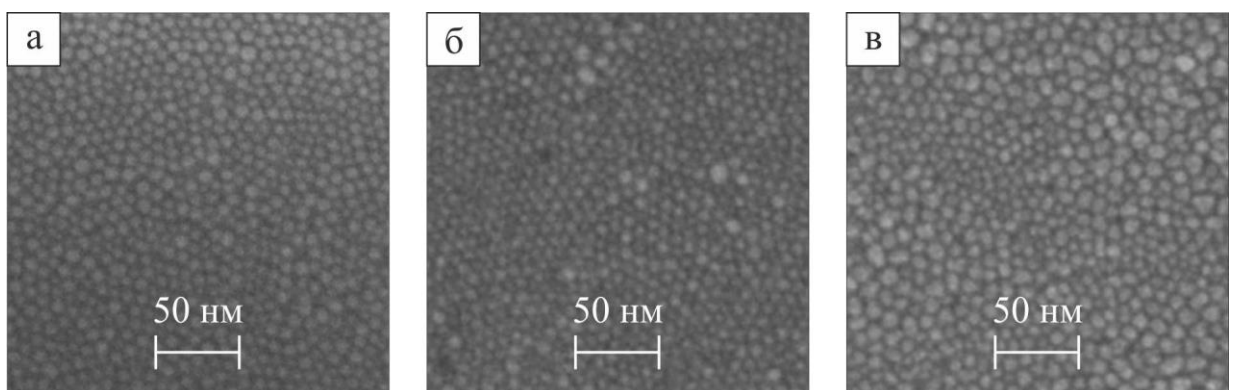


Рисунок 2.5 – PEM зображення упорядкованих масивів НЧ Fe_3O_4 (а), CoFe_2O_4 (б) та NiFe_2O_4 (в) сформованих на поверхні розділу вода/повітря методом Ленгмюра-Блоджетт та осаджених на підкладку $\text{SiO}_2(500 \text{ nm}) / \text{Si}(001)$

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

2.5 Методика дослідження дифузійних процесів у багатошарових плівкових структурах

Вторинно-іонна мас-спектрометрія (ВІМС) або іонний мікроаналіз є одним із сучасних фізичних методів визначення елементного та ізотопного складу тонких плівок та поверхні твердого тіла. Він ґрунтується на аналізі результатів зондування досліджуваного зразка пучком прискорених первинних іонів з енергією 1–20 кеВ. При взаємодії з поверхнею ці іони викликають низку процесів і явищ. Для отримання інформації у методі ВІМС використовуються позитивно або негативно заряджені іони, або нейтральні атоми мішені. Простіше використовувати вторинні іони. Оскільки бомбардування досліджуваного зразка первинними іонами призводить до розпилення мішені, то метод ВІМС, окрім якісного і кількісного аналізів, дозволяє здійснювати ще й пошаровий аналіз. Підбираючи енергію зондуючих іонів і примусивши їх рухатися по поверхні мішені, можна пошарово її стравлювати й одночасно аналізувати за допомогою мас-спектрометра хімічний склад розпиленої речовини, тобто одержувати інформацію про розподіл елементів за глибиною зразка.

Для проведення досліджень використовувався вторинно-іонний мас-спектрометр МС-7201 М. Основними блоками пристрою є: джерело первинних іонів, пристрій для установки аналізованих зразків(мішеней), електростатичні лінзи, що витягують вторинні іони, мас-аналізатор і система реєстрації мас-спектра.

Досліджуваний зразок уводиться через шлюз і розміщується на маніпуляторі у вакуумній камері. Зразок бомбардується пучком первинних

іонів. Вибиті з мішені вторинні іони, збираються системою електростатичних лінз, фокусуються у вузький пучок і направляються в часопролітний мас-аналізатор, де відбувається їхній розподіл на пучки іонів з однаковим відношенням маси іона m до його електричного заряду q . Після розділення групи іонів з однаковим відношенням m/q потрапляють у систему реєстрації, де створюють іонні струми, величина яких пропорційна кількості іонів у відповідному пучку. Спочатку ці струми підсилюються, а потім реєструються у вигляді мас-спектру електронним самописним приладом або, пройшовши цифрову обробку в аналого-цифровому перетворювачі, персональним комп'ютером. У першому випадку мас-спектр реєструється на діаграмній стрічці, у другому випадку — виводиться на екран монітора ПК [45]. При дослідженні елементного складу зразків методом ВІМС використовувалися підкладки з ситалу. Розшифровка мас-спектрів вторинних іонів, отриманих у результаті бомбардування зразків первинними іонами Ar^+ з енергією 5 кеВ, проводилася згідно методики, описаної в [45].

РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН ТА ДИФУЗІЙНІ ПРОЦЕСИ У СПІН-КЛАПАННИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ Co I Cu ТА Fe I Au АБО Ag ТА МАГНІТНИХ НАНОЧАСТИНОК

Характер протікання різних фізичних процесів у спін-клапанах на основі нанорозмірних матеріалів сильно залежить від їх розмірів та структурно-фазового стану. Це обумовлено високим відношенням площі поверхні до об'єму нанооб'єктів. Структурно-фазовий стан може змінюватись у залежності від умов нанесення та подальшої обробки. Тому, перед проведенням досліджень із використанням нанорозмірних матеріалів як функціональних шарів різних приладових структур необхідно проводити їх аналіз для чіткого уявлення структури і можливості подальшого прогнозування властивостей для їх ефективного використання при формуванні функціональних елементів спінтроники з наперед заданими властивостями.

3.1 Фазовий склад плівкових наноструктур спін-клапанного типу на основі Co і Cu та Fe і Au або Ag

На рис. 3.1 представлені типові дифракційні картини від спін-вентильних структур Au(3)/Co(3)/Au(6)/Fe(20)/П, Au(3)/Fe(3)/Au(6)/Co(20)/П та Au(3)/Co(20)/Au(6)/Fe(3)/П при різних температурах відпалювання. Аналіз фазового складу цих наноструктур на основі Fe та Co свідчить про те, що у структурах всіх чотирьох типів після конденсації зберігається індивідуальність окремих шарів. На електроннограмах фіксуються лінії, що належать ОЦК-Fe, ГЦП-Co та ГЦК-Au. Середній параметр ґратки для трьох компонент структур становить $\bar{a}(\text{Au}) = 0,408 \pm 0,001$ нм, $\bar{a}(\alpha\text{-Fe}) = 0,288 \pm 0,001$ нм та $a(\text{ГЦП-Co}) = 0,251$ нм, $c(\text{ГЦП-Co}) = 0,407$ нм. Процес термовідпалювання до 450 К не призводить до змін фазового стану у псевдоспін-вентелях всіх чотирьох типів, параметри ґраток компонент структури також не змінюються.

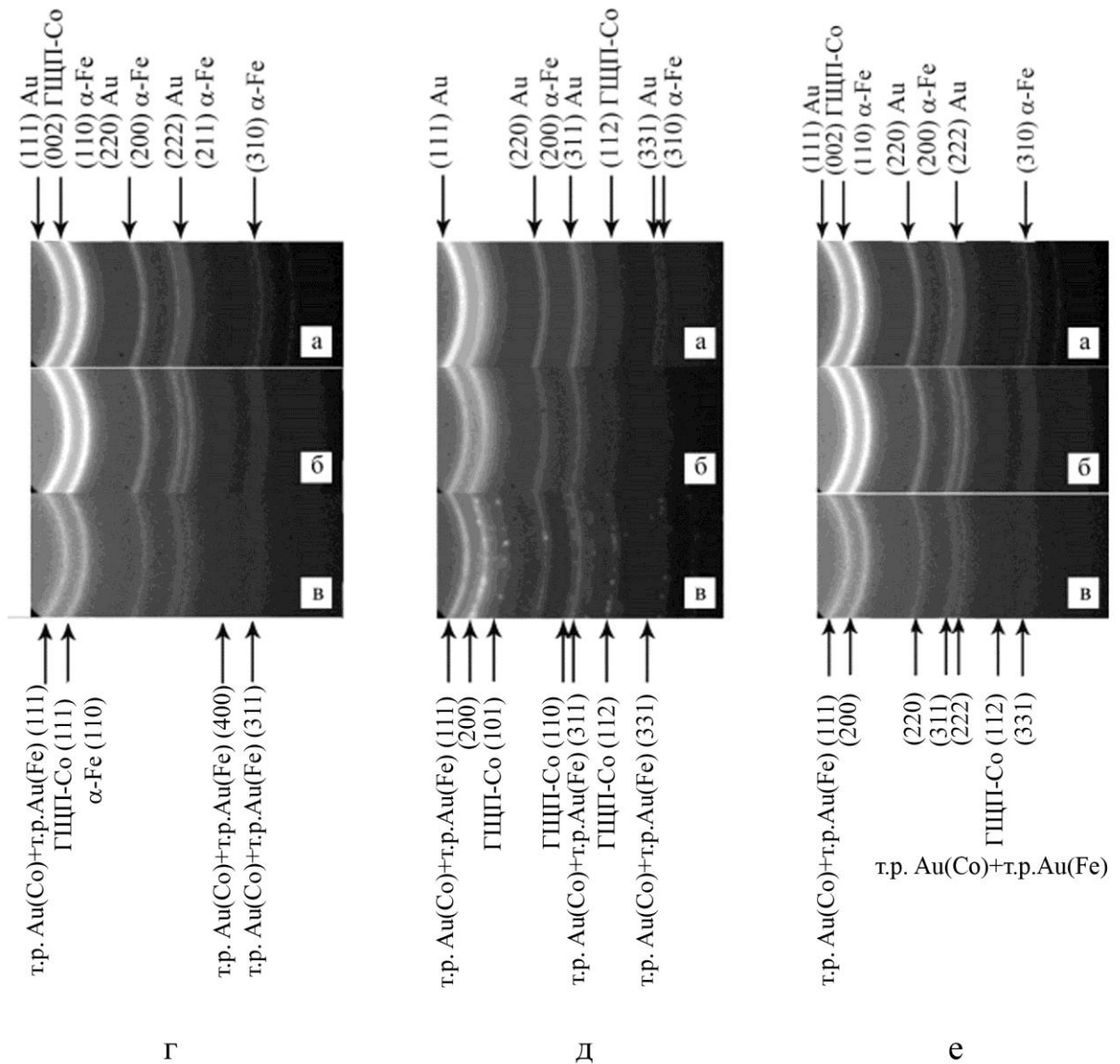


Рисунок 3.1 – Дифракційні картини від багат шарових плівкових систем у вигляді спін-вентильних структур Au(3)/Co(3)/Au(6)/Fe(20)/Π (Г), Au(3)/Fe(3)/Au(6)/Co(20)/Π (д) та Au(3)/Co(20)/Au(6)/Fe(3)/Π (е) при різних температурах відпалювання T_b , К: 300 (а), 600 (б), 750 (в)

У процесі термовідпалювання зразків до $T_b = 600$ К відбувається зменшення параметру ґратки Au на $\Delta a \cong 0,0007$ нм, що ймовірно пов'язано з утворенням неупорядкованого твердого розчину (т.р.) заміщення. Швидше за все в процесі термовідпалювання до 600 К відбувається утворення т.р. Au (Co) та Au (Fe) на основі ГЦК-ґратки Au. У зв'язку з тим,

що при дослідженні фазового складу зразків методом електронографії достатньо важко відстежити за рахунок якого типу атомів Co чи Fe відбувається утворення твердих розчинів у кожному конкретному випадку, тому далі по тексту буде використовуватися позначення т.р. Au (Co) + т.р. Au (Fe).

Кількісну ж оцінку наявності одного чи іншого твердого розчину можна зробити розрахувавши значення середньоквадратичного відхилення параметра ґратки Δa від табличних даних параметру ґратки (a_0 (ГЦК-Au) = 0,4078 нм, a_0 (γ -Fe) = 0,3637 нм та a_0 (ГЦК-Co) = 0,3554 нм). Величина середньоквадратичного відхилення параметра ґратки для т.р. на основі Co буде більше величини Δa для т.р. на основі Fe. У таблиці 3.1 представлені узагальнюючі дані стосовно фазового складу псевдоспін-вентильних структур до та після термовідпалювання до різних температур.

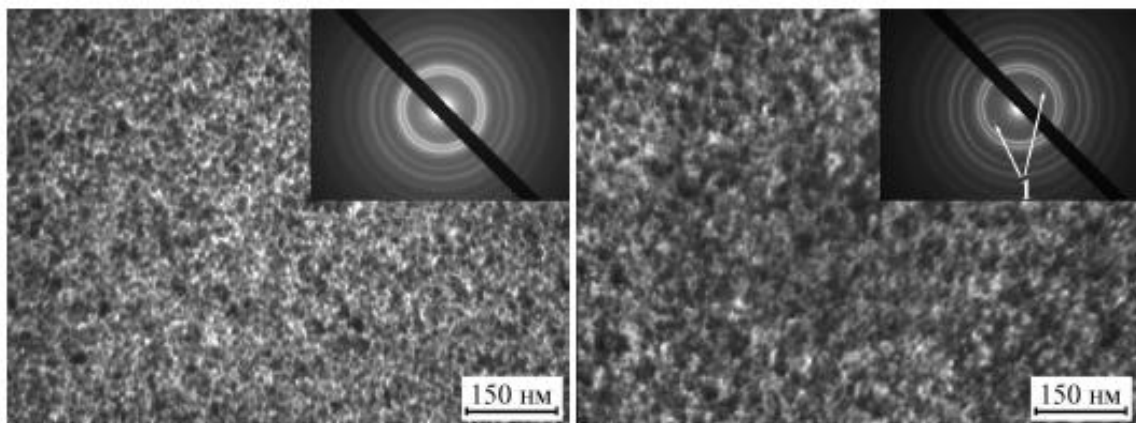
Таблиця 3.1

**Фазовий склад різних структур спін-вентильного типу після
конденсації та відпалювання**

Плівкова система	Температура відпалювання T_B , К			
	300	450	600	750
Au(3)/Co(3)/Au(6)/Fe(20)/П	ГЦП-Co ГЦК-Au ОЦК-Fe	ГЦП-Co ГЦК-Au ОЦК-Fe	ГЦП-Co (сліди) т.р. Au (Co) + т.р. Au (Fe) ОЦК-Fe	т.р. (т.р. Au (Co) + т.р. Au (Fe) ОЦК-Fe
Au(3)/Fe(3)/Au(6)/Co(20)/П	ОЦК-Fe ГЦК-Au ГЦП-Co	ОЦК-Fe ГЦК-Au ГЦП-Co	ОЦК-Fe т.р. Au (Co) + т.р. Au (Fe) ГЦП-Co	ОЦК-Fe (сліди) т.р. Au (Co) + т.р. Au (Fe) ГЦП-Co ГЦК- Co
Au(3)/Co(20)/Au(6)/Fe(3)/П	ГЦП-Co ГЦК-Au ОЦК-Fe	ГЦП-Co ГЦК-Au ОЦК-Fe (сліди)	ГЦП-Co т.р. Au (Co) + т.р. Au (Fe) ГЦК-Au	ГЦП-Co ГЦК- Co т.р. Au (Co) + т.р. Au (Fe)

Аналіз проведених розрахунків параметрів ґраток для різних фаз у плівкових системах спін-вентильного типу вказують на те, що тверді розчини, що утворюються за рахунок атомів Со, фіксувалися в структурах з відносно товстим шаром Со.

На електроннограмі для зразка Au(3)/Fe(3)/Au(6)/Со(20)/П після конденсації фіксуються не тільки лінії від ГЦП-Со, а й лінії від високотемпературної фази ГЦК-Со. Наявність фази ГЦК-Со у свіжосконденсованих зразках пов'язана з утворенням дефектів пакування, які й спричиняють появу лінії $d_{111} = 0,204$ нм, що належить ГЦК-Со. В процесі термовідпалювання до 600 К відбувається поліморфний перехід ГЦП-Со \rightarrow ГЦК-Со, атоми Со дифундують у немагнітні шари Au. Крім того процес відпаювання до 600 К спричиняє значну термічну дифузію атомів Со у шар Au, що призводить до порушення дальнього порядку в об'ємі шару Au та. Наслідком обох процесів є утворення т.р. [31]. При цьому надлишок атомів феромагнітного Со іде на утворення гранул, що відповідають ГЦП-Со. Дані гранули орієнтовані однаково, і тому на електроннограмах спричиняють появу рефлексів, а не ліній (рис. 3.2).



а

б

Рисунок 3.2 – Мікрознімки та дифракційні картини від псевдоспін-вентильної плівкової структури Au(3)/Со(20)/Au(6)/Fe(3)/П після конденсації (а) та після відпалювання до $T_B = 750$ К(б). Цифра 1 вказує на додаткові рефлекси, що належать кристалітам ГЦП - Со

Величина параметру Δa становила найменші значення для структури II-го типу. На основі останнього факту можна зробити висновок, що в даному випадку утворення твердого розчину відбулося за рахунок впровадження атомів Fe.

Неодноразово зазначалося, що в процесі термовідпалювання одночасно з твердими розчинами можливе утворення також інтерметалідів, оксидних та гідридних фаз. Крім того висока ймовірність того, що компоненти плівкової структури можуть вступити у взаємодію з матеріалом підкладки. Спін-вентельні структури всіх типів конденсувалися на аморфні кремнієві підкладки з природним шаром оксиду кремнію. Даний тип підкладки при високих температурах відпалювання може вступити у взаємодію з плівковою структурою, в наслідок чого може відбуватися утворення силіцидів Co та Fe. В наслідок того, що силіциди Co та Fe є немагнітними матеріалами, то їх поява може вплинути на магнітні характеристики системи в цілому. Для перевірки відсутності цих фаз (або можливої наявності) в даній роботі були проведені дослідження спін-вентильних структур методом рентгенівської дифракції на приладі ДРОН-4. На рис. 3.3 представлені рентгенограми від плівкових спін-вентильних структур усіх типів після відпалювання до $T_v = 750$ К. Аналіз даних, представлених на рис. 3.3 підтверджує висновок, зроблений на основі методу електронної дифракції, про утворення неупорядкованих твердих розчинів на основі ГЦК-гратки: Au(Co) та Au(Fe), а також показали, що в даних структурах після відпалювання до 750 К відсутні силіциди та інтерметаліди.

Аналіз електроннографічних і мікроскопічних даних вказує на те, що тришарова система $Pu(5) / Ag(x) / Co(30) / S$ у невідпаленому стані має трифазний склад ГЦК-Ag, ГЦК-Ni₃Fe та ГЦП-Co з параметрами гратки 0.408 нм, 0.351 нм і 0.233 нм, відповідно, тобто на дифракційних картинах спостерігається система кілець від трьох шарів.

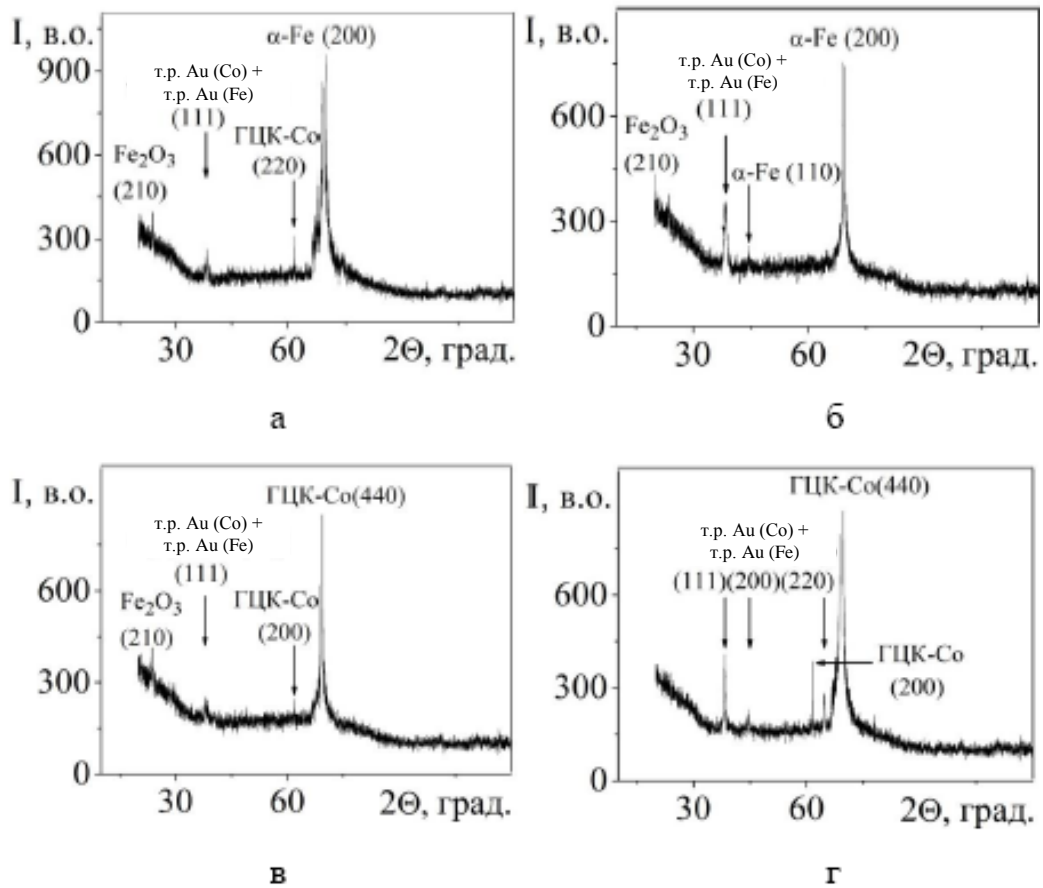


Рисунок 3.3 – Рентгенограми від плівкових спін-вентильних структур: Au(3)/Co(3)/Au(6)/Fe(20)/П (а), Au(3)/Fe(20)/Au(6)/Co(3)/П (б), Au(3)/Fe(3)/Au(6)/Co(20)/П (в), Au(3)/Co(20)/Au(6)/Fe(3)/П (г) після відпалювання до $T_v = 750$ К

Для спін-вентильних структур на основі Ag типова електронограма для даної серії зразків отримана після конденсації представлена на рис. 3.4 а. Всі зразки отримувалися за ідентичних вакуумних умов, що дозволило отримати структури достатньо високої чистоти. Про це свідчить відсутність оксидних фаз на електронограмах. Слід також зауважити, що зміна товщини немагнітного прошарку не вносить суттєвих змін у фазовий склад свіжосконденсованих зразків і тому можна зробити висновок, що в системах Ru(5) / Ag(x) / Co(30) / S зберігається індивідуальність окремих шарів, про що свідчить відсутність твердих розчинів, інтерметалідів чи домішок.

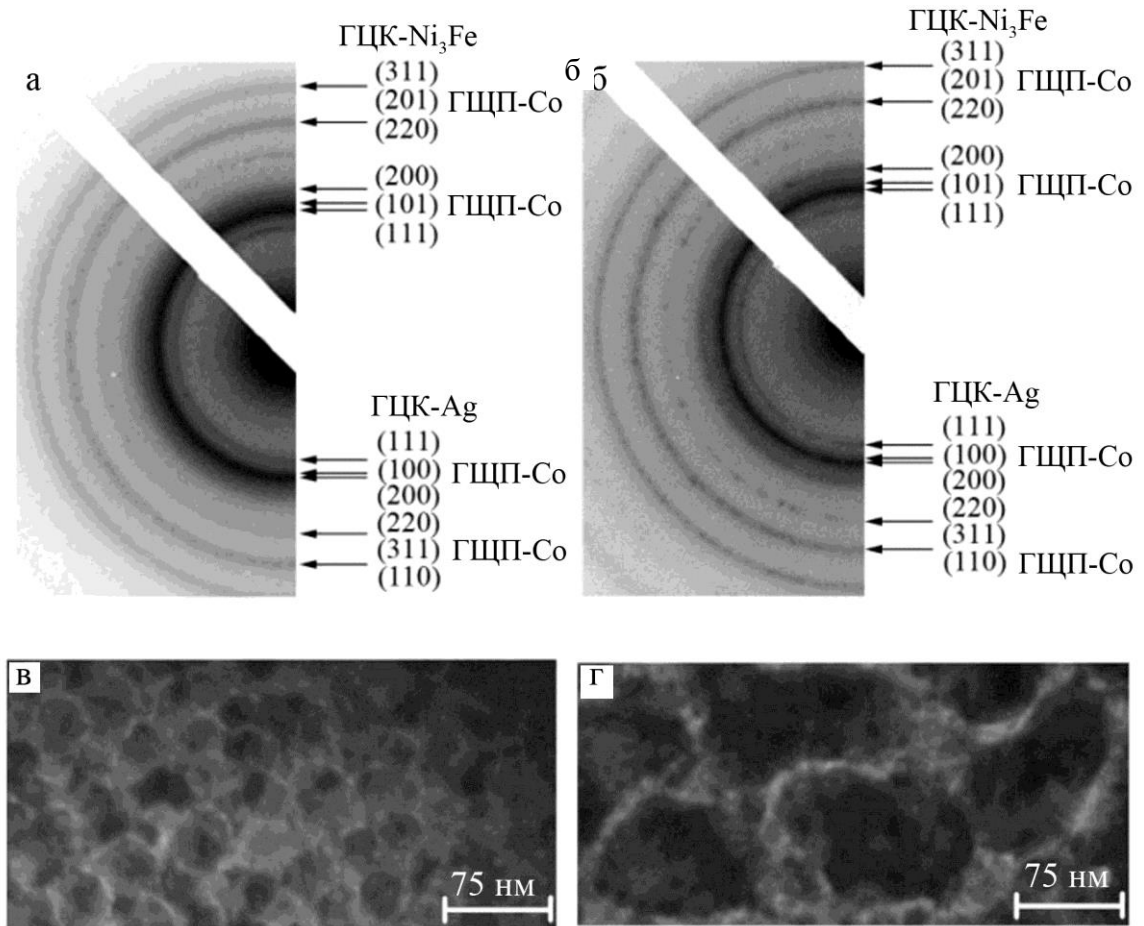


Рисунок 3.4 – Дифракційні картини (а, б) та кристалічна структура (в, г) для тришарової псевдоспін-вентельної структури $\text{Ru}(5) / \text{Ag}(9) / \text{Co}(30) / \text{П}$ після конденсації та (а, в) та відпалювання до 750 К (б, г)

Відпалювання до 750 К спричиняє термічну дифузію атомів Co у шар Ag , однак фазовий стан тришарової псевдоспін-вентельної структури залишається незмінним. Типові для кристалічної структури чіткі лінії, що відповідають ГЦК- Ag , ГЦК- Ni_3Fe та ГЦП- Co з параметрами ґратки $a(\text{Ag}) = 0,408$ нм, $a(\text{Ni}_3\text{Fe}) = 0,352$ нм and $a(\text{Co}) = 0,233$ нм фіксуються на електронограмах, отриманих для зразків відпалених до 750 К (рис. 3.4 б).

На рисунках 3.4 в та 3.4 г представлені мікроснімки кристалічної структури для тришарової структури $\text{Ru}(5) / \text{Ag}(9) / \text{Co}(30) / \text{П}$ після конденсації та відпалювання до 750 К відповідно.

Результати дослідження структурно-фазового складу пліткових

багатошарових наносистем спін-клапанного типу на основі Co і Cu вказують на утворення в них т.р. атомів Co в матриці Cu на межах поділу між шарами з чим пов'язана нестабільність їх магніторезистивних властивостей при різних температурах відпалювання.

Плівкову систему спін-клапанного типу Co(5)/Cu(x)/Co(20)/П доцільно модифікувати використовуючи замість одного з магнітних шарів Co мультишар [Co/Cu]_n. (з кількістю повторів $n = 4 - 14$), Як показали результати дослідження фізичних властивостей в залежності від температури відпалювання така модифікація призводить до підвищення значення величини MO = 0,3 ÷ 0,5 %, підвищує швидкість перемикання з одного магнітного стану в інший. Також можна стверджувати, що підвищується температурна стабільність всієї наносистеми до температури 700 К. Аналогічна ситуація простежується і у випадку систем на основі Fe і Au. Застосування мультишару [Fe/Au]_n призводить до більшої стабільності структурно-фазового стану всієї плівкової структури.

3.2 Особливості структури та морфологія поверхні функціональних шарів спін-клапанів на основі наночастинок

Характер протікання електрофізичних процесів у спін-клапанах на основі наночастинок сильно залежить від їх розмірів та структурно-фазового стану. Крім того важливими параметрами стають такі параметри як морфологія поверхні, щільність і однорідність пакування їх масивів.

УМНЧ досліджувались, як після нанесення методом Ленгмюра-Блоджетт, так і методом капання розбавленого розчину НЧ на карбонові сіточки. Отримані мікроснімки та відповідні дифракційні картини УМНЧ Fe₃O₄ та NiFe₂O₄ безпосередньо після їх нанесення на підкладку приведено на рис. 3.5.

Для мінімізації протікання процесів дифузії між НЧ та провідною матрицею, температурна обробка масивів НЧ проводилась перед нанесенням ПМ. У випадку двокомпонентних оксидних НЧ NiFe₂O₄ відпал при

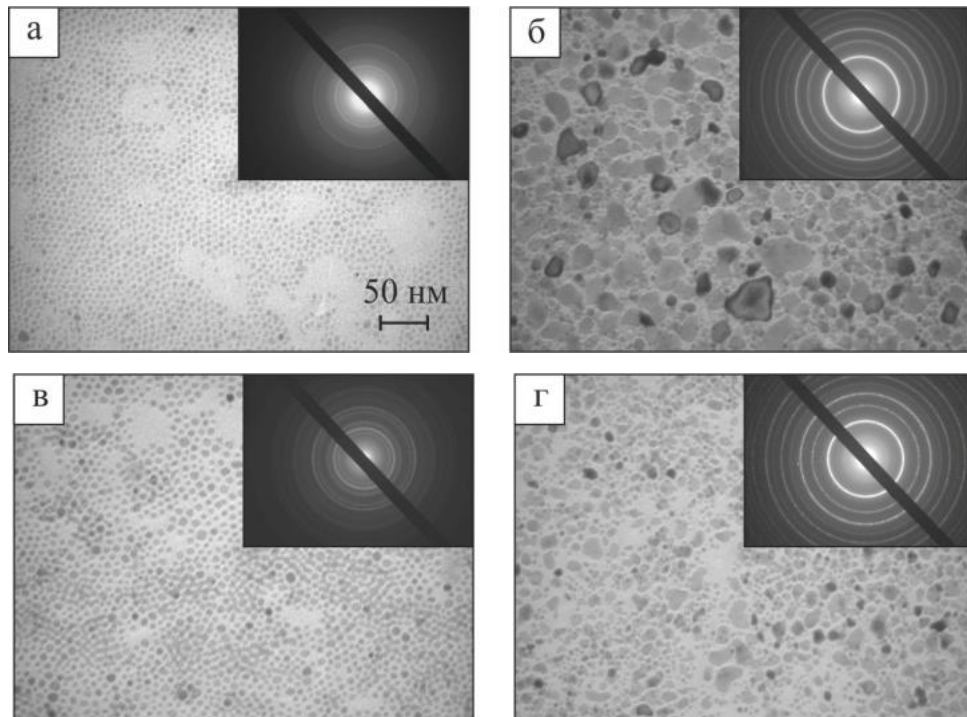


Рисунок 3.5 – Мікроснімки та відповідні електроннограми упорядкованих масивів НЧ Fe_3O_4 (а, б) та NiFe_2O_4 (в, г) без відпалу (а, в) та після відпалу при 1100 К (б, г)

температурі 1100 К приводить до утворення декількох фаз (Fe , Ni , FeNi_3), тоді як однокомпонентні НЧ Fe_3O_4 перетворюються у НЧ Fe . Виходячи із відпалу при 1100 К спостерігається утворення слідів оксидів $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Поява слідів оксидів свідчить про утворення тонкої оксидної оболонки на поверхні наночастинок. Це обумовлено високою хімічною активністю заліза при взаємодії із атмосферою [46] при кімнатній температурі після розгерметизації вакуумної камери у якій проводилась термообробка. Разом із зміною фази термообробка приводить до укрупнення НЧ.

Для успішного і комплексного вивчення фізичних властивостей упорядкованих масивів НЧ для їх окремого і комбінованого використання як фрагментів приладових наноструктур або чутливих елементів спін-клапанів, необхідно мати чітке уявлення про характер їх розподілу на підкладках. Дослідження цих властивостей передбачає використання методик візуалізації,

серед яких найбільш часто використовують атомно-силову або растрову електронну мікроскопію. Це дає можливість оцінити морфологічні та геометричні особливості сформованих наноструктур. Важливими параметрами при оцінці наноструктур вважають особливості пакування, відстань між НЧ, кількість моношарів та ін [47]. Температурна обробка також впливає на властивості наноструктурованих систем. Дослідження розподілу НЧ на підкладках показало можливість утворення різноманітних наноструктур від малих нанокластерів до суцільних мереж із НЧ.

При високих швидкостях обертання спостерігаються наноструктуровані шари переважно кластерного характеру. Підвищення концентрації НЧ у розчині хлороформу приводить до формування рівномірно розподілених по поверхні підкладки мереж із НЧ навіть при високих швидкостях обертання. У наших дослідженнях формування кластерів із НЧ спостерігалось при значеннях концентрації менших ніж 10, 25, 50, 75 мкг/мл для швидкостей обертання 10, 25, 50, 75 об/с, відповідно. Більш того, за постійної швидкості обертання та при використанні розчинів із вищою концентрацією розмір кластерів збільшується разом із зменшенням відстані між ними. На рис. 3.6 а, б приведено графіки залежності розмірів кластерів НЧ та відстаней між ними від

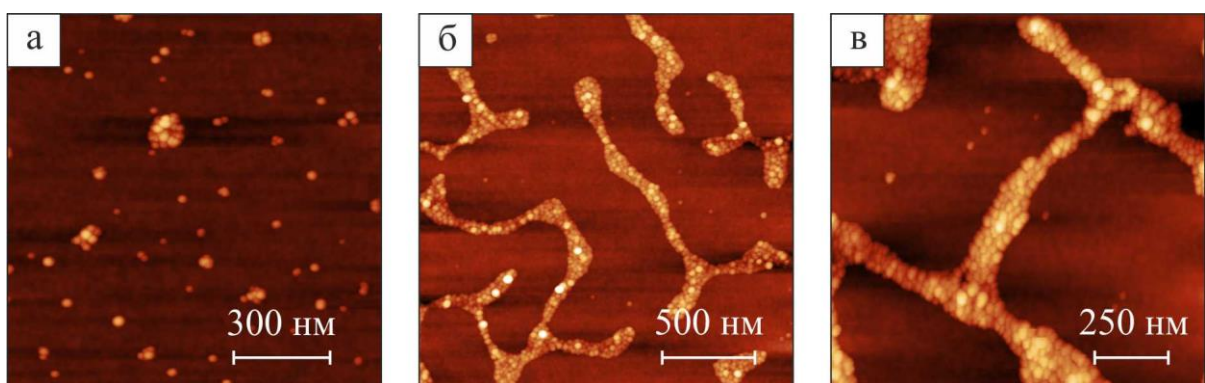


Рисунок 3.6 – АСМ зображення типових наноструктур із НЧ сформованих методом спін-коатингу на поверхні підкладок Si Si/SiO₂ (500 нм) : а – окремі 2D кластери; б – ланцюжки; в – мережі

швидкості обертання для кожної із концентрацій при якій спостерігалось формування кластерних наноструктур.

В усіх випадках утворені кластери представляють собою моношарові 2D структури із НЧ, як показано на рис. 3.6 а. Подібний характер притаманний також зображеним на рис. 3.6 б, в сформованим ланцюжкам та мережам.

Організація НЧ у таких структурах має характер сферичного пакування [47], що свідчить про високу енергію зв'язку між НЧ в окремому кластері навіть при високих швидкостях обертання. Під час процесу спін-коатингу із збільшенням швидкості обертання відбувається дефрагментація мережевих наноструктур із НЧ і перехід до кластерних утворень. За низьких концентрацій при зміні швидкості обертання розміри кластерів суттєво не змінюються, тоді як спостерігається збільшення відстані між ними. При нижчих концентраціях порядку 5 мкг/мл середня кількість НЧ в одному кластері складала 3-4 шт.

Процеси формування масивів магнітних НЧ на поверхні води обумовлені малими розмірами складових частинок їх початкових розчинів. На початковому етапі формування двовимірного шару на поверхні води утворюються кластери НЧ із майже ідеальним характером сферичного пакування, що на данному етапі найбільш енергетично вигідний стан (рис. 3.8). У нашому випадку при дослідженні магнітних металевих НЧ такі кластери мали переважно округлу форму. Це обумовлено з одного боку прагненням таких кластерів до мінімізації енергії (утворення сферичного кластеру із НЧ), а з іншого боку силами поверхневого натягу води, які не дозволяють НЧ утворити сферу, залишаючи їх у горизонтальній площині поверхні води.

За кімнатної температури НЧ здійснюють повільний хаотичний рух по поверхні води час від часу стикаючись один з одним. Такі контакти можуть приводити до часткової коалісценції або незначного перегрупування із збереженням острівцевого характеру всієї плівки. Присутність матеріалу на поверхні води приводить до зміни величини поверхневого натягу [48].

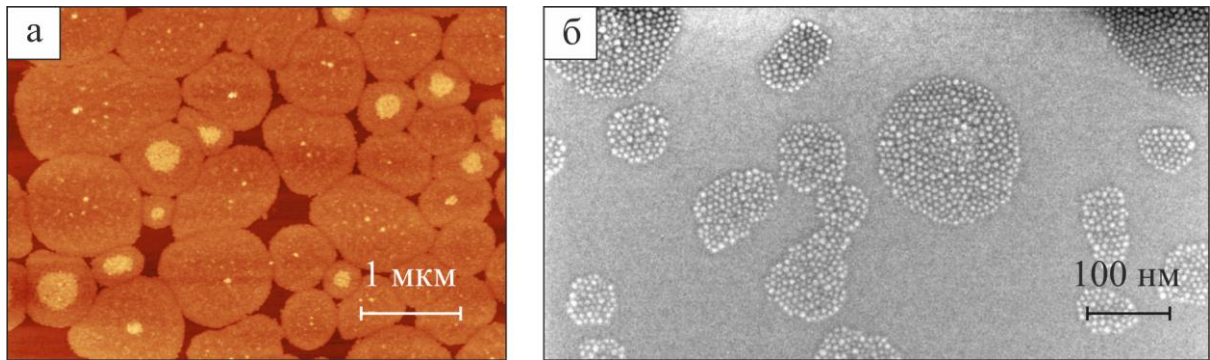


Рисунок 3.7 – АСМ (а) та РЕМ (б) зображення кластерів із НЧ на початковому етапі формування шару методом Ленгмюра-Блоджетт

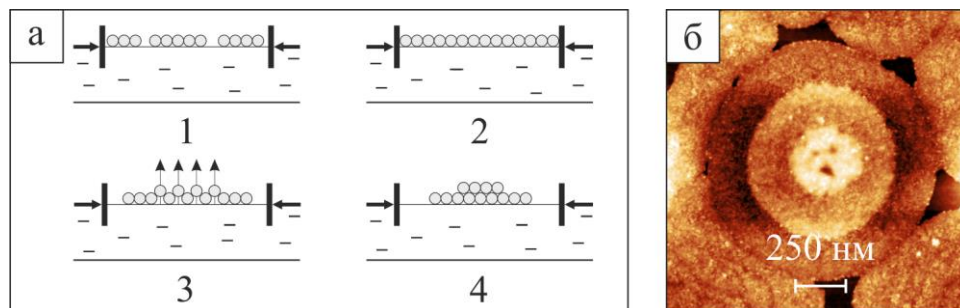


Рисунок 3.8 – Схематичне зображення процесу формування (а) та АСМ зображення (б) дискових нашарувань як результат локального перевищення величини поверхневого натягу необхідної для утворення моношару НЧ. 1 – кластерна плівка; 2 – суцільна плівка; 3 та 4 – формування нашарувань

При досягненні певного значення цієї величини починається процес зменшення площі активної поверхні шляхом стискання бар'єрів. У результаті цього процесу відстань між острівцями зменшується, що приводить до утворення суцільного шару по всій поверхні води. Проте навіть майже суцільний шар зберігає свою острівцеву природу. Більш того, у результаті хаотичного руху острівці мають нерівномірний розподіл на підкладці, що приводить до появи як незаповнених ділянок, так і утворення нашарувань. У випадку використання металевих НЧ нашарування мають характер 2D дисків, причому їх діаметр зменшується із збільшенням порядкового номеру шару.

Схематичне зображення процесу формування таких нашарувань та їх високороздільне АСМ зображення приведено на рис. 3.8. Для формування рівномірного моношару НЧ на поверхні води необхідно виконувати осадження при певному значенні величини поверхневого натягу.

3.3 Дифузійні процеси в багатошарових плівкових системах на основі Fe, Co і Cu

За результатами пошарового аналізу методом ВІМС тришарових зразків Co/Cu/Fe/П у вихідному стані як складових спін-кляпанних структур можна стверджувати, що тільки що нанесені за кімнатної температури плівки, яку б товщину окремих вони не мали, містять прошарок протікання взаємної дифузії (рис. 3. 9 а, рис. 3.10 а). Відповідно до діаграм стану для подвійних систем цих металів у масивному стані вони володіють обмеженою розчинністю компонентів. Для плівкових систем можна указати низку причин появи дифузійного прошарку. Першою причиною є градієнту концентрацій біля межі поділу шарів. Підтвердженням існування цього механізму є те, що дифузія атомів у плівці здійснюється як у верхній, так і у нижній шари. По-друге, наявність конденсаційно-стимульованої дифузії. По-третє, слід указати, що в свіжосконденсованих зразках концентрація дефектів кристалічної структури та дисперсність кристалітів є досить значною. При наявності градієнта концентрацій та за рахунок більшої густини меж зерен при кімнатній температурі здійснюється перенесення маси в основному по межах кристалітів. Наступним фактором наявності дифузійного прошарку є використана методика досліджень . При пошаровому аналізі плівкових систем поверхня зразка бомбардується пучком прискорених іонів аргону з енергією 5 кеВ, що обумовлює її нагрівання та іонно-стимульоване масоперенесення [45].

Термообробка зразків з товщиною $d_{\text{Co,Fe}}=30-40$ нм та $d_{\text{Cu}}=10-20$ нм за температури відпалювання $T_{\text{в}}=700$ К (рис. 3. 9 б) призводить до незначного

подальшого проникнення атомів Co, Fe та Cu у суміжні шари, хоча в цілому у системі зберігає первинний порядок шарів. Це пояснюється подальшим протіканням дифузії на межі зерен та відведенням атомів другого сорту з цих меж в об'єм кристалітів.

Слід відзначити, що своєрідністю цих систем є здатність до утворення дрібнодисперсних магнітних гранул кобальту в немагнітній матриці міді (гранульований стан). Отже, вірогідно, що для відпалених плівок у НМ прошарку виникає саме такий стан. Слід зазначити, що у цій системі після термообробки при досить товстому прошарку міді ($d_{Cu} > 10$ нм) в значній мірі зберігається оригінальність шарів. Незначний вплив відпалювання на дифузійні процеси в плівкових системах пояснюються тим, що межі кристалітів є дифузійно насиченими вже при конденсації верхнього шару. Цей результат добре узгоджується з даними по дослідженню фазового складу, згідно з яким плівки ($d_{Cu} > 10$ нм), як невідпалені так і відпалені за $T_B=700$ К, можна вважати тришаровими. Ще одним підтвердженням суцільності НМ прошарку для плівок Co/Cu/Fe/П відпалених за $T_B=700$ К є наявність у них ефекту ГМО. Хоча, слід відмітити, що для плівок з товщиною шарів $d_{Co,Fe}=10-20$ нм та $d_{Cu} < 5$ нм відпалених за $T_B=700$ К спостерігається повне дифузійне перемішування. Ці результати одержали підтвердження при електронографічних дослідженнях.

За результатами пошарового аналізу тонкоплівкових зразків (рис. 3.11 а, рис. 3.12 а) було виявлено, що у випадку свіжо сконденсованих плівок, отриманих за кімнатної температури, незалежно від товщини шарів кобальту, міді та хрому є незначний прошарок взаємної дифузії. Формування цього прошарку, ймовірно, пов'язане як з конденсаційно-стимульованою дифузією так і дифузією по межах кристалітів. За діаграмою стану (якщо вважати, що плівки мають ті ж самі діаграми стану, що й масивні зразки), плівкові зразки Co/Cu/Co з додатковим шаром Cr повинні мати обмежену розчинність компонентів. Слід відзначити, що проникнення атомів Co та Cr більш значне, ніж Co та Cu. Атоми Cr реєструються практично по всьому нижньому шарі,

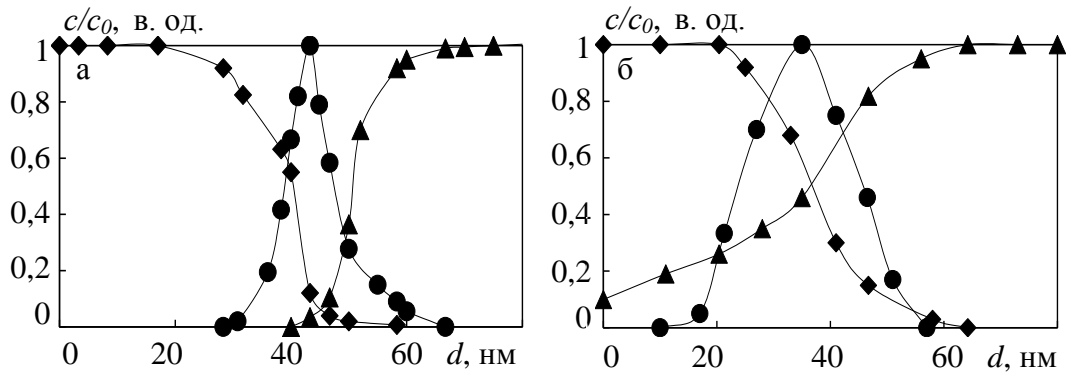


Рисунок 3.9 - Концентраційні профілі для плівкової системи у вихідному стані Co(35 нм)/Cu(20 нм)/Fe(35 нм)/П (◆◆◆ - Co, ●●● - Cu, ▲▲▲ - Fe) в невідпаленому (а) та відпаленому стані за температури 700 К (б)

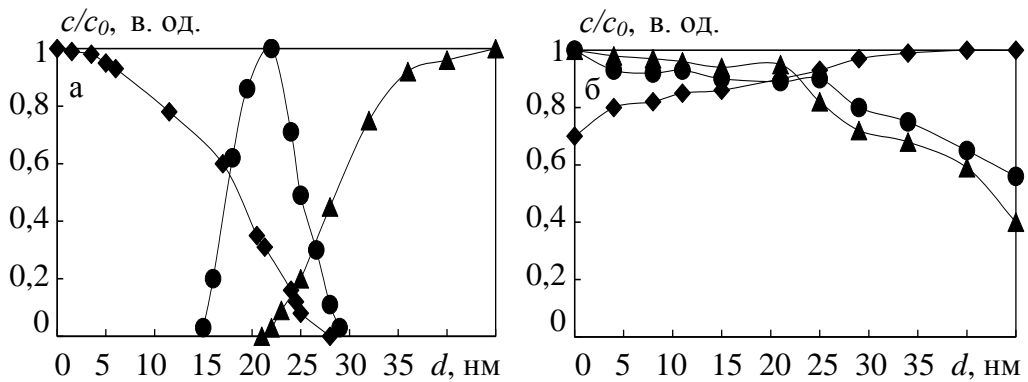


Рисунок 3.10 - Концентраційні профілі для плівкової системи у вихідному стані Co(20 нм)/Cu(5 нм)/Fe(20 нм)/П (◆◆◆ - Co, ●●● - Cu, ▲▲▲ - Fe) в невідпаленому (а) та відпаленому стані за температури 700 К (б)

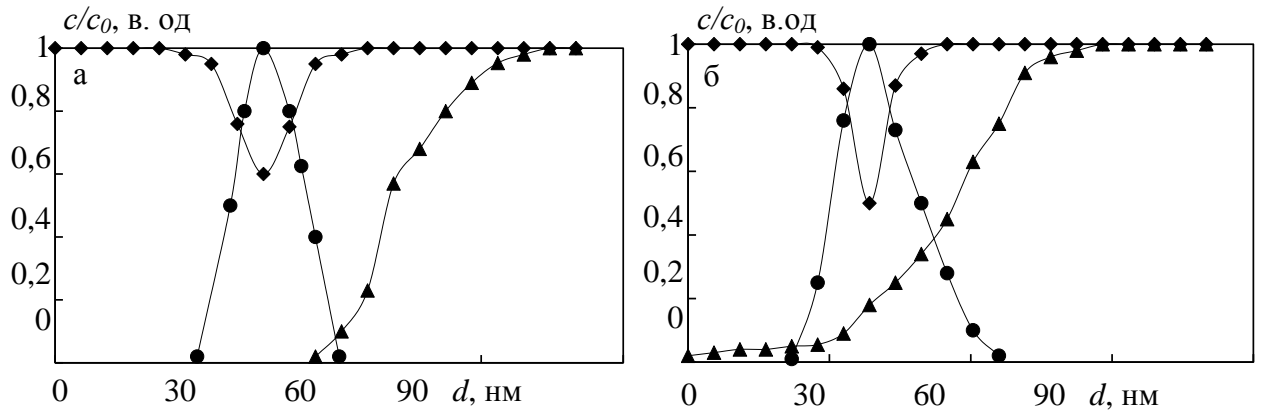


Рисунок 3.11 - Концентраційні профілі для плівкової системи у вихідному стані Co(30 нм)/Cu(25 нм)/ Co(30 нм)/ Cr(25 нм)/П ($\blacklozenge\blacklozenge$ - Co, $\bullet\bullet\bullet$ - Cu, $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$ - Cr) в невідпаленому (а) та відпаленому стані за температури 700 К (б)

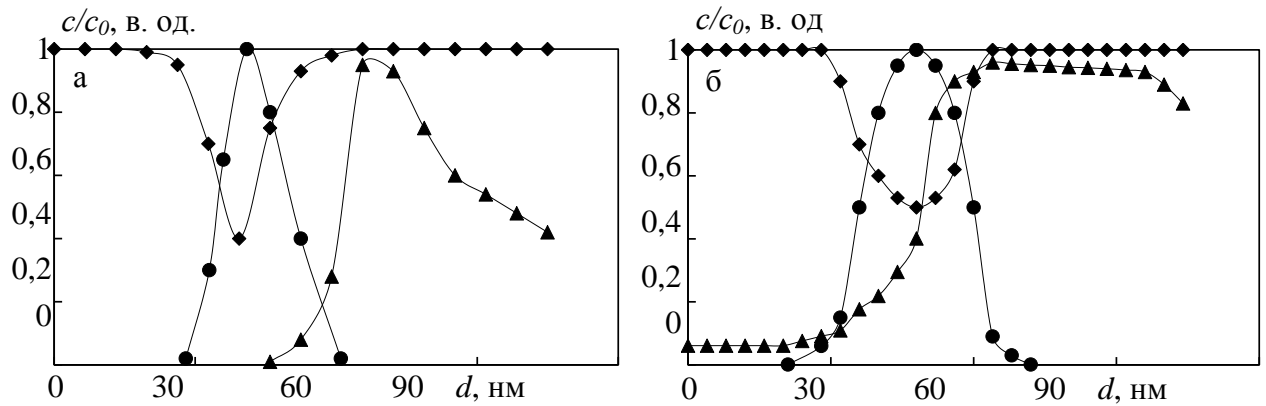


Рисунок 3.12 - Концентраційні профілі для плівкової системи у вихідному стані Co(30 нм)/Cu(25 нм)/Cr(20 нм)/Co(30 нм)/П ($\blacklozenge\blacklozenge$ - Co, $\bullet\bullet\bullet$ - Cu, $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$ - Cr) в невідпаленому (а) та відпаленому стані за температури 700 К (б)

кобальту. Оскільки мідь в кобальті (або навпаки) фактично не розчиняється то термообробка зразків Co/Cu/Co/Cr/П та Co/Cu/Cr/Co/П з товщиною шарів $d_{\text{Co}}=20-50$ нм, $d_{\text{Cu}}=2-25$ нм та $d_{\text{Cr}}=2-20$ нм за температури $T_{\text{в}}=700$ К, спричиняє незначне подальше взаємопроникнення атомів Co та Cu.

При відпалюванні плівкових зразків дифузія атомів хрому проходить значно інтенсивніше. У плівках Co/Cu/Co/Cr/П атоми Cr проникають не тільки до межі поділу Co/Cu, а й досягають верхнього шару Co. У випадку, коли додатковий шар Cr помістити на межі поділу Co/Cu, то для свіжесконденсованих плівок Co/Cu/Cr/Co/П фіксується обмежена взаємодія атомів Co і Cr.

За співвідношення Р. Уіппла було визначено ефективні коефіцієнти дифузії в плівках Co/Cu/Fe/П. Значення коефіцієнтів дифузії в плівках на основі Co, Fe і Cu становлять $10^{-18}-10^{-20}$ м²/с, що значно більше, ніж значення коефіцієнта об'ємної дифузії для масивних зразків цієї системи. Найбільш імовірним поясненням цього є те, що в плівкових структурах дифузія протікає по межах зерен, а вони є більш дефектними у порівнянні з масивними зразками.

ВИСНОВКИ

1. Розроблена методика формування плівкових нанорозмірних систем спіноклапанного типу на основі Co і Cu та Fe і Ag або Au шляхом почергового нанесення шарів методом термічного вакуумної конденсації з використанням додаткових функціональних шарів у вигляді мультишарів $[\text{Co}/\text{Cu}]_n$ та $[\text{Fe}/\text{Au}]_n$ (з кількістю повторів $n = 4 - 14$) та одношарових упорядкованих масивів феромагнітних наночастинок Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 і NiFe_2O_4 .
2. Проведені дослідження структурно-фазового стану запропонованих приладових систем спіноклапанного типу; було показано, що:
 - в інтервалі температур відпалювання $T_B = 300-550$ К досягається відносна стабільність структури та фазового складу таких функціональних структур;
 - в інтервалі температур $600 < T_B < 900$ К активізуються дифузійні процеси і, як наслідок, процеси утворення неупорядкованих твердих розчинів заміщення (т. р.) Au (Co) та Au(Fe) з кубічною решіткою.
3. У роботі здійснено розробку методики формування упорядкованих масивів наночастинок Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 та NiFe_2O_4 та наноструктурованих мультишарів на їх основі, яка базується на почерговому нанесенні шарів наноматеріалів із використанням методик Ленгмюра-Блоджетт та спінокотингу. У результаті було встановлено:
 - використання розчинів із високою концентрацією НЧ $C_{\text{НЧ}} = 50-100$ мкг/мл при низьких швидкостях обертання приводить до формування мережеских наноструктур, їх дефрагментація спостерігається із зниженням концентрації НЧ у розчинах;
 - підвищення швидкості обертання приводить до зменшення розмірів кластерів із НЧ, а при концентраціях нижче 5 мкг/мл збільшуються лише відстані між ними;

- для упорядкованих масивів НЧ сформованих методом Ленгмюра-Блоджетт величина контактного кута складає порядку 90° - 100° . Його незначна зміна для кількості моношарів НЧ у діапазоні від 1° до 4° свідчить про високу суцільність сформованих шарів.

4. В результаті експериментального дослідження дифузійних процесів методом вторинно-іонної мас-спектрометрії в плівкових дво- та тришарових системах на основі Co, Fe та Cu із ефективною товщиною шарів $d_{\text{Co, Fe}}=30\text{--}40$ нм та $d_{\text{Cu}}=10\text{--}20$ нм було встановлено, що зразки мають незначну область взаємної дифузії шарів (до 20 нм) обумовлену конденсаційно-стимульованою дифузією та дифузією по межах зерен.
5. У результаті проведених розрахунків були визначені значення коефіцієнтів дифузії в плівкових системах на основі Co, Fe і Cu, які лежать в межах 10^{-18} - 10^{-20} м²/с. Показано, що ці значення значно більші, ніж значення коефіцієнта об'ємної дифузії для масивних зразків відповідних систем.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Hirohata A., Takanashi K. Future perspectives for spintronic devices // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2014. - V. 19, № 47. – P. 193001-7.
2. Bakonyi I., Peter L. Electrodeposited multilayer films with giant magnetoresistance (GMR): Progress and problems // Progr. Mater. Sc. – 2010. - № 55. – P.107–245.
3. Чешко І.В., Костенко М.В., Гребинаха В.І., Логвинов А.М., Проценко С.І. Формування приладових наноструктур спін-клапанного типу на основі Со і Сu // Ж. Нано Електрон. Фіз. – 2016. – Т.8, №3, С.03041.
4. Шкурдода Ю.О., Чорноус А.М., Лобода В.Б., Кравченко В.О., Дехтярук Л.В. Structure and magnetoresistive properties of three-layer film systems based on permalloy and copper // J. Nano Electron. Phys. - 2016. - V.8, №2. - P. 02056.
5. Пазуха І.М., Шабельник Ю.М., Козак І.М., Полек Т.І., Шабельник Т.М., Колоскова О.А., Проценко С.І. FMR study of the film systems based on magnetic and noble metals // Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. - 2016. - V.5, №1, P. 01NTF17.
6. Lohvynov A.M., Kostenko M.V., Cheshko I.V., Protsenko S.I. Structural-phase state and the electrical properties of thin films Ru // Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. – 2016. - V. 5, N 1. – P.01001-1 – 01001-3.
7. Cheshko I.V., Odnodvoretz L.V., Protsenko I.Yu., Shumakova M.O. Physical properties of film alloys based on ferromagnetic and noble metals (review). II. Film materials based on Co and Ag or Au // Ж. Нано Електрон. Фіз. – 2016. – Т.8, №4, ч.1.- С.04028.
8. Проценко І.Ю., Однодворець Л.В., Проценко С.І., Шумакова М.О. The contribution to the scattering of electrons in the magnetoresistance of multilayers of nonmagnetic metals // Probl. Atom. Sc. Technol. – 2016. - №1(101). –P.121.

9. Dieny B., Szeles V.S., Gurney B.A., Parkin S.S.P., Wilhoit D.R., Roche K.P., Metin S., Peterson D.T. and Nadim S. Spin-valve effect in soft ferromagnetic sandwiches // *J. Mag. Magn. Mater.* - 1991. – V. 93 - p. 101-104.
10. Rijks Th. G. S. M., de Jonge W. J. M., Folkerts W., Kools J. C. S., Coehoorn R. Magnetoresistance in Ni₈₀Fe₂₀/Cu/Ni₈₀Fe₂₀/Fe₅₀Mn₅₀ spin valves with low coercivity and ultrahigh sensitivity // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. - V. 65, I. 7. – p. 1063.
11. J. Nvoques, I.K. Schuller, Exchange bias // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. V. 192. – p. 203.
12. Slonczewski J.C. Current-driven excitation of magnetic multilayers // *J. Magn. Magnet. Mater.* – 1996. – V. 159, I. 1–2. – p. L1–L7.
13. Kravets V.G. Correlation between the magnetoresistance, IR magnetorefectance, and spin-dependent characteristics of multilayer magnetic films // *Phys. Res. Inter.* – 2012. – P. 1 – 8, DOI 10.1155/2012/323279.
14. Le Gall S., Cucchiara J., Gottwald M., Berthelot C. et al. State diagram of nanopillar spin valves with perpendicular magnetic anisotropy // *Phys. Rev. B.* - 2012. - № 86. – P. 014419-16.
15. Qiong W., Wei H., Hao-Liang L., Yi-fan L., Jian-Wang C., Chenga Z.-H. Magnetization reversal asymmetry in [Co/Pt]/CoFe/IrMn multilayers with enhanced perpendicular exchange bias // *J. Appl. Phys.* – 2013. - V. 113. – p. 033901.
16. Lenssen, K-M. H., Kools, J. C. S., De Veirman, A. E. M. MBE-grown spin valves // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1996. – V. 63. P. 159.
17. W. F. Egelhoff, Jr., T. Ha, R. D. K. Misra, Y. Kadmon, J. Nir, C. J. Powell, M. D. Stiles, R. D. McMichael, C.-L. Lin, J. M. Sievertsen, J. H. Judy, K. Takano, A. E. Berkowitz, T. C. Anthony, and J. A. Brug // *J. Appl. Phys.* ~1995. – V.78. – p. 273.
18. McBain S.C. Magnetic nanoparticles for gene and drug delivery / S. C. McBain, H. HP. Yiu, J. Dobson // *Int. J. Nanomedicine.* – 2008. – V.3, №2. – P.169 – 180.
19. Derjaguin B.V. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of

- the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes / B.V. Derjaguin, Landau L. // *Prog. Surf. Sci.* – 1993. – V.43, №1-4. – P.30 – 59.
20. Zhao S.-Y. Synthesis of magnetic nanoparticles of Fe_3O_4 and CoFe_2O_4 and their surface modification by surfactant adsorption / Shi-Yong Zhao, Don Keun Lee, Chang Woo Kim // *Bull. Korean Chem. Soc.* – 2006. – V.27, №2. – P.237 – 242.
21. Dozier D. Synthesis of Iron Oxide nanoparticles with biological coatings / David Dozier, Soubantika Palchoudhury, Yuping Bao // *JOSHUA*. – 2010. – V.7. – P.16 – 18.
22. Vestal C.R. Magnetic couplings and superparamagnetic properties of spinel ferrite nanoparticles: PhD thesis / Christy Riann Vestal // Georgia Institute of Technology. – Atlanta, 2004. – 256 p.
23. Magnetic Iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications / S. Laurent, D. Forge, M. Port [et al.] // *Chem. Rev.* – 2008. – V.108, №6. – P.2064 – 2110.
24. Akbarzadeh A., Samiei M., Davaran S. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine // *Nanoscal. Res. Lett.* – 2012. – V. 7. – p. 144 – 153.
25. Synthesis and characterization of NiFe_2O_4 nanoparticles and nanorods / P. Sivakumar, R. Ramesh, A. Ramanand [et al.] // *J. Alloy. Compd.* – 2013. – V.563. – P.6 – 11.
26. Spacing-dependent dipolar interactions in dendronized magnetic iron oxide nanoparticle 2D arrays and powders / Solenne Fleutot, Gareth L. Nealon, Matthias Pauly [et. al.] // *Nanoscale*. – 2013. – V.5, №4. – P.1507 – 1516.
27. Hall D.B. Spin coating of thin and ultrathin polymer films / David B. Hall, Patrick Underhill, John M. Torkelson // *Polymer Engineering and Science*. – 1998. – V.38, №12. – P.2039 – 2045.
28. Cote L.J. Langmuir-Blodgett assembly of graphite oxide single layers / Laura J. Cote, Franklin Kim, Jiaying Huan // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V.131, №3. – P.1043 – 1049.
29. Structural and magnetic characterization of self-assembled iron oxide nanoparticle

- arrays / M. J. Benitez, D. Mishra, P. Szary [et. al.] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2011. – V.23, №12. – P.126003–1 – 126003–12.
30. Shukla N. Dip-coating of FePt nanoparticle films: surfactant effects / Nisha Shukla, Joachim Ahner, Dieter Weller // J. Magn. Magn. Mater. – 2004. – V.272-276. – P.E1349 – E1351.
31. J. Kimling, R. B. Wilson, K. Rott, J. Kimling, G. Reiss, D. G. Cahill. Spin-dependent thermal transport perpendicular to the planes of Co/Cu multilayers // Phys. Rev. B. – 2015. – V. 91. – p. 144405.
32. Проценко І.Ю., Чешко І.В. Утворення твердих розчинів в плівкових системах на основі Co, Cu, Ag та Au // Металлофіз. новейшие технол. – 2009.- Т.31, №7. – С. 921 – 930.
33. Aaltonen T., Alen P., Ritala M., Leskela M., Ruthenium Thin Films Grown by Atomic Layer // Chem. Vap. Deposition. - 2003. – V. 9, № 1. – p. 45.
34. Yeo S., Choi S.-H., Park J.-Y., Kim S.-H. Atomic layer deposition of ruthenium (Ru) thin films using ethylbenzen-cyclohexadiene Ru(0) as a seed layer for copper metallization // Thin Solid Films. – 2013. - V. 546. – p. 2.
35. Vasilyev V., Mogilnikov K.P., Song Y.W. Properties of thermally annealed ruthenium thin films grown on seed layers in low temperature selective deposition region // Current Applied Physics, 2009, V. 9, - p. e148-e151.
36. Borelectric heating elements – <http://www.tectra.de/heater.htm>.
37. Nitric dioxide and acetone sensors based on Iron Oxide nanoparticles / Ivanco J., Luby S., Jergel M. [et. al.] // Sensor Lett. – 2013. – V.11, №12. – P.2322 – 2326.
38. Application note 9. Imaging the structure of thin films: Brewster angle microscopy – <http://www.biolinscientific.com/>
39. Sahu N. Fundamental understanding and modeling of spin coating process : A review / Niranjana Sahu, B Parija, S Panigrahi // Indian J. Phys. – 2009. – V.83, №4. – P.493 – 502.
40. Srivastava J. K. Electrical conductivity of silicon dioxide thermally grown on silicon / J. K. Srivastava, M. Prasad, J. B. Wagner Jr. // J. Electrochem. Soc. – 1985. – V.132, №4. – P.955 – 963.

41. Rao D.V.S. TEM specimen preparation techniques / D.V. Sridhara Rao, K. Muraleedharan, C.J. Humphreys // *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*. – 2010. – P.1232 – 1244.
42. Dimension Edge Atomic Force Microscope System – http://www.bruker-axs.com/dimension_edge_atomic_force_microscope.html.
43. Zlenko V.A. Determination of the nanoparticle sizes using AFM images and simulation of their magneto-optical properties / V.A. Zlenko, M.H. Demydenko, S.I. Protsenko // *J. Nano- Elec. Phys.* – 2013. – V.5, №3. – P.03055–1 – 03055–7.
44. Scanning Electron Microscopy – http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html.
45. Черепин В.Т. Ионный микронзондовый анализ/ Черепин В.Т. – К.: Наукова думка, 1992. – 334 с.
46. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface coating techniques for biomedical applications / Sun Sheng-Nan, Wei Chao, Zhu Zan-Zan [et. al.] // *Chin. Phys. B.* – 2014. – V.23, №3. – P.037503–1 – 037503–19.
47. Heppes A. Some densest two-size disc packings in the plane / Aladar Heppes // *Discrete Comput. Geom.* – 2003. – V.30, №2. – P.241 – 262.
48. Lane J.M.D. Assembly of responsive-shape coated nanoparticles at water surfaces / J. Matthew D. Lane, Gary S. Grest // *Nanoscale*. – 2014. – V.6, №10. – P.5132 – 5137.