

УДК 539.216.2; 538.9; 621.799.14; 537.622

КП

№ держреєстрації 0117U003925

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-р. фіз.-мат. наук, професор

_____ А. М.Чорноус

З В І Т

ПРО НАУКОВО - ДОСЛІДНУ РОБОТУ

Термостабільні металеві спін-клапани для реалізації спінових каналів в
компонентах гнучкої сенсорної електроніки

СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СТАН МЕТАЛЕВИХ СПІН-КЛАПАНІВ, В ЯКИХ РЕАЛІЗОВАНІ РІЗНІ ШЛЯХИ ТЕРМОСТАБІЛІЗАЦІЇ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СТАНУ

(проміжний)

Начальник НДЧ,

канд. фіз.-мат. наук, с. н. с.

Д. І. Курбатов

Керівник НДР,

канд. фіз.-мат. наук, доцент

І. В. Чешко

2017

Рукопис закінчено 20 грудня 2017 року

Результати роботи розглянуті науковою радою СумДУ, протокол від 29 листопада
2017 р. № 2

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР, провідний науковий співробітник, к-т. фіз.-мат. наук, доцент	<u>20.12.2017 р.</u>	І. В. Чешко (підрозділ 3.3, висновки)
Старший науковий співробітник, к-т. фіз.-мат. наук	<u>20.12.2017 р.</u>	О. П. Ткач (вступ, підрозділ 3.1)
Старший науковий співробітник, к-т. фіз.-мат. наук	<u>20.12.2017 р.</u>	Ю. М. Шабельник (реферат, підрозділ 1.2)
Старший науковий співробітник, к-т. фіз.-мат. наук	<u>20.12.2017 р.</u>	Д. М. Кондрахова (підрозділ 1.3)
Старший науковий співробітник, к-т. фіз.-мат. наук	<u>20.12.2017 р.</u>	С.І. Воробйов (підрозділ 3.2)
Старший науковий співробітник, к-т. фіз.-мат. наук	<u>20.12.2017 р.</u>	З.М. Макуха (підрозділ 2.1)
Молодший науковий співробітник	<u>20.12.2017 р.</u>	Д.М. Подуремне (підрозділ 2.2, перелік джерел посилань)
Молодший науковий співробітник	<u>20.12.2017 р.</u>	К.В. Тищенко (підрозділ 2.2, перелік скорочень)
Молодший науковий співробітник, аспірант	<u>20.12.2017 р.</u>	М.О. Шумакова (підрозділ 3.1.2)
Інженер, аспірант	<u>20.12.2017 р.</u>	О.В. Бездідько (підрозділ 3.2)
Інженер, аспірант	<u>20.12.2017 р.</u>	Ю.В. Березняк (підрозділ 2.2)
Інженер, аспірант	<u>20.12.2017 р.</u>	Д.О. Шуляренко (підрозділ 3.1.3)
Лаборант, студент	<u>20.12.2017 р.</u>	К.С. Олгодворець (підрозділ 3.2)
Лаборант, студент	<u>20.12.2017 р.</u>	С.С. Ільїн (підрозділ 2.3)
Лаборант, студент	<u>20.12.2017 р.</u>	М.В. Васюхно (підрозділ 1.1)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 49 с., 18 рис., 3 табл., 49 джерел.

БАГАТОШАРОВА НАНОСТРУКТУРА, КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, СПІН-КЛАПАН, МАГНІТНІ НАНОЧАСТИНКИ, ТОНКА ПЛІВКА, ФАЗОВИЙ СКЛАД.

Об'єкт досліджень – термостабільність кристалічної структури та фазового складу тонкоплівкових функціональних структур спін-клапанного типу на основі металів та магнітних наночастинок.

Мета роботи полягає у створенні термостабільних функціональних структур у вигляді спін-клапанів на основі металів Fe, Co та Ag, Au, Cu та магнітних наночастинок для реалізації каналів зв'язку у сенсорній гнучкій електроніці.

Методи дослідження – методи формування наноструктурованих плівок та упорядкованих масивів наночастинок (метод Ленгмюра-Блоджетт, спін-коатингу та вакуумної конденсації); методи дослідження кристалічної структури, фазового складу, топографії поверхні твердих тіл (електронна просвічуюча мікроскопія, електронографія, атомно-силова мікроскопія); математичні методи обробки експериментальних даних та комп'ютерне моделювання і програмування.

В роботі за результатами дослідження температурної стабільності кристалічної структури та фазового складу багатошарових плівкових систем на основі Fe і Au, Co і Cu, Co і Ru та наночастинок CoFe_2O_4 показана можливість їх застосування як функціональних шарів металевих спін-клапанних структур із стабільними властивостями в діапазоні температур $300 \div 900$ К. Сформульовані принципи та представлена концепція методики формування спін-клапанних наноструктур із термостабільним фазовим складом та структурою для створення функціональних елементів гнучкої сенсорної електроніки у вигляді металевих токоплівкових систем спін-клапанного типу з використанням мультишарів, УМНЧ, синтетичних антиферомагнітних функціональних шарів.

ЗМІСТ

	С.
Перелік скорочень та умовних позначок.....	6
Вступ.....	7
1 Загальна характеристика функціональних елементів гнучкої електроніки на основі тонких металевих плівок та наночастинок	9
1.1 Використання гнучких підкладок для формування функціональних елементів електроніки	9
1.2 Методи формування металевих наноструктур на гнучких підкладках.	12
1.3 Функціональні приладові структури на основі тонких плівок та наночастинок	14
2 Методика і техніка експерименту.....	20
2.1 Методика формування металевих багатошарових плівкових структур на основі Co, Fe, Cu, Au, Ru.....	20
2.2 Методика формування одно- та багатошарових упорядкованих масивів магнітних наночастинок CoFe_2O_4	23
2.3 Методика дослідження кристалічної структури та фазового складу тонкоплівкових зразків.....	24
3 Термостабільність структурно-фазового стану тонкоплівкових металевих наноструктур на основі Co, Fe, Cu, Au, Ru	27
3.1 Температурна стабільність структурно-фазового стану металевих плівкових систем як фрагментів спіні-клапану.....	27
3.1.1 Плівкові системи на основі Co і Cu.....	27
3.1.2 Плівкові системи на основі Fe і Au.....	29

3.1.3 Плівкові системи на основі Co і Ru.....	33
3.2 Температурна стабільність структури упорядкованих масивів магнітних наночастинок CoFe_2O_4	35
3.3 Встановлення умов формування металевих наноструктур спін- клапанного типу з термостабільною структурою.....	40
Висновки.....	44
Перелік джерел посилань	45

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАК

НЧ – наночастинки;

УМНЧ – упорядковані масиви наночастинок;

ПЕН – поліетиленнафталат;

ПЕТ – поліетилентерефталат;

ПМ – поліімід;

ПДМС – полідиметил силоксан;

ПЕЕК – поліефірефіркетон;

ПК – полікарбонат;

ПЕС – поліестер;

ПЦО – поліциклічний олефін;

ПНБ – полінонборнен;

КПД – коефіцієнт корисної дії;

ГМО – гігантський магнітоопір;

d, d_i – товщина плівки та окремого шару в багатошаровій плівці;

$T_{\text{п}}$ – температура підкладки;

$T_{\text{в}}$ – температура відпалювання;

ПЕМ – просвічуючий електронний мікроскоп;

П – підкладка;

ПМ – провідна матриця;

т. р. – твердий розчин;

С – стала приладу;

d_{hkl} – міжплощинна відстань;

hkl – кристалографічні індекси Міллера;

λ – довжина хвилі;

θ – контактний кут;

Δ, Ψ – еліпсометричні змінні.

ВСТУП

Гнучка електроніка - це новий напрям у галузі електронної промисловості з метою адаптації до збільшення навантаження на мікросхеми. Це технологія для встановлення електронних схем шляхом монтування електронних пристроїв на гнучку підкладку. Ця технологія все частіше використовується у ряді випадків, коли необхідна легка вага, сприятливі діелектричні властивості, надійність, висока щільність електричних схем [1]. Щоб замінити звичні тверді підкладки, гнучкі підкладки повинні запропонувати властивості, такі як прозорість, мірна стабільність, низький коефіцієнт термічного розширення, еластичність тощо. Все це обумовлено і тим, що на основі цієї технології можна створити як принципово нові пристрої (гнучкі сонячні батареї, дисплеї, сферичні камери тощо), так і тим, що завдяки технології виготовлення пристроїв на рухомій пластиковій стрічці, по аналогії з друком газет, можна досягти значного зменшення собівартості у порівнянні з традиційною кремнієвою технологією [2]. Гнучка електроніка має декілька безперечних переваг в порівнянні з традиційними жорсткими платами. По перше, це стійкість до численних динамічних згинань. Насамперед це пов'язано з малою товщиною підкладок, що дає їм суттєву перевагу у створенні динамічно стійких систем. Крім того за рахунок цього значно зменшується їх маса. Другою значною перевагою являється значне зменшення часу виготовлення і вартості таких систем, так як значна частина методів пов'язана на так званій друкованій електроніці. Це область електроніки, що займається створенням електронних схем з використанням обладнання для друку, яке дозволяє наносити на поверхню пласкої підкладки спеціальні чорнила (струмопровідні, резистивні, напівпровідникові і т. д.) і таким чином формувати на ній активні і пасивні елементи, а також міжелементні з'єднання. Очевидним і основним недоліком являється низька максимальна робоча температура для більшості дешевих видів пластику (до 150 °C), що суттєво обмежує допустимі температури технологічного процесу [3]. Це робить неможливим використання більшості технологій, доступних для звичної кремнієвої електроніки, наприклад термічне окислення, дифузія та

епітаксія. Крім того вносить значні обмеження на використання процесів плазмохімічного осадження, напилення, фотолітографії та ін. Ми не будемо брати до уваги органічні матеріали, оскільки нас цікавлять саме фізичні процеси в металевих наноструктурованих матеріалах як найбільш термічностійких.

Матеріали із спін-залежним розсіюванням електронів на основі Fe і Au, Co і Cu, Co і Ru та наночастинок (НЧ) CoFe_2O_4 у вигляді багатошарових плівкових систем спін-клапанного типу можна застосувати для створення ефективних функціональних елементів гнучкої сенсорної електроніки у вигляді спін-клапанних структур з термічно-стійкими робочими характеристиками. Для цього необхідно здійснити детальне дослідження залежності кристалічної структури та фазового складу таких плівкових металевих плівкових систем та упорядкованих масивів магнітних наночастинок (УМНЧ) від умов формування та умов та режимів температурної обробки. .

1 ФУНКЦІОНАЛЬНІ ЕЛЕМЕНТИ ГНУЧКОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ НА ОСНОВІ ТОНКИХ ПЛІВОК ТА НАНОЧАСТИНОК

1.1 Використання гнучких підкладок для формування функціональних елементів електроніки

Вибір між різними типами підкладок, будь то папір, пластикові плівки, метали або інші, є критичним в розробці пристроїв гнучкої електроніки. Кожен варіант підкладки має свої переваги і недоліки. Більшість використовуваних у гнучкій електроніці матеріалів являються полімерними. Це може бути поліетиленнафталат (ПЕН), поліетилентерефталатна плівка (ПЕТ), різні види полііміду (ПІМ), полідиметил силоксан (ПДМС), папір, металеві плівки тощо.

Для задач сучасної мікро– та наноелектроніки, папір являється найменш бажаним вибором. Він має дуже високу шорсткість та велику поглинальну здатність, хоча такий матеріал і є найбільш економічно вигідним. Тонкі металеві фольги найкращий вибір з точки зору використовуваних робочих температур. Проте, в цьому разі втрачається основна перевага – дешевизна виготовлення.

Полімерні плівки в цьому випадку мають значну перевагу, бо мають порівняно високу температурну стійкість, придатність до розтягування та майже ідеально гладку поверхню. Крім того такі плівки як правило проходять процес термостабілізації, що забезпечує усадку плівки. Однак їх недоліком є слабка можливість до адгезії. Через це, для виготовлення елементів гнучкої електроніки, полімерні плівки часто оброблюють спеціальними клейовими сумішами, які змінюють поверхневий натяг плівки, що дає можливість забезпечити чудову адгезію та підвищити просторову роздільну здатність елементів. Але, часто така обробка призводить до значного зменшення прозорості плівок, що для деяких задач електроніки, де від сили світла напряму залежать параметри приладу (сонячні елементи), це може стати перешкодою. Тому розроблюють спеціальні суміші, які дозволяють залишити плівки добре прозорими.

Полімерні плівки забезпечують розумний компроміс між фізичними, хімічними, механічними та оптичними властивостями. Згідно [4] та [5] вони в свою чергу

поділяються на напівкристалічні (ПЕТ, ПЕН, ПЕЕК – полієфірефіркетон), аморфні (ПК – полікарбонат, ПЕС – поліестер) та аморфний розчин (ПЦО – поліциклічний олефін, ПНБ – полінонборнен, ПМ).

В роботі [6] визначені ключові параметри підкладок: температура переходу в скло; гранична робоча температура; коефіцієнт теплового розширення; прозорість; поглинання води; значення модуля Юнга; стійкість до розчинників; шорсткість поверхні; стабільність розмірів.

Про деякі з них скажемо кілька слів. Наприклад температура переходу в скло являється критичною з точки вибору використовуваних матеріалів структури, будь то органічний чи неорганічний матеріал. Це може значно обмежити перелік використовуваних процесів, з точки зору звичної для них температури обробки. Вологість може вносити значні зміни у питомий опір структури. Крім того це змінює діелектричну проникність, що може стати критичним для ємнісних датчиків. По цій причині полімерні плівки часто покривають спеціальним бар'єрним шаром. В табл. 1.1 розглянуті основні переваги і недоліки найбільш розповсюджених в гнучкій електроніці матеріалів підкладок в залежності від основних властивостей кожного з видів підкладок з точки зору потреб сучасної сенсорної та функціональної гнучкої наноелектроніки.

Вибір між типом підкладок залишається відкритим, оскільки все ще залежить від того, для побудови якої структури буде використовуватись. Так, наприклад, очевидним являється, що для побудови сонячних елементів плівки полііміду являються абсолютно неправильним вибором через їх погану прозорість (поліілід зазвичай має від світло – жовтого до коричневого кольору), а ПК та ПЕС – поганий вибір для друкованих методів, через їх погану стійкість до розчинників.

Однак для створення термостабільних елементів гнучкої сенсорної електроніки у вигляді металевих спін-клапанних структур з використанням магнітних наночастинок підкладки повинні мати стабільність геометричних розмірів, термічну стабільність, стійкість до розчинників, добрі бар'єрні властивості до дії вологи, повітря та газів. До таких підкладок можна віднести тефлон та термостійкий поліестер.

Таблиця 1.1 – Порівняння основних властивостей полімерів. Із роботи [6]

Властивість	Назва полімеру					
	ПЕТ	Поліані- онна целлю- лоза	ПЕН	ПК	ПЕС	ПМ
Температура переходу в скло, °С	70	105	120	145	203	270
Гранична робоча температура, °С	115	175	268	115 –160	180 –220	250 –320
Коефіцієнт теплового розширення, %	33	70	20	75	54	8 – 20
Прозорість, %	90	>90	88	92	89	35 – 60
Поглинання вологи, %	0,6	0,2	0,4	0,25	1,4	2 – 3
Модуль Юнга, 10^9 Н/м ²	2 – 2,7	2,4 – 3,4	0,1 – 0,5	2,6	–	2,5
Стійкість до розчинників	Хороша	Хороша	Хороша	Погана	Погана	Добра
Шорсткість поверхні	Погана	Середня	Погана	Хороша	Хороша	Хороша
Стабільність розмірів	Хороша	Хороша	Хороша	Середня	Середня	Середня

1.2 Методи формування металевих наноструктур на гнучких підкладках

Існує велика кількість методів отримання наноматеріалів, як у вигляді нанопорошків, так і у вигляді тонких плівок. Усі методи, як відомо, можна об'єднати у дві великі групи: зверху – вниз, що характеризуються зростанням наночастинок або складанням із окремих атомів та знизу – догори, засновані або на механічному подрібненні або на контрольованих хімічних реакціях (рис. 1.1).

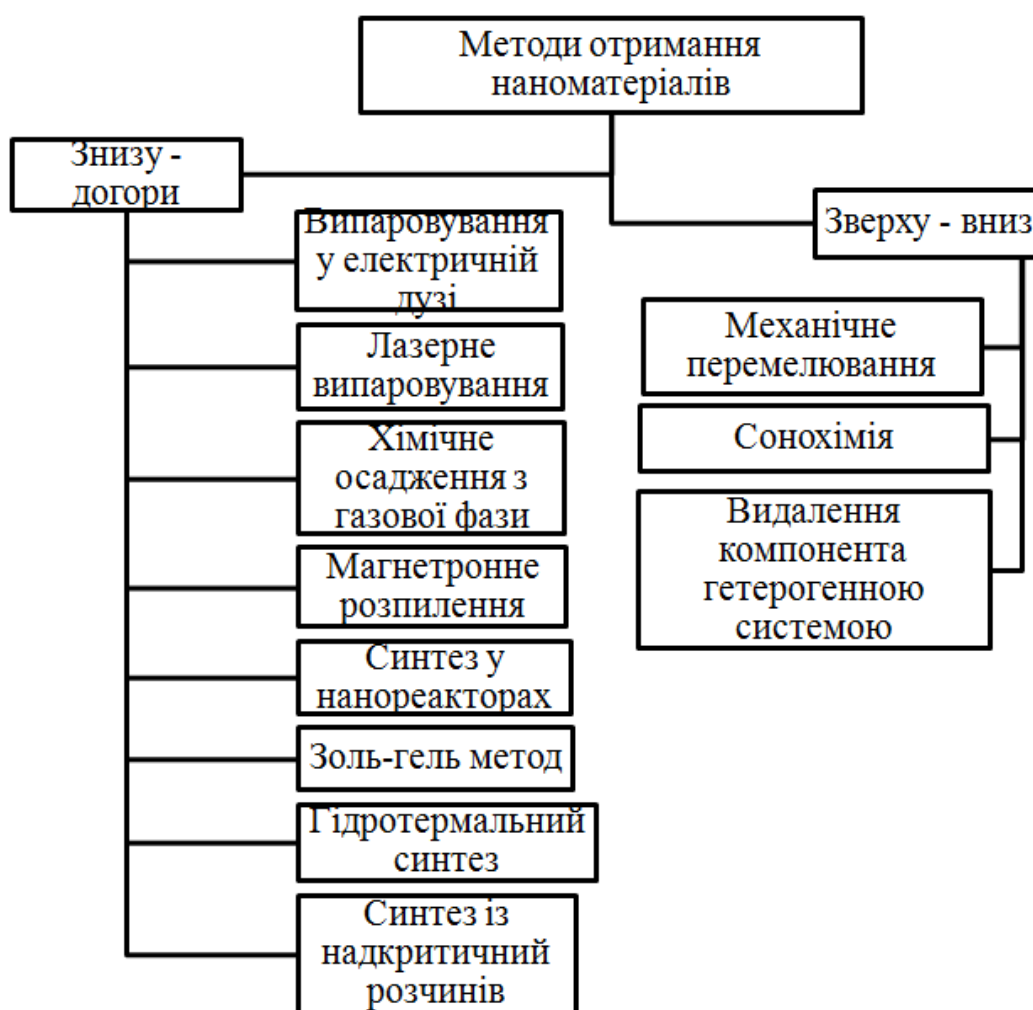


Рисунок 1.1 – Класифікація методів отримання наноматеріалів.

Адаптовано із роботи [7]

Прикладами хімічних методів є золь – гель синтез, синтез в міцелах, хімічне осадження, видалення одного із компонент гетерогенної системи. Особливе місце займають методи, де наночастинки утворюються в результаті різноманітних “фізичних взаємодій”, наприклад ультразвуку чи мікрохвиль. Також тут слід сказати про методи, де використовується механічне подрібнення матеріалу, коли його перетирають за допомогою найрізноманітніших конструкцій [7]. Такі методи являються найбільш високопродуктивними, але їх головним недоліком являється великий розкид по геометричним параметрам отриманих частинок. Хоча, як зазначалось в роботі [7], мінімальний розмір частинок може складати близько 7 нм. Окремо до фізичних методів слід звичайно віднести різновиди літографії. Сучасні методи літографії дозволили отримати структури з розмірністю 14 нм як в [8].

Для отримання матеріалів з певним унікальним структурним і фазовим складом, треба комбінувати ці два підходи, тому ці методи відносять до проміжної групи – фізико – хімічної. До неї відносять піроліз аерозолів, і більшість методів росту наночастинок або плівок із газової фази, ріст наноструктур по механізму пар – рідина – кристал. Вакуумне розпилення це найбільш використовуваний в електроніці метод для нанесення металів. В останні десятиріччя завдяки досягненням в області нанотехнологій стало можливим синтезувати і модифікувати металеві наночастинки з абсолютно різною формою, електричними та магнітними властивостями.

Серед всього різноманіття методів особливе місце знайшли так звані методи друкованої електроніки. Вони набувають широкого розповсюдження в останній час за рахунок своєї відносної простоти, дешевизни та можливості нанесення функціональних елементів на відносно масивних площах підкладки як в роботі [6]. Металеві плівки є базовим компонентом будь яких електронних пристроїв, дозволяють формувати контакти, а також формують між елементні з'єднання. Різні методи друку потребують різного набору параметрів, таких як в'язкість, поверхневий натяг, провідність та сумісність розчинників з використовуваним типом підкладки. Серед усього різноманіття матеріалів, найбільшою прихильністю користується паста на основі наночастинок срібла. Методи отримання таких паст

описані в великій кількості робіт [9] – [13]. Незважаючи на таку популярність, готовий продукт має досить високу вартість, що порушує один з головних принципів друкованих методів. Для цих цілей також може служити мідь [14], але є менш бажаним вибором через те, що паста на її основі має властивість до окиснення.

Наступним типом матеріалів є напівпровідники. Вони є ключовими для виготовлення транзисторів, сонячних елементів, а також чутливих елементів сенсорів. Тут варто зазначити, що в друкованих методах часто зустрічаються як неорганічні, так і органічні напівпровідники. Крім того, зустрічаються випадки, коли неорганічні матеріали, поміщаються у полімерну матрицю як в роботі [15]. Прикладами неорганічних матеріалів звичайно є кремній (див. наприклад [16] – [20]), оксиди перехідних металів (див. наприклад [21], [22]) та халькогеніди (див. наприклад [23]). Проте, використання Si в технологіях друкованої електроніки є проблематичним через необхідну високу температуру відпалу, що зазвичай становить 550 – 750 °C, що в свою чергу робить неможливим використання більшості дешевих полімерних підкладок. Про можливість використання органічних матеріалів описано в роботах [24] – [25].

Для електричної ізоляції в багат шарових структурах, правильний вибір діелектрика являється дуже важливим. Такі оксиди, як діоксин кремнію та оксиди алюмінію зазвичай не друкуються. В методах друкованої електроніки прийнято використовувати дешеві органічні діелектричні матеріали. Причому для цих цілей можуть використовуватись ті ж полімери, що були представлені в табл. 1.1.

1.3 Функціональні приладові структури на основі тонких плівок та наночастинок

Методи виготовлення пристроїв на основі гнучких підкладок дозволяють не тільки спростити процес виготовлення раніше існуючих пристроїв, а й дали можливість створювати принципово нові, або дало способи подивитись на них з іншого боку. До 90% усіх електронних пристроїв створюються на базі кремнію.

Технологія літографії дозволила отримувати надкомпактні та надшвидкісні електронні пристрої. Їх головним недоліком можна вважати надзвичайну вартість виробничих ліній і використовуваних у методі масок. При цьому, за рахунок мініатюризації, компоненти електронних систем розташовуються дуже щільно, і вся конструкція являється майже непридатною для ремонту, при виведенні з ладу якогось із її компонент.

Для забезпечення механічної міцності, розробники електронних приладів і пристроїв стали цікавитись методами гнучкої електроніки, що дозволяють значно спростити процес виготовлення і підвищити надійність виготовленої продукції.

Найбільш поширене використання гнучких плат на сьогодні – для виготовлення між елементних з'єднань електронних систем як у роботі [26]. Це дозволяє зменшити масу готового виробу та значно підвищити стійкість до динамічних навантажень.

В роботі [27] показана технологія розміщення тонкоплівкових транзисторів на гнучкій підкладці. Схема отримання таких пристроїв показана на рис. 1.2. Як вже зазначалось, використання кремнію в простих методах нанесення ускладнене, через необхідну високу температуру відпалу. Тому авторами роботи було запропоновано революційний метод, за допомогою якого використання кремнію на гнучких підкладках стало можливим.

Більше того, автори роботи [27] показали можливість створення напівпровідникових ємностей, польових транзисторів (рис. 1.3), конденсатори типу метал – ізолятор – метал та літій - іонна батарейка. Причому вони демонструють майже ідентичні своїм об'ємним аналогам характеристики.

Можливість створення тонкоплівкових транзисторів також показана в роботі [3]. В ній авторами показано можливість виготовлення таких елементів при температурі 100–120°C, при чому робочі характеристики не поступаються транзисторам, отриманих класичними методами літографії.

З точки зору мети цього проекту цікавою є робота [15]. Магнітні сенсори, засновані на ефекті гігантського магнітоопору (ГМО), традиційно отримують з

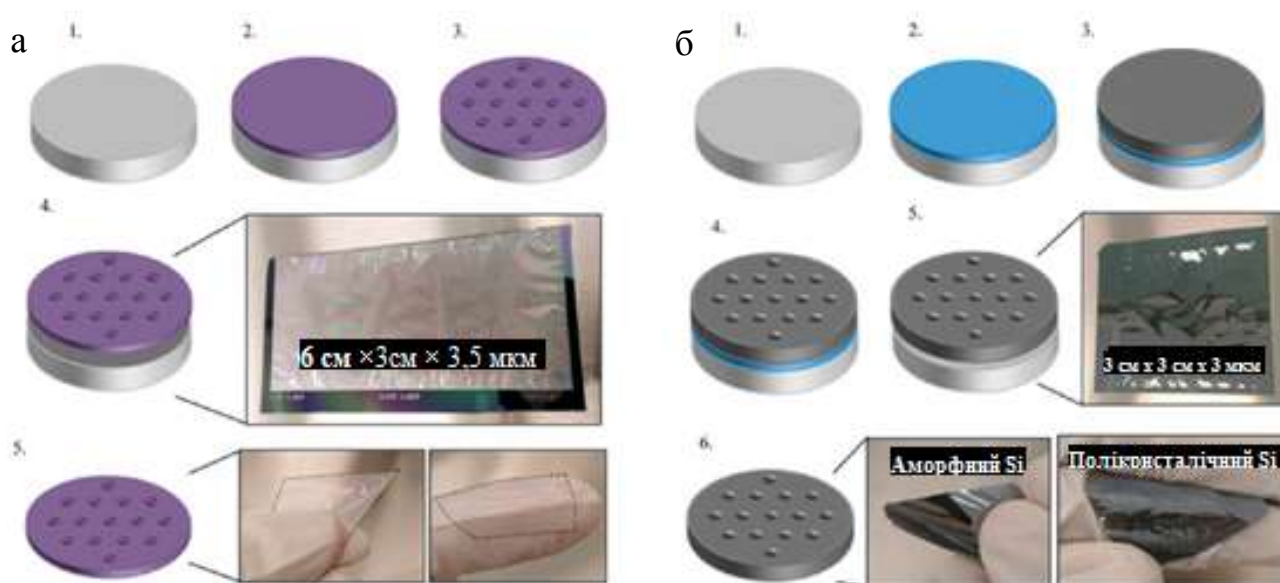


Рисунок 1.2 – Схема отримання тонкої мембрани аморфного кремнію (а): 1 – кремнієва підкладка; 2 – шар SiO_2 ; 3 – шар з порами; 4 – відділена тонка плівка; 5 – готова структура. Схема отримання тонкої мембрани полікристалічного кремнію (б): 1 – кремнієва підкладка; 2 – шар SiO_2 ; 3 – шар полікристалічного кремнію; 4 – шар з порами; 5 – відділена тонка плівка; 6 – готова структура.

Із роботи [27]

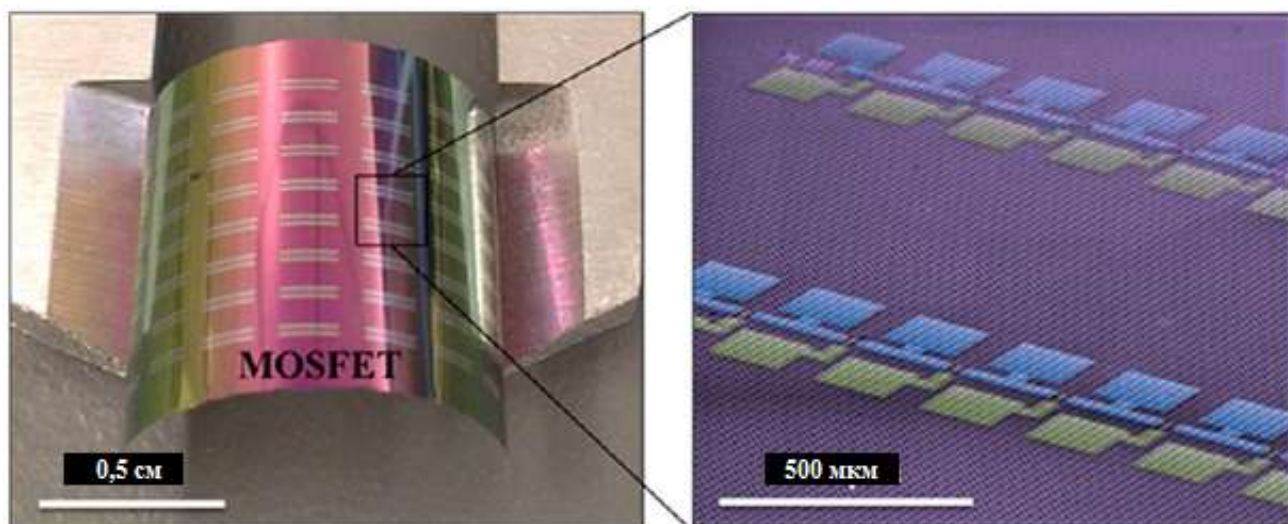


Рисунок 1.3 – Польові транзистори створені на тонкій гнучкій пластині кремнію.

Із роботи [27]

використанням технології тонких металевих плівок (див. наприклад [33] – [39]). Магнітні наночастинки поміщені у немагнітну матрицю, починають проявляти спін-залежні явища, тобто можуть бути використані у якості сенсорів магнітного поля. Причому в залежності від матеріалу матриці, можуть спостерігатись різні ефекти. Якщо використовувати ізолюючі матриці, то буде спостерігатись ефект тунельного магнітоопору (ТМО), в той час використовуючи провідні матриці, буде спостерігатись ефект ГМО. В роботі [35] були показані магніторезистивні властивості упорядкованих масивів НЧ оксидів Fe у провідній матриці Ag або нанорозмірного графену, а в роботі [15] показано порівняльну характеристику досягаємих значень ГМО, в залежності від використовуваного полімеру–матриці як показано на рис. 1.4. для випадку коли концентрація магнітних наночастинок в шарі складала 90%, а їх розмір був біля 150 нм.

Для виконання завдання даного проекту необхідно розглянути технології, що застосовуються для виготовлення різних функціональних елементів гнучкої електроніки. Серед самих поширених на сьогодні можна назвати радіомітки та сонячні батареї. Відомим функціональним гнучким тонкоплівковим сенсорним пристроєм, є радіочастотні мітки. Їх історія почалась ще в 1940 році, і використовувались у військових цілях. Взагалі, це спосіб автоматичної ідентифікації об'єктів, в якому за допомогою радіосигналів зчитуються або записуються дані, що зберігаються в так званих транспондерах, або радіочастотних мітках. Лише в 1990 році, завдяки співробітництву IBM і торгової мережі Walmart, такі мітки стали використовуватись для ідентифікації споживчих товарів [36]. Такі системи прийнято поділяти на активні, пасивні та напівпасивні. В активних та напівпасивних є своє джерело живлення, а пасивні використовують антену, для отримання енергії із зчитувача. Проте, в гнучкій електроніці прийнято використовувати саме пасивні радіочастотні мітки. Приклад розміщення таких елементів на гнучкій підкладці наведено на рис. 1.5.

Коефіцієнт корисної дії (КПД) сучасних сонячних панелей на основі монокристалічного кремнію досягає 40%. Їх недоліком залишається висока

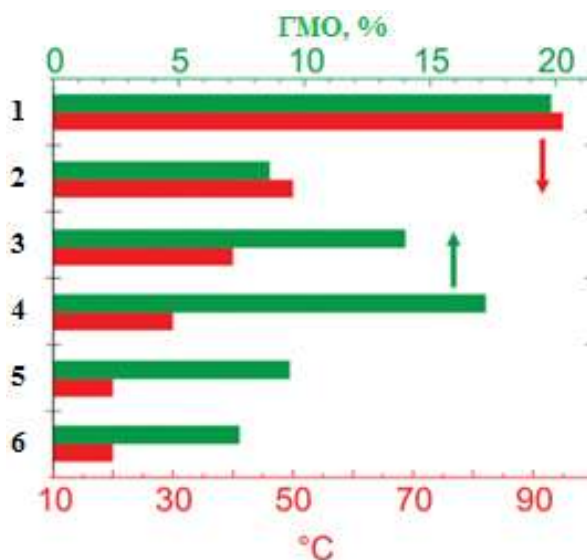


Рисунок 1.4 – Максимальні значення ГМО та максимально досяжна робоча температура в залежності від полімеру–матриці: 1 – поліетихлоргідрин, 2 – полівинилхлорид, 3 – поліакрилова кислота, 4 – полікапролактон, 5 – поліхлоропрен, 6 - поліуретан. Із роботи [15]

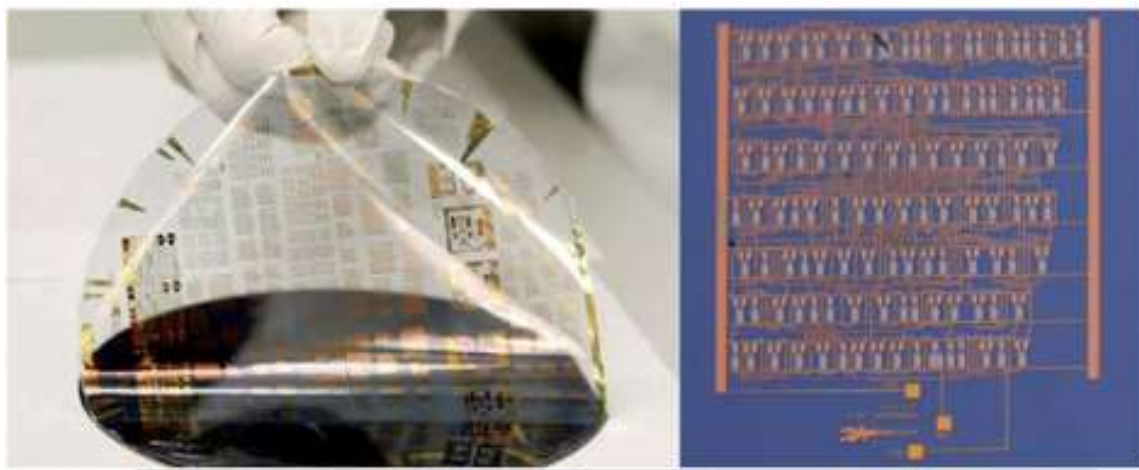


Рисунок 1.5 – Пасивні радіочастотні мітки розміщені на гнучкій підкладці.

Із роботи [36]

вартість. Починаючи ще з 1990 років в роботах авторів [37] заявлялися повідомлення про надлегкі сонячні елементи на основі аморфного кремнію, проте це не привернуло достатньої уваги. Інтерес до даної технології в останнє десятиріччя викликаний появою органічних сонячних елементів. Найкращий КПД таких елементів досягає на сьогодні 11 % для елементів виготовлених Mitsubishi Chemical Co. Так в роботі [38] були продемонстровані ультратонкі та ультралегкі сонячні елементи.

2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Методика формування металевих багат шарових плівкових структур на основі Co, Fe, Cu, Au, Ru

У ході проведення експерименту були отримані серії зразків одно-, дво- та тришарових плівкових систем на основі Ru і Co. Зразки конденсувалися електронно-променевим методом у вакуумі (10^{-4} Па) на сітлові пластини та монокристали NaCl при температурі $T_n = 300$ К зі швидкістю конденсації $\omega = 0.2-0.4$ нм/с. Для контролю фазового складу та структури зразків застосовувалися плівки із вуглецю товщиною 20 нм. Товщина окремих шарів контролювалась за допомогою кварцевого резонатора в процесі осадження. Для дослідження термічної стабільності фізичних властивостей зразки відпалювалися у вакуумній камері до температур $T_v = 600$ та 900 К.

На рис. 2.1 представлена конструкція універсального вакуумного поста ВУП-5М, що використовувався для створення вакууму. Пристрій виготовлений одним стояком, в якому конструктивно розміщені робочий об'єм, блок керування, пульт дистанційного керування, блоки живлення пристроїв та приставок, вакуумна система – форвакуумний насос, високо вакуумний насос та форвакуумний балон.

Електронний випарник зображений на рис. 2.2. Він використовується для випарування сипучих речовин з тиглів, а також в тих випадках, коли необхідно випарувати велику кількість речовини. Випарник встановлюється на задній стінці основи і кріпиться цанговим затискачем за спеціальний куточок. На тиглі подається висока напруга від високовольтного випрямляча. В корпусі, що ізолюваний від корпусу ізолятором, встановлений тигель, який встановлюється при випаруванні речовини в великій кількості або сипучих речовин. Для отримання плівок металів методом електронно-променевого випарування була використана дещо змінена конструкція, де на анод припаяна крапля металу який випаровується на підкладку. Як анод використовувався вольфрамовий стержень. Катод був виконаний у вигляді кільця з вольфрамової нитки діаметром 0,2 мм.



Рисунок 2.1 – Зовнішній вигляд вакуумного універсального поста ВУП-5М:
 1 – робочий об’єм; 2 – блок керування та контролю; 3 – пульт дистанційного керування; 4 – блоки живлення; 5 – форвакуумний насос; 6 – висововакуумний насос; 7 – форвакуумний балон

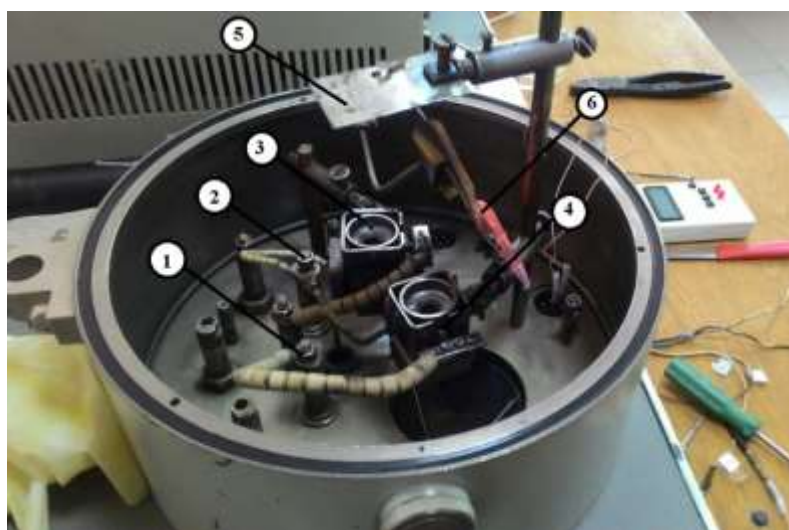


Рисунок 2.2 – Зовнішній вигляд устаткування для електронно-променевого випарування: 1 – випарник 2А; 2 – випарник 2Б; 3, 4 - електронні випарники; 5 – столик; 6 – заслінка

Для отримання чистих плівок використовувалася заслінку яка збирає на себе всі шкідливі залишки які могли утворитися на аноді та у камері під час її розгерметизації. Перед напиленням камеру прогрівають до 573 К, що сприяє додатковому очищенню підкладки, складових частин електронно-променевої гармати і камери в цілому, оскільки під дією температури “відлітають” шкідливі частинки які могли потрапити у камеру під час її розгерметизації. Прогрівання до температури 573 К та вище дає додаткову енергію на підкладку, що сприяє утворенню однорідної структури та рівномірного осадження плівки. Для прогріву камери у якості нагрівача використовується спіраль яку розміщують над столиком.

Швидкість конденсації плівки методом електронно-променевого випарування складає 0,2 нм/с – 0,4 нм/с. Вимірювання товщини плівки проводиться методом кварцевого резонатора.

Процес отримання плівки методом електронно-променевого випарування займає близько 20 годин. В цей час входить отримання необхідного вавкууму, що займає близько 10 годин; власне напилення плівки; охолодження вакуумного простору, плівок до кімнатної температури близько 10 годин. Необхідність для охолодження без розгерметизації пов’язана з тим, що при потраплянні повітря на плівку одразу після напилення ми отримаємо шар оксиду на поверхні.

При формуванні багатошарової плівкової системи після напилення окремого шару очікують близько години, доки пройдуть термостабілізаційні процеси, і утвориться чітка межа поділу окремих шарів.

Товщина зразків контролюється двома методами: методом кварцевого резонатора в процесі конденсації та оптичної інтерферометрії. Розрахунок проводився по відповідним формулам:

$$d = \frac{N_a \cdot D_q}{D_f \cdot f_q^2} \cdot (f_q - f), \quad (2.1)$$

де D_q – густина кварцу та D_f – густина речовини, яка конденсується; f_q – резонансна частота кварцу до конденсації металу; f – резонансна частота кварцу після конденсації металу.

Кожен з методів дає свою похибку – $\pm 0,1$ нм та 1 нм відповідно, яка залежить від конструктивних можливостей приладів. Зразки для дослідження електрофізичних (терморезистивних та тензорезистивних) та магніторезистивних властивостей та вивчення структурно-фазового складу отримували в одному технологічному циклі, що дало змогу отримувати більш точні результати для окремо взятої системи.

2.2 Методика формування одно- та багат шарових упорядкованих масивів магнітних наночастинок CoFe_2O_4

В дослідженнях використовувалися наночастинок CoFe_2O_4 , що були отримані методом хімічного синтезу авторами роботи [39].

Отримання упорядкованих одно- та багат шарових (кількість шарів $N = 1, 2, 3$ та 4) масивів магнітних наночастинок CoFe_2O_4 на підкладках із пластин монокристалу кремнію з шаром діоксиду кремнію (Si/SiO_2 (500 нм)) розмірами 1×1 см, кварцовому склі (для спектрофотометричних досліджень), вуглецевих тонких плівках товщиною 20 нм (для електроннографічних досліджень) здійснювалося методом Ленгмюра-Блоджетт автоматизованим приладом KSV NIMA TECHNOLOGY із розділу повітря/вода (з додаванням 1 мл хлорної кислоти на 1 л) в умовах атмосфери капанням об'єму 50 мкл розчинів наночастинок у хлороформі. Цей прилад дозволяє здійснювати контроль поверхневого натягу P від площі активної поверхні сформованого масиву наночастинок на поверхні води S в процесі отримання зразків (див. [40]).

Використана методика ефективна для отримання упорядкованих масивів наночастинок [41] на підкладках із гідрофільною поверхнею. Гідрофобні властивості поверхонь отриманих зразків порівнювалися за величиною

контактного кута θ між краплею води та поверхнею зразка, що були виміряні за допомогою приладу САМ 200. Зразок розміщувався на горизонтальній поверхні між освітлювачем та оптичним мікроскопом. Зверху із використанням мікродозатора на зразок наносилась крапля води об'ємом 5 мкл. При значенні величини контактного кута $\theta > 90^\circ$ поверхню вважають гідрофільною, а при куті $\theta < 90^\circ$ – гідрофобною.

Для покращення гідрофільних властивостей зразків за рахунок видалення біологічних об'єктів та поверхнево-активних речовин всі підкладки опромінювались ультрафіолетовим випромінюванням ($\lambda = 254$ нм) протягом 15 хв. Час опромінення визначався експериментально згідно даних отриманих для підкладок, для яких було встановлено, що після опромінення ультрафіолетом протягом 15 хв величина контактного кута зменшилась від 47 до 10° .

2.3 Методика дослідження фізичних властивостей тонкоплівкових зразків

Для дослідження кристалічної структури та фазового складу використовується електроннографічний метод та метода електронної мікроскопії. З цією метою використовують просвітлюючий електронний мікроскоп ПЕМ-125К з максимальною роздільною здатністю 2 \AA та збільшенням $1,3 \cdot 10^5$ крат.

Електроннографічні методи дослідження дають змогу проаналізувати технологічні умови (температура відпалювання, концентраційний вміст окремих компонент, швидкість компонент та ін.), при яких спостерігається утворення нової фази. Незважаючи на те, що точність визначення періоду кристалічної решітки за електроннограмою невелика ($0,01$ - $0,005 \text{ \AA}$) порівняно з точністю, яка досягається рентгенографічним методом, перевага електроннографії в тому, що за допомогою неї можна досліджувати тонкі зразки [42].

Розшифровка електроннограм здійснюється в 2 етапи. По-перше, потрібно визначити сталу приладу (C), яка застосовується в основній формулі для

розрахунку параметра кристалічної решітки. Як еталон зазвичай використовують плівки Al товщиною 30 нм.

Для різних кристалічних сингоній формули мають різну форму запису. Це так звані квадратичні форми. Для кристалічних сингоній відрізняється запис формул, але фізична суть залишається однаковою [43].

$$C = D_{hkl}^0 \cdot d_{hkl}^0, \quad (2.2)$$

де D_{hkl}^0 та d_{hkl}^0 – діаметри кіл електронोगрама та міжплощинні відстані (довідкові дані) еталонного зразка взяті з роботи.

Другий етап полягав у розрахунку міжплощинних відстаней (d_{hkl}) та параметра кристалічної решітки (a_{hkl}) попередньо вимірявши діаметри кіл на електронोगрамах від досліджуваних систем за формулою:

$$d_{hkl} = \frac{C}{D_{hkl}}. \quad (2.3)$$

Вони показують зв'язок між величинами d_{hkl} , параметрами a_{hkl} , c_{hkl} та індексами Міллера. Так для кубічної сингонії:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a_{hkl}^2}. \quad (2.4)$$

Параметр кристалічної ґратки для кубічної сингонії можна виразити з формули (2.4):

$$a_{hkl} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (2.5)$$

Додатковий контроль структурних характеристик отриманих зразків здійснювався неруйнівними оптичними методами (спектрофотометрією та еліпсометрією). Спектрофотометричні дослідження проводилися на приладі SolidSpec-3700-UV-VIS з використанням ультрафіолетового ArF лазера ($\lambda = 165 \div 2600$ нм).

Еліпсометричні дослідження проводилось із використанням спектроскопічного еліпсометра M-2000. Дана методика дозволяє отримувати інформації про товщину та оптичні константи (коефіцієнти відбиття n та поглинання k) зразків шляхом моделювання (модель Коші) із використанням програмного забезпечення EASE™ по отриманим еліпсометричним параметрам Ψ і Δ (більш детально див. у [9-10]).

Для контролю топографії поверхні та визначення шорсткості отриманих зразків був використаний атомно-силовий мікроскоп Dimention Edge у напівконтактному режимі із зондом TESPA-SS з ультра гострим радіусом закруглення $r < 5$ нм.

Для дослідження впливу термообробки на морфологічні та структурні характеристики сформованих масивів наночастинок здійснювалося відпалювання зразків до температур $T_s = 520, 600, 900$ та 1100 К із постійною швидкістю нагрівання та охолодження $4-5$ К/хв у вакуумі (тиску залишкової атмосфери 10^{-6} Па). У роботі значення $T_s = 300$ К відповідає зразкам без відпалювання.

3 ТЕРМОСТАБІЛЬНІСТЬ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СКЛАДУ ТОНКОПЛІВКОВИХ МЕТАЛЕВИХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ

Co, Fe, Cu, Au, Ru

3.1 Температурна стабільність структурно-фазового стану металевих плівкових систем як фрагментів спін-клапану

3.1.1 Плівкові системи на основі Co і Cu

Свіжосконденсовані одношарові плівки Co і Cu мають мілкодисперсну структуру з невиразним контрастом на мікроснімках. Після відпалювання внаслідок процесів рекристалізації та укрупнення зерен мікроснімки мають більш виразний характер по яким можна визначати середній розмір кристалітів. Електронограми від невідпалених та відпалених зразків Co (40)/П та Cu(30)/П майже не відрізняються між собою. Можна відмітити, що вивчення даних одношарових плівок на предмет залежності параметра кристалічної ґратки від температури відпалювання не вказує на відхилення від табличних. Середнє значення параметрів решіток складали для плівки Cu – $\bar{a} = 0,360 \pm 0,001$ нм, що відповідає табличному значенню $a_0 = 0,361$ нм в межах похибки. Для одношарових плівок Co можна відмітити, що лінії на електроннограмах відповідають міжплощинним відстаням ГЦП-Co. Поряд з цим можна побачити лінії, що відповідають фазі ГЦК-Co, наприклад лінія з індексами (111). Відомо, що присутність таких ліній на електроннограмах в плівках Co спостерігається внаслідок наявності в ГЦП-Co решітці дефектів пакування, що і відображається у появі ліній ГЦК-Co.

Результати експериментального дослідження структурно-фазового стану двошарової системи на основі Co і Cu можна простежити на рис. 3.1, де приведені результати дослідження плівкової системи Co(15)/Cu(20)/П. Результати розшифрування електроннографічних досліджень представлені в табл. 3.1. На рисунках наведені електроннограми та кристалічні структури плівок приведених систем до відпалювання (300 К) та після відпалювання (700 К).

На електроннограмі фіксуються дві групи кілець, перша із яких: 2-га, 5-та лінії – відносяться до ГЦП-Co. Інша група ліній: 1, 3, 4, 6 – інтерпретується нами як

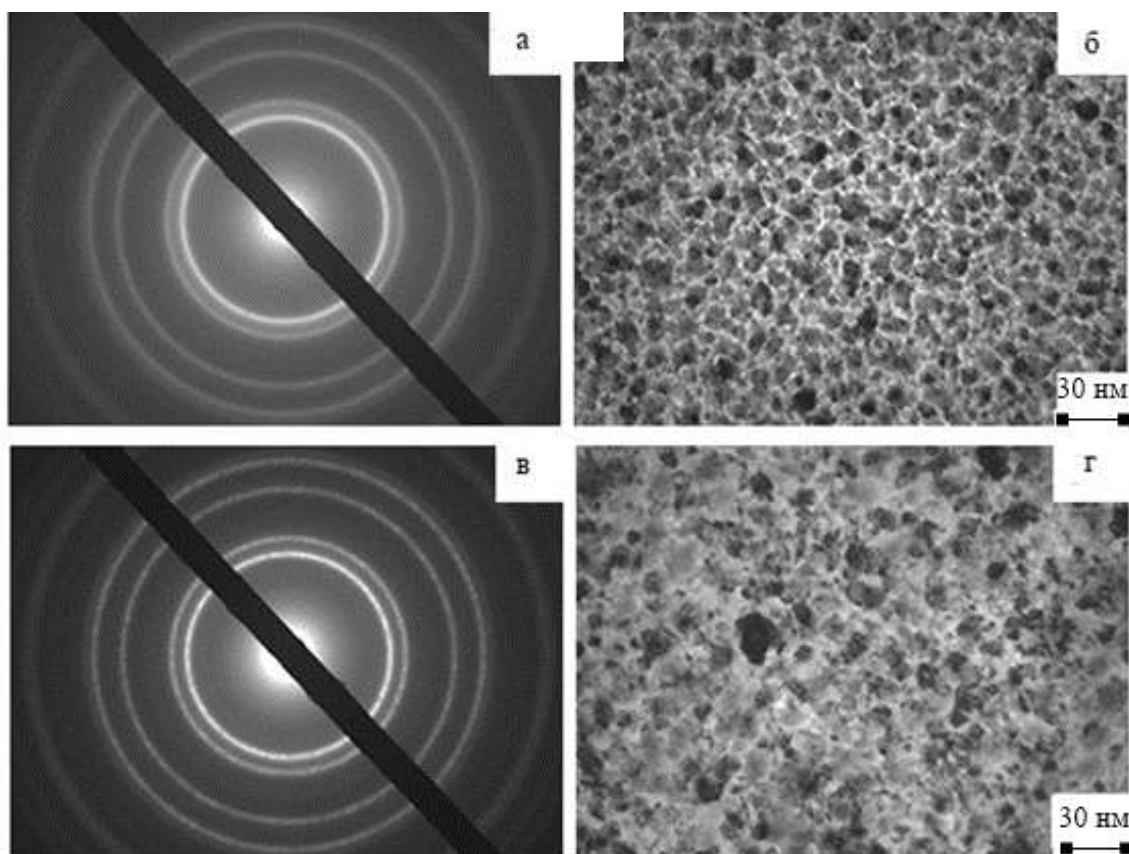


Рисунок 3.1 – Електронограми (а, б) та кристалічна структура (в, г) двошарової плівки Co(15)/Cu(20)/П у невідпаленому (а, в) та відпаленому до 900 К (б, г) стані

Таблиця 3.1 – Розшифрування електронограм від плівки Co(15)/Cu(20)/П

№	$T_B=300\text{ K}$				№	$T_B = 700\text{ K}$			
	$d, \text{ нм}$	Фаза	hkl	$a, \text{ нм}$		$d, \text{ нм}$	Фаза	hkl	$a, \text{ нм}$
1	0,208	т.р. (Co,Cu)	111	0,361	1	0,207	т.р.(Cu,Co)	111	0,358
2	0,204	ГЦП- Co	111	-	2	0,203	ГЦК- Co	111	0,352
3	0,180	т.р.(Co,Cu)	200	0,360	3	0,192	ГЦП- Co	10.1	-
4	0,127	т.р.(Co,Cu)	220	0,361	4	0,180	т.р.(Cu,Co)	200	0,356
5	0,125	ГЦП- Co	220	-	5	0,126	т.р.(Cu,Co)	220	0,356
6	0,108	т.р.(Co,Cu)	311	0,359	6				
$\bar{a}(\text{т.р.}(\text{Co,Cu})) = 0,359 \pm 0,001 \text{ нм};$ $a_0(\text{Cu})=0,362 \text{ нм} [44]$					$\bar{a}(\text{т.р.}(\text{Cu,Co}))=0,357 \pm 0,001 \text{ нм} [45]$				

твердий розчин (т.р.) (Cu, Co) на основі ГЦК-решітки Cu. До такого висновку приходимо з огляду на те, що міжплощинні відстані більші за табличні значення ГЦК-Cu, а визначений середній параметр ґратки a (т.р.(Cu, Co))=0,359 нм - менший ніж табличне значення параметру ґратки Cu ($a_0(\text{Cu})=0,361$ нм), а відхилення визначення $\Delta a = \pm 0,001$ нм. Таке відхилення ліній ГЦК-структури спостерігається на всьому діапазоні досліджуваних двошарових плівкових систем. Тому можна прийти до висновку, що в невідпаленому стані в плівковій системі Cu/Co утворюється безперервний ряд твердих розчинів.

Після відпалювання плівок до 700 К в системах не відбуваються фазові зміни. Лише можна зазначити, що на електроннограмах також спостерігаються дві групи кілець. Першу групу можна відносити як і у попередньому випадку до т.р. (Cu, Co) на основі ГЦК-решітки Cu. Причому параметр решітки якого зменшився у порівнянні з невідпаленим зразком. Це може статися внаслідок подальшого перемішування шарів та більшого спотворення решітки ГЦК-Cu атомами Co. Друга група ліній відповідає ГЦП-Co в якому, як і у одношарових плівках, присутні дефекти пакування, що дають на електроннограми лінії ГЦК-Co (лінія 2 в табл. 3.1 після відпалювання до 700 К). Після відпалювання ця група ліній стає більш виразною.

3.1.2 Плівкові системи на основі Fe і Au

Вивчення даних одношарових плівок Au (рис. 3.2) і Fe (рис. 3.3) на предмет залежності параметра кристалічної ґратки від температури відпалювання не вказує на відхилення від табличних значень. Лише слід зазначити, що параметр ґратки несуттєво збільшується з ростом температури відпалювання. Це, а також формування рефлексів на електроннограмах слід пов'язувати з протіканням рекристалізації у процесі відпалювання. Впорядкування кристалів відбувається поступово з підвищенням температури відпалювання. Після термовідпалювання до 700 К одношарової плівки Fe спостерігається досить незначне збільшення параметра кристалічної ґратки, що пояснюється тими ж явищами, що і в плівці Au.

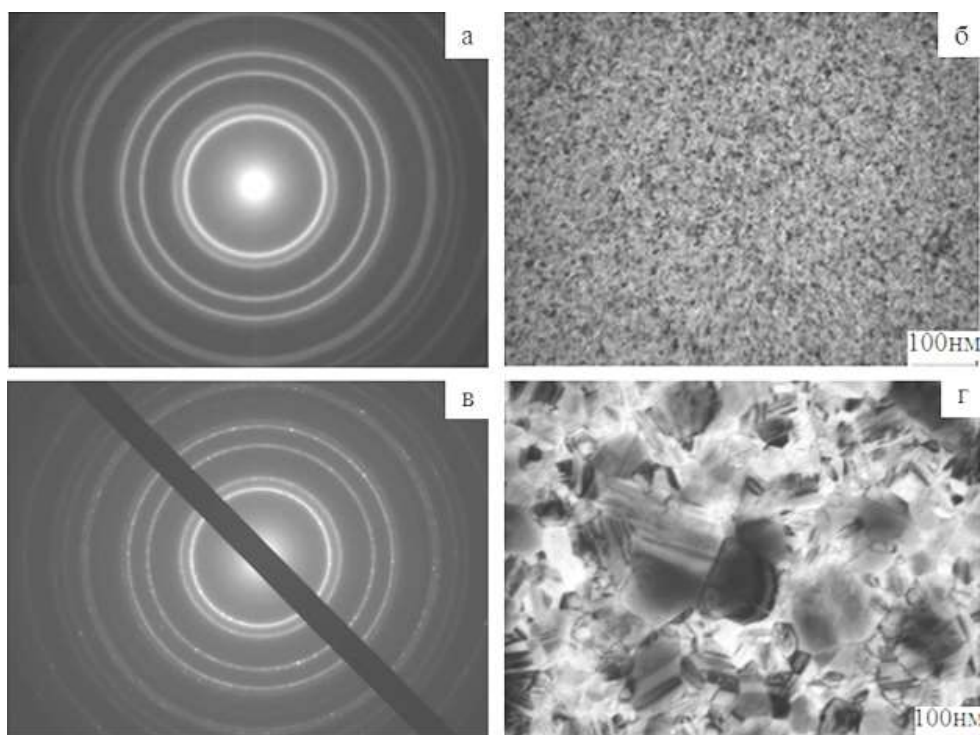


Рисунок 3.2 – Електронограми (а, в) та кристалічна структура (б,г) одношарової плівки Au (25) у невідпаленому (а, б) та відпаленому до 700 К (в, г) стані

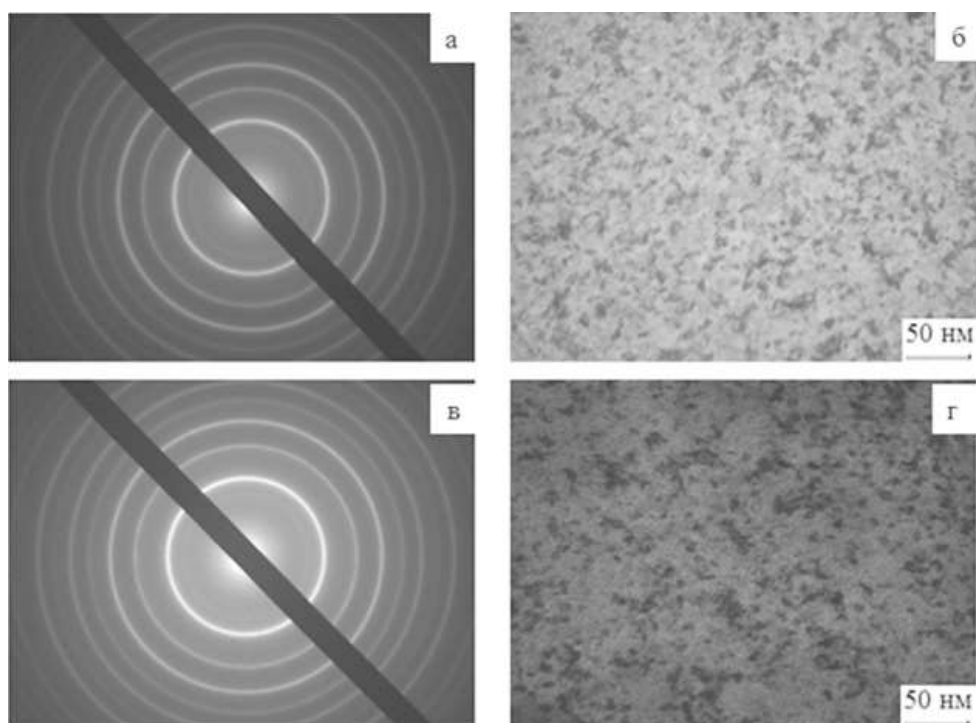


Рисунок 3.3 – Електронограми (а, в) та кристалічна структура (б,г) одношарової плівки Fe (30) у невідпаленому (а, б) та відпаленому до 700 К (в, г) стані

Середні значення параметрів решіток до і після відпалювання складали: Au – $\bar{a} = 0,408 \pm 0,001$ нм, $\bar{a} = 0,408 \pm 0,001$ нм; Fe – $\bar{a} = 0,288$ нм, $\bar{a} = 0,288$ нм.

На рис. 3.4 приведені результати дослідження двошарової системи Au(10)/Fe(15)/П. Результати розшифрування електроннографічних досліджень представлені в табл. 3.2. Для приведеної двошарової системи до відпалювання (300 К) на електроннограмі фіксується дві групи кілець, перша із яких – відносяться до ОЦК-Fe, а інша група ліній відповідає ГЦК-Au. Причому можна відмітити, що отримані розрахункові параметри решіток ($\bar{a}(\text{Au})=0,407$ нм; $\bar{a}(\text{Fe})=0,287$ нм; $a_0(\text{Au})=0,407$ нм; $a_0(\text{Fe})=0,287$ нм) відповідають одношаровим та табличним значенням.

Після відпалювання плівки до 700 К в системі відбувається певні фазові зміни. На електроннограмі також спостерігаються дві групи кілець. Першу групу можна легко віднести до ОЦК-Fe, а ось інша – інтерпретується нами як твердий розчин (т.р.) (Fe, Au) на основі ГЦК-решітки Au. До такого висновку можна прийти з наступних міркувань. Міжплощинні відстані більші за табличні значення ГЦК-Au, а визначений середній параметр ґратки \bar{a} (т.р.(Au, Fe)=0,401 нм) – менший ніж табличне значення параметру ґратки Au ($a_0(\text{Au})=0,407$ нм). Із проведенням досліджень зі збільшенням товщини шару Fe, можна помітити що зменшення параметру ґратки Au має незначний вклад та значно перевищує похибку методу електроннографічного дослідження.

На деяких електроннограмах після відпалювання до 700 К фіксуються лінії, що відповідають Fe₂O₃. Крім того можна помітити незначне збільшення середнього значення параметру решітки ОЦК-Fe ($\bar{a}(\text{Fe})=0,291$ нм) у порівнянні з тим, що був до відпалювання ($\bar{a}(\text{Fe})=0,287$ нм). Таке збільшення та утворення оксидної фази може свідчить про утворення твердого розчину впровадження атомів кисню в решітку феруму, що і призводить до збільшення параметру решітки в цілому.

Таким чином можна зробити висновок, що плівкові системи на основі Fe і Au у великій мірі зберігають індивідуальність окремих шарів до температур 700 К, а із збільшенням температури до 900 К в системі активізуються дифузійні процеси.

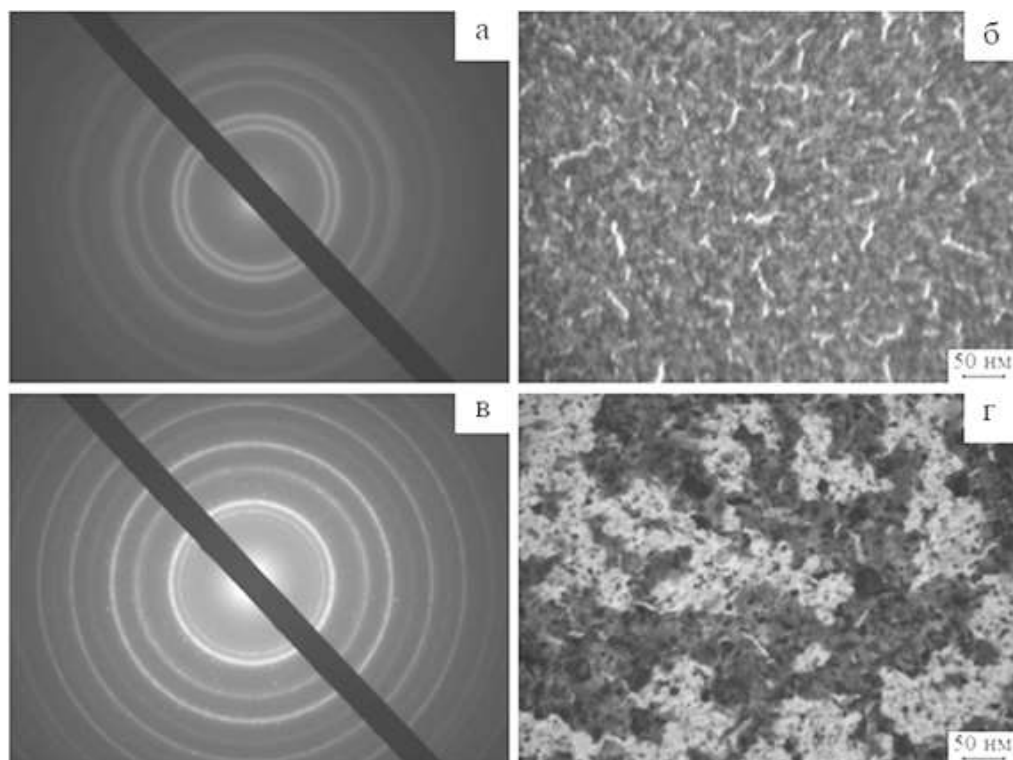


Рисунок 3.4 – Електронограми (а, б) та кристалічна структура (в,г) двошарової плівки Au(10)/Fe(15) у невідпаленому (а, в) та відпаленому до 700 К (б, г) стані

Таблиця 3.2 – Розшифрування електронограм від системи Au(10)/Fe(15)/П при різних температурах відпалювання

№	$T_B = 300 \text{ K}$				№	$T_B = 700 \text{ K}$			
	$d, \text{ нм}$	Фаза	hkl	$a, \text{ нм}$		$d, \text{ нм}$	Фаза	hkl	$a, \text{ нм}$
-	-	-	-	-	1	0,254	Fe ₃ O ₄	101	0,360
1	0,236	ГЦК-Au	111	0,409	2	0,231	ГЦК- т.р.(Au, Fe)	111	0,399
2	0,203	ГЦК-Au	200	0,407	3	0,205	ГЦК- т.р.(Au, Fe)	200	0,409
		ОЦК-Fe	110	0,288			ОЦК-Fe	110	0,289
3	0,143	ГЦК-Au	220	0,406	4	0,145	ОЦК-Fe	200	0,291
		ОЦК-Fe	200	0,287	5	0,141	ГЦК- т.р.(Au, Fe)	220	0,397
4	0,122	ГЦК-Au	311	0,407	6	0,119	ГЦК- т.р.(Au, Fe)	311	0,394
5	0,116	ОЦК-Fe	211	0,286			ОЦК-Fe	211	0,291
6	0,077	ОЦК-Fe	321	0,289	7	0,079	ОЦК-Fe	321	0,293
$\bar{a}(\text{Au})=0,407\pm 0,001 \text{ нм};$ $\bar{a}(\text{Fe})=0,287\pm 0,001 \text{ нм};$ $a_0(\text{Au})=0,407 \text{ нм}; a_0(\text{Fe})=0,287 \text{ нм} [44].$					$\bar{a}(\text{ГЦК-Au,Fe})=0,401\pm 0,001 \text{ нм};$ $\bar{a}(\text{Fe})=0,291\pm 0,001 \text{ нм}.$				

3.1.3 Плівкові системи на основі Co і Ru

Як було показано раніше в роботі [46], одношарові плівки Ru за малих товщин (до 40 нм), отримані при температурі підкладки 300 К, мають квазіаморфну структуру з розмитим контрастом, причому середній розмір кристаліту не перевищує 5 нм. При термовідпалюванні до 900 К або збільшенні температури підкладки ($T_{\text{п}} = 450$ К) утворюється більш виражена, але диспергована структура з середнім розміром кристаліту до 16 нм. Збільшуючи товщину зразків без додаткового відпалювання, структура зразка стає лабіринтною та не змінюється під час подальшої термічної обробки. По зміні електроннограм від зразка Ru (10)/П (П – підкладка) до та після відпалювання до $T_{\text{в}} = 900$ К можна простежити перехід від розмитого гало до системи чітких кілець, що відповідають фазі ГЦП-Ru з середніми параметрами решітки, близькими до табличних $a = 0.270$ нм та $c = 0.430$ нм. Покращення кристалічної структури при термовідпалюванні зразків характерне для всього діапазону товщин одношарових тонких плівок Ru.

Аналізуючи зображення структури зразка Ru(2)/Co(20)/П, можна зробити висновок, що при кімнатній температурі утворюється дрібнодисперсна структура з низьким контрастом, для якої середній розмір зерен не перевищує 12 нм. Після процесів відпалювання до 900 К відбувається термічна стабілізація та рекристалізація, що компенсує дефекти кристалічної структури, що в свою чергу призводить до значного збільшення середнього розміру зерен, чіткого розмежування та відокремлення окремих зерен. На відміну від одношарових тонких плівок Ru для двошарових систем на мікрознімках присутні зерна з чітко вираженим контрастом. Після відпалювання спостерігається помітне відокремлення окремих зерен (до 10 нм) та більших розмірів (до 100 нм). Це пов'язано з особливостями кристалічної структури шарів Co, що є характерним для даного металу після термообробки до температур вище температури поліморфного переходу від ГЦП→ГЦК-Co [47].

Як і у випадку одношарових плівок Ru, електронोगрами двошарових плівкових систем за $T_b = 300$ К не є чіткими. Після відпалювання зразків до $T_b = 900$ К на дифракційній картині спостерігаються дві системи кіл, що відповідають фазам ГЦП-Ru та ГЦП-Co (рис. 3.5). Присутнє накладння обох фаз, але окремими є лінії (002) ГЦП-Ru та лінії (101) та (201) ГЦК-Co. Середні значення параметрів решітки: $a_{Ru} = 0.270$ нм, $c_{Ru} = 0.430$ нм, $a_{Co} = 0.251$ нм, $c_{Co} = 0.407$ нм, що відповідає табличним значенням.

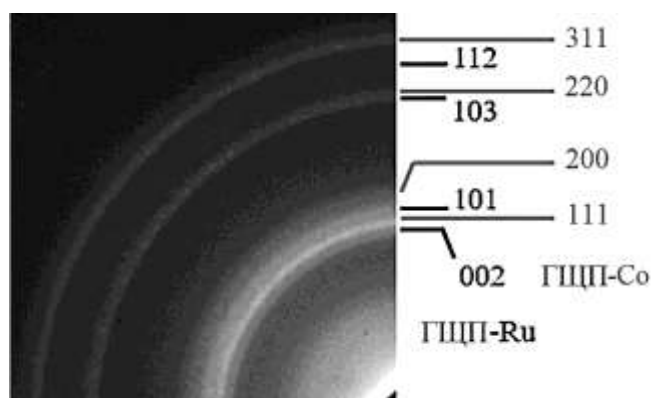


Рисунок 3.5 - Електронोगрама Ru(5)/Co(20)/П після відпалювання до $T_b = 900$ К

Ці дані вказують на індивідуальність окремих шарів як у щойноконденсованому стані так і при відпалюванні до 900 К. Слід зазначити, що збільшення температури відпалювання до $T_b > 1000$ К у випадку одношарових плівок Ru та у випадку багатошарових зразків на основі Ru і Co призводить до утворення оксидної фази ГЦК-RuO₂. Як і у роботах авторів [48] оксидна фаза стає помітною на мікроснімках зразків у вигляді темних круглих плям діаметром до 10 нм, хоча її вмісту недостатньо щоб фіксуватися на електронोगрамах.

Кристалічна структура одношарових плівок Ru сильно залежить від товщини. Для плівок з товщиною менше 40 нм спостерігається квазіаморфна структура. При термовідпаленні зразків до 900 К утворюється дисперсна кристалічна структура з фази ГЦП-Ru з середнім розміром кристаліту 10 нм. При більших товщинах до і після відпалювання зразки мають кристалічну структуру з невеликим розміром зерен та

низьким контрастом. У дво- та тришарових плівкових системах на основі Ru і Co при $T_B = 300$ К утворюється дрібнодисперсна структура з низьким контрастом. Подальше відпалювання зразків $T_B = 900$ К сприяє формуванню яскраво вираженої кристалічної структури зі збільшенням середнього розміру зерен до $15 \div 30$ нм. Встановлено, що при осадженні та наступному термовідпаленні в дво- та тришарових системах зберігається індивідуальність кожного шару, що складається з фаз ГЦК-Co та ГЦП-Ru.

3.2 Температурна стабільність структури упорядкованих масивів магнітних наночастинок CoFe_2O_4

Результати дослідження структури та морфології поверхні зразків (рис. 3.6) показує високу ефективність використаної методики для отримання одношарових упорядкованих масивів магнітних наночастинок CoFe_2O_4 . Оптимальні параметри отримання одношарових масивів можна контролювати значеннями поверхневого натягу P в процесі формування зразків. На рис. 3.7 представлена ізотерма росту по якій можна простежити етапи формування упорядкованого масиву наночастинок.

На першому етапі формуванні низькі значення $P < 10$ мН/м відповідають кластерним утворенням. У випадку наночастинок CoFe_2O_4 їх малі розміри та поверхневий натяг обумовлюють ріст двовимірних кластерів з щільним сферичним пакуванням, що найбільш енергетично вигідно системі [11]. На наступному етапі кластери поєднуються за рахунок зіткнень під час хаотичного їх руху по поверхні води, що приводить до зменшення площі активної поверхні та збільшення значення поверхневого натягу. Стрімке зростання значення поверхневого натягу до значень $P > 30$ мН/м спостерігається при формуванні суцільного масиву за рахунок перебудови наночастинок, хоча початкову сферичну форму кластерів можна простежити і на суцільному масиві наночастинок.

Подальший нерівномірний рух різних частин сформованого масиву по поверхні води призводить до посилення дії сил виштовхування, які призводить до появи нашарувань.

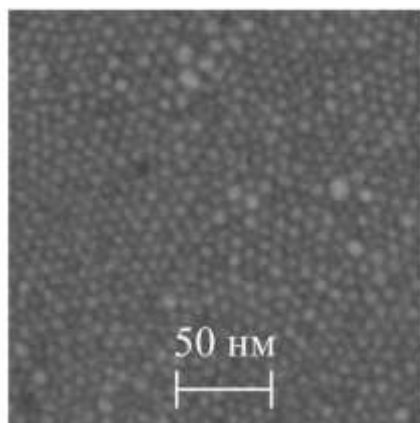


Рисунок 3.6 – Мікроструктура упорядкованого масиву наночастинок CoFe_2O_4

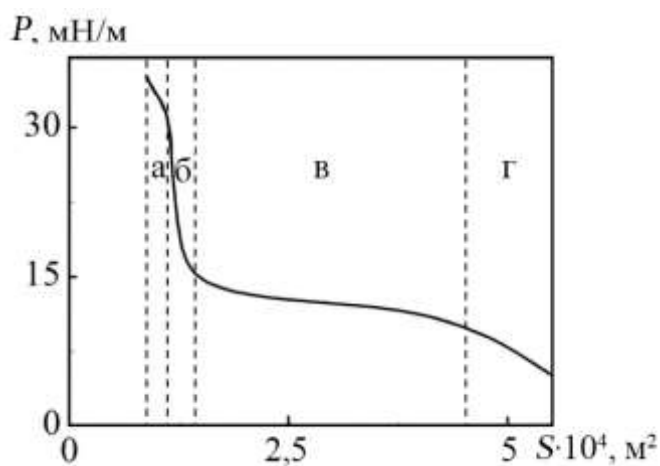


Рисунок 3.7 – Ізотерма росту величини поверхневого натягу P для упорядкованого масиву наночастинок CoFe_2O_4 . Етапи: а – суцільний багат шаровий масив; б – суцільний одношаровий масив; в – несуцільний одношаровий масив; г – кластерний масив

У випадку наночастинок CoFe_2O_4 нашарування мають характер 2D дисків, причому їх діаметр зменшується із збільшенням порядкового номеру шару. Процес утворення нашарувань зповільнюється та припиняється, оскільки він стає не вигідним з енергетичної точки зору.

Досягнення точки формування моношару не завжди означає формування суцільного шару по всій площі активної поверхні. Майже завжди існують незаповнені ділянки, що зазвичай виступають у ролі перегруповання шару під час

її осадження на підкладку [49].

Багатошарові упорядковані масиви наночастинок CoFe_2O_4 формувалися почерговим нанесенням моношарів на підкладку. У даному випадку масиви наночастинок можна представити як суцільну плівку товщиною рівною товщині певної кількості моношарів. У наших дослідженнях товщина моношару наночастинок CoFe_2O_4 визначалась за даними атомно-силової мікроскопії і складала ≈ 10 нм.

Приведені на рис. 3.8 залежності узагальнюють дослідження властивостей змочування поверхні отриманих наноструктурованих шарів в залежності від кількості шарів. Величина контактного кута порядку 100° майже не змінюється із збільшенням кількості моношарів наночастинок, що свідчить про високу якісь окремих шарів. Проте, дещо нижчі значення величини контактного кута для моношарів показує присутність в структурі масивів певного відсотку локальних незаповнених ділянок. Температурна залежність цих параметрів для усіх типів зразків показує ефективне видалення поверхнево-активних речовин.

На рис. 3.9 приведені результати еліпсометричних досліджень. Слід зазначити, що величини Ψ і Δ для підкладок дорівнюють 22 у. о. і -76 у. о. відповідно. Враховуючи цей факт були розраховані значення оптичних коефіцієнтів одношарових масивів наночастинок CoFe_2O_4 відразу після нанесення ($T_s = 300$ К) $n = 1,81$ та $k = -0,73i$. Додавання шарів у масивах значно знижують еліпсометричні параметри та відповідні розрахункові значення оптичних коефіцієнтів.

На рис. 3.10 приведені результати дослідження спектрофотометричних властивостей сформованих масивів наночастинок CoFe_2O_4 при різній кількості почергово нанесених шарів N .

Як можна бачити із приведених спектрів інтенсивність поглинання світла при низьких величинах довжин хвиль помітно зростає із збільшенням кількості шарів. Це пояснюється розсіюванням світла на масивах наночастинок і добре корелює із розглянутими морфологічними особливостями їх росту. Відсутність чіткого піку

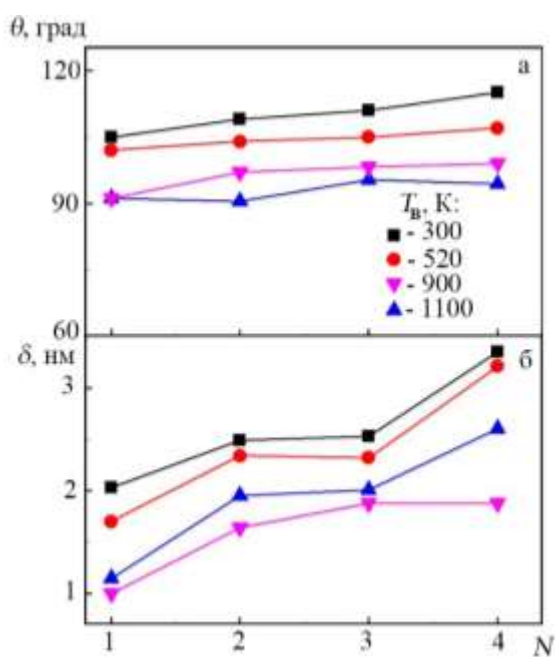


Рисунок 3.8 – Залежність контактного кута θ (а) та шорсткості поверхні δ (б) упорядкованого масиву наночастинок CoFe_2O_4 від кількості почергово нанесених шарів N при різних температурах відпалювання зразків T_B

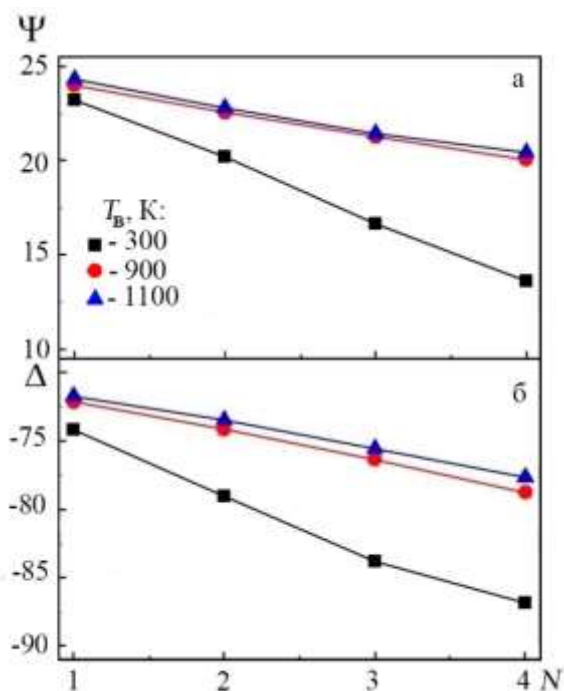


Рисунок 3.9 – Зміна еліпсометричних параметрів Ψ (а) і Δ (б) упорядкованих масивів наночастинок CoFe_2O_4 при довжини хвилі $\lambda = 600$ нм від кількості почергово нанесених шарів N при різних температурах відпалювання зразків T_B

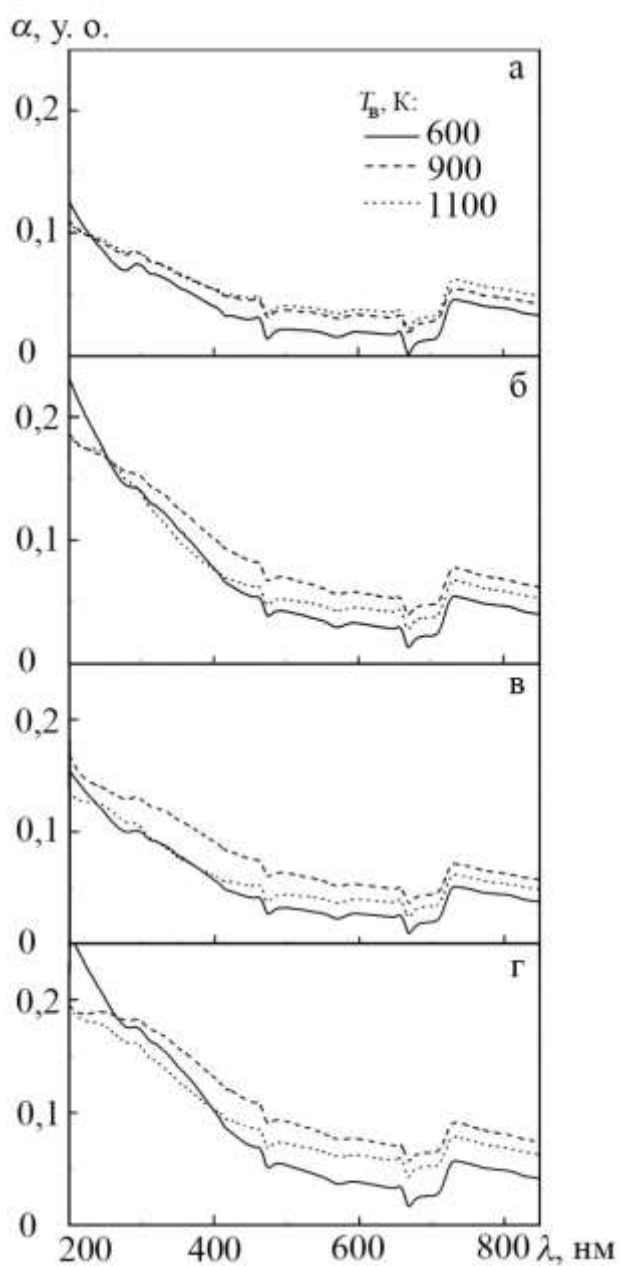


Рисунок 3.10 – Спектрофотометричні спектри поглинання світла упорядкованими масивами наночастинок CoFe_2O_4 при різних температурах відпалювання зразків T_s від кількості нанесених шарів N : 1 (а), 2 (б), 3 (в) та 4 (г)

обумовлено наноструктурованою природою таких шарів яким, як правило, характерні широкі піки обумовлені високим розсіюванням світла на наночастинках таких розмірів. Термообробка при 900 К та 1100 К приводить до зниження інтенсивності величини поглинання світла на малих довжинах хвиль, що пояснюється зниженням величини розсіювання світла у результаті зменшення

відстаней між наночастинками.

Після термообробки зразків при високих температурах оптичні властивості сформованих структур змінюються значно повільніше ніж без температурної обробки. Така поведінка пояснюється видаленням сурфактантів та утворенням більш суцільного шару за рахунок коалісценції наночастинок під дією температури. За таких умов подібну наноструктуру можна називати суцільною нанодисперсною плівкою із наночастинок.

3.3 Встановлення умов формування металевих наноструктур спіноланного типу з термостабільною структурою

Аналіз експериментальних результатів було здійснено на основі порівняльної характеристики утворення твердих розчинів в різних плівкових системах, а саме Co/Cu/П та Au/Fe/П. Такий аналіз дає встановити нам той факт утворення твердого розчину в різних матеріалах і при різних температурах. А саме для плівкової системи Au/Fe/П був проведений аналіз в свіжосконденсованому стані ($T=300$ K) та при відпалюванні ($T=700$ K). Для плівкової системи Co/Cu/П аналіз проводився при температурах ($T=300$ K) та ($T=700$ K).

При аналізі плівкової системи Au/Fe/П було встановлено, що до відпалювання плівкової системи Au/Fe/П на електроннограмах фіксується дві групи кілець, перша із яких – відносяться до ОЦК-Fe, а інша група ліній відповідає ГЦК-Au. Після відпалювання плівки до 700 K в системі відбувається певні фазові зміни. На електроннограмі також спостерігаються дві групи кілець. Першу групу можна віднести до ОЦК-Fe, а ось інша – інтерпретується нами як твердий розчин (т.р.) (Fe, Au) на основі ГЦК-решітки Au.

При аналізі плівкової системи Co/Cu/П було встановлено, що до відпалювання плівок, на електроннограмі фіксуються дві групи кілець, перша із яких відносяться до ГЦП-Co. Інша група ліній інтерпретується як твердий розчин (т.р.) (Cu, Co) на основі ГЦК-решітки Cu. Тому можна прийти до висновку, що в невідпаленому стані в плівковій системі Cu/Co утворюється твердий розчин заміщення атомів Co

в матрицю ГЦК-Cu. Після відпалювання плівок до 700 K в системі Cu/Co істотних змін не відбувається. Лише можна сказати, що т.р. т.р.(Co, Cu) має ще менший параметр решітки внаслідок подальшого перемішування шарів в процесі протікання термостимульованої дифузії.

З проведеного аналізу можна зробити висновок про вплив температури на факт утворення твердого розчину в плівкових системах Co/Cu/П та Au/Fe/П. В плівках з Au та Fe можливість утворення твердого розчину починається після відпалювання, що не є характерним для плівкових систем з Co/Cu/П в яких твердий розчин можна помітити в ранніх стадіях конденсації плівки. Це можна пояснити тим що решітки Fe та Au менш сприятливіші до утворення твердого розчину, тобто вони щільніші ніж ґратки Co та Cu.

На основі отриманих даних стосовно температурної стабільності плівкових систем на основі системах Co і Cu або Ru та Fe і Au з урахуванням результатів роботи в наших попередніх роботах, нами були вибрані різні варіанти формування функціональних елементів сенсорної гнучкої електроніки у вигляді спін-клапанних систем на основі металів та магнітних наночастинок, що представлені на рис.3.11. Серед розглянутих варіантах ми зупинилися на чотирьох основних, які на нашу думку матимуть максимально термостабільну структуру та відповідно стабільні робочі характеристики. Кожен з цих варіантів функціональних структур буде призначено для певного класу задач та певних приладових структур. Плівкова система у вигляді простого псевдо-клапану з двома магнітними робочими шарами (рис. 3.11 а) можна застосовувати як діодну структуру в каналах зв'язку, спінових ізоляторах та при виготовленні спінових тонкоплівкових гнучких транзисторах в елементах магнітної пам'яті в блоках постійної та оперативної комп'ютерної пам'яті.

Плівкову систему у вигляді спін-клапана у якому верхній магнітний шар замінений мільтишаром (ри.3.11 б) прогнозовано буде мати два робочих стани, що дозволить розширити його функціональність при створенні елементної бази гнучкої електроніки, наприклад при створенні тригерних схем.

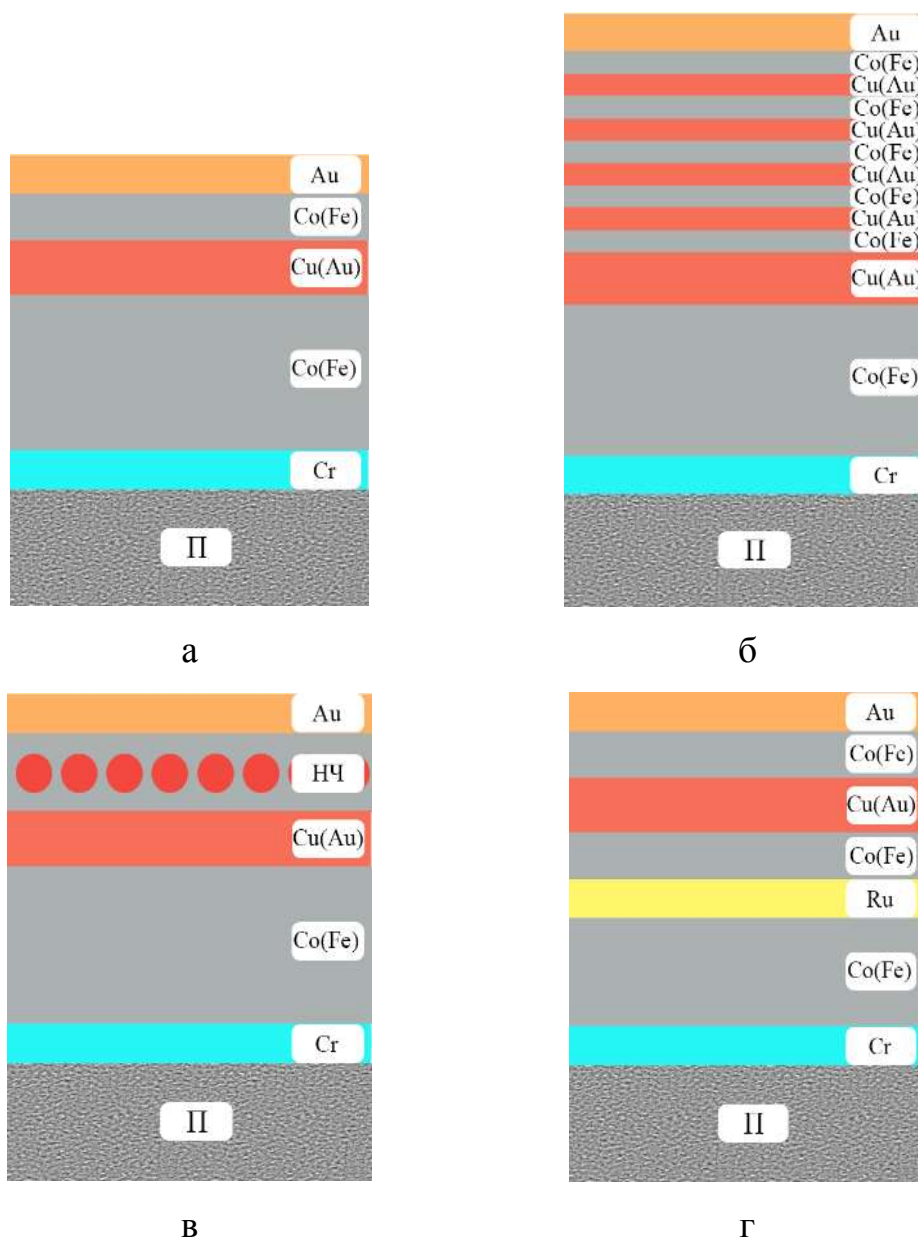


Рисунок 3.11 – Схематичне зображення будови функціонального елемента у вигляді багатошарової наноструктури спін-клапаного типу на основі:
 а – металевих тонких плівок; б – мультишару; в – упорядкованого масиву наночастинок CoFe_2O_4 , г – синтетичного антиферромагнітного функціонального шару на основі Co і Ru

Використання шару у вигляді УМНЧ замість верхнього магнітного шару в спін-клапані (рис.3.11 в) значно збільшить діапазон робочих полів та матиме лінійну ділянку залежності магнітоопру від прикладеного магнітного поля. Це сприятиме його застосуванню для виготовлення термостабільних сенсорів на гнучких підкладках на основі ефекту ГМО (наприклад, сенсора магнітного поля, сенсора обертання та положення, біосенсора і т.д.).

Застосування шару Ru для розділення нижнього функціонального магнітного шару Co як це показано на рис.3.11 в сприятиме реалізації антиферомагнітної взаємодії між окремими його складовими. Такі системи називають синтетичними антиферомагнітними шарами і вони сприяють кращому закріпленню нижнього магнітного функціонального магнітного шару в спін-клапанній системі.

ВИСНОВКИ

В роботі за результатами дослідження температурної стабільності кристалічної структури та фазового складу багат шарових плівкових систем на основі Fe і Au, Co і Cu, Co і Ru та наночастинок CoFe_2O_4 показана можливість їх застосування як функціональних шарів металевих спін-кляпанних структур із стабільними властивостями в діапазоні температур $300 \div 900$ К. Крім того були отримані нові наукові результати:

1. На основі експериментальних досліджень представлена методика формування одно- та багат шарових упорядкованих масивів магнітних наночастинок CoFe_2O_4 з використанням методу Ленгмюра-Блоджетт та послідовним відпалюванням у вакуумі до температур $T_g = 520 \div 1100$ К. Її ефективність була доведена результатами дослідження структурних, морфологічних, еліпсометричних, спектрофотометричних властивостей сформованих масивів наночастинок.

2. Показано, що за значеннями величини поверхневого натягу P можливо контролювати процес формування як кластерних так і суцільних одно- та багат шарових масивів наночастинок. Так при $P < 10$ мН/м утворюються несучільні кластерні масиви наночастинок, а для етапу формування суцільних масивів характерні високі значення $P > 30$ мН/м. Крім того дослідження властивостей змочування шляхом вимірювання величини контактного кута показало, що його величина для отриманих зразків складає $90^\circ \div 100^\circ$, що для кількості моношарів наночастинок від 1 до 4 дає змогу говорити про високу суцільність отриманих багат шарових масивів.

3. Сформульовані принципи та представлена концепція методики формування спін-кляпанних наноструктур із термостабільним фазовим складом та структурою для створення функціональних елементів гнучкої сенсорної електроніки у вигляді металевих токоплівкових систем спін-кляпанного типу з використанням мультишарів, УМНЧ, синтетичних антиферомагнітних функціональних шарів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Fjelstad J. Flexible Circuit technology. Third Edition / Fjelstad J. – USA: Publishing Inc. USA, 2006. – 226 p.
2. Schwierz F. Two-Dimensional Electronics — Prospects and Challenges / Schwierz F. // *Electronics*. – 2016. – № 5, V. 30. – P. 5020030.
3. Сазонов А. Низкотемпературные материалы и тонкопленочные транзисторы для электроники на гибких подложках / А. Сазонов, М. Мейтин, Д. Стряхилев, А. Nathan. // *Физика и техника полупроводников*. – 2006. – В. 8. – С. 986 – 994.
4. Latest advances in substrates for flexible electronics / W. A. MacDonald, M. K. Looney, D. MacKerron, R. Eveson, R. Adam, K. Hashimoto, et al. // *Journal of the Society for Information Display*. – 2007 – V. 15. – P. 1075 – 1083.
5. Substrates for flexible electronics: A practical investigation on the electrical, film flexibility, optical, temperature, and solvent resistance properties / V. Zardetto, T. M. Brown, A. Reale, A. D. Carlo // *J. Polymer Sci. Part B: Polymer Phys.* – 2011 – V. 49. – P. 638–648.
6. Khan S. Technologies for Printing Sensors and Electronics Over Large Flexible Substrates: A Review / S. Khan, L. Lorenzelli and R. S. Dahiya // *IEEE Sensors Journal*. – 2015 – V. 15. – P. 3164–3185.
7. Лукашин А. В. Физические методы синтеза наноматериалов / А. В. Лукашин, А. А. Елисеев. – Москва: Наука. – 2007. – 32 с.
8. [<https://www.intel.com/content/www/us/en/products/processors.html>] – Процессоры 3-го поколения с техпроцессом 14 нм. – Дата доступа 12.12.2017 г.
9. Tobjörk D. Paper electronics / D. Tobjörk, R. Österbacka // *Adv. Mater.* – 2011. – V. 23. – P. 1935–1961.
10. Printed electronics for lowcost electronic systems: Technology status and application development / V. Subramanian, J. B. Chang, A. de la Fuente Vornbrock, D. C. Huang, L. Jagannathan, F. Liao, et al. // *In 34th European Solid–State Circuits Conference*. – California : University of California. – 2008. – P. 17 –24.

11. Printed electronics: the challenges involved in printing devices, interconnects and contacts based on inorganic materials / J. Perelaer, P. J. Smith, D. Mager, D. Soltman, S. K. Volkman, V. Subramanian, et al. // *J. Matr. Chem.* – 2010. – V. 20. – P. 8446–8453.
12. Preparation of solid silver nanoparticles for inkjet printed flexible electronics with high conductivity / W. Shen, X. Zhang, Q. Huang, Q. Xu, W. Song // *Nanoscale.* – 2014. – № 6. – P. 1622–1628.
13. Low temperature sintering of Ag nanoparticles for flexible electronics packaging / A. Hu, J. Y. Guo, H. Alarifi, G. Patane, Y. Zhou, G. Compagnini, C. X. Xu // *Applied Physics Letters.* – 2010. – V. 97. – P.153117.
14. Fabrication of flexible copper-based electronics with high-resolution and high-conductivity on paper via inkjet printing / T. Zhang, X. Wang, T. Li, Q. Guo, J. Yang // *J. Mater. Chem. C.* – 2014. – V. 2. – P. 286–294.
15. High-performance magnetic sensorics for printable and flexible electronics / D. Karnaushenko, D. Makarov, M. Stöber, D. D. Karnaushenko, S. Baunack, O. G. Schmidt // *Adv Mater.* – 2015. – V. 27. – P. 880 – 885.
16. Dahiya R. S. Bendable ultra-thin chips on flexible foils / R. S. Dahiya, S. Gennaro // *IEEE Sensors J.* – 2013. – V. 13. – P. 4030–4037.
17. Fabrication of Single Crystal Silicon Mirco-/Nanostructures and Transferring them to Flexible Substrates / R. S. Dahiya, A. Adami, C. Collini, L. Lorenzelli // *Microelectronic Engineering.* – 2012. – V. 98. – P. 502–507.
18. Y. Sun Inorganic semiconductors for flexible electronics / Y. Sun, J. A. Rogers // *Adv. Mater.* – 2007. – V. 19. – P. 1897–1916.
19. High-performance thin-film transistors using semiconductor nanowires and nanoribbons / X. Duan, C. Niu, V. Sahi, J. Chen, J. W. Parce, S. Empedocles et al. // *Nature.* – 2003. – V. 425. – P. 274–278.
20. Amorphous silicon technology for large area digital X-ray and optical imaging / A. Nathan, B. k. Park, Q. Ma, A. Sazonov, J. A. Rowlands // *Microelectron. Reliability.* – 2002. – V. 42. – P. 735–746.

21. Thin-Film Transistor Fabricated in Single-Crystalline Transparent Oxide Semiconductor / K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono // *Science*. – 2003. – V. 300. – P. 1269 – 1272.
22. High performance ZnO–thin–film transistor with Ta₂O₅ dielectrics fabricated at room temperature / L. Zhang, J. Li, X. W. Zhang, X. Y. Jiang, Z. L. Zhang // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 95. – P. 072112–3.
23. M. V. Kovalenko Colloidal Nanocrystals with Molecular Metal Chalcogenide Surface Ligands / M. V. Kovalenko, M. Scheele, and D. V. Talapin // *Science*. – 2009. – V. 324. – P. 1417–1420.
24. M. C. Choi Polymers for flexible displays: from material selection to device applications / M. C. Choi, Y. Kim, C. S. Ha // *Prog. Polym. Sci.* – 2008. – V. 33. – P. 581–630.
25. S. Nambiar Conductive polymer–based sensors for biomedical applications / S. Nambiar, J. T. W. Yeow // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2011. – V. 26. – P. 1825–1832.
26. Медведев А. Гибкие платы. Преимущества и применение / А. Медведев. // *Компоненты и технологии*. – 2007. – № 9. – С. 202 – 208.
27. Transformational Silicon Electronics / J. P. Rojas, G. A. Torres Sevilla, M. T. Ghoneim, S. B. Inayat, S. M. Ahmed, A. M. Hussain, M. M. Hussain // *ACS Nano*. – 2014. – № 8, V. 2. – P. 1468–1474.
28. Stretchable magnetoelectronics / M. Melzer, D. Makarov, A. Calvimontes, D. Karnaushenko, S. Baunack, R. Kaltofen, Y. F. Mei, O. G. Schmidt. // *Nano Lett.* – 2011. – V. 11. – P. 2522.
29. A highly flexible and compact magnetoresistive analytic device / G. Lin, D. Makarov, M. Melzer, W. Si, C. Yan, O. G. Schmidt // *Lab on a chip*. – 2014. – V. 14. – P. 4050.
30. Giant Magnetoresistance in Antiferromagnetic Co/Cu Multilayers Grown on Kapton / S. S. P. Parkin, K. P. Roche, T. Suzuki // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1992 – V. 31 – P. L1246.
31. Towards flexible magnetoelectronics: Buffer-enhanced and mechanically tunable GMR of Co/Cu multilayers on plastic substrates / Y.-F. Chen, Y. Mei, R. Kaltofen, J.

- I. Mönch, J. Schumann, J. Freudenberger, H.-J. Klauß, O. G. Schmidt // *Adv. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 3224.
32. Magnetoresistance in magnetic tunnel junctions grown on flexible organic substrates / C. Barraud, C. Deranlot, P. Seneor, R. Mattana, B. Dlubak, S. Fusil, K. Bouzheouane, D. Deneuve, F. Petroff, A. Fert // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 96. – P. 072502.
33. Stretchable spin valves on elastomer membranes by predetermined periodic fracture and random wrinkling / M. Melzer, G. G. Lin, D. Makarov, O. G. Schmidt // *Adv. Mater.* – 2012. – V. 24. – P. 6468.
34. Flexible spintronic devices on Kapton / A. Bedoya-Pinto, M. Donolato, M. Gobbi, L. E. Hueso, P. Vavassori // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – V. 104. – P. 062412.
35. Костюк Д. М. Фізичні властивості магнітних наночастинок у провідній матриці: дис. канд. фіз.-мат. наук : 01.04.01 / Костюк Дмитро Миколайович – Суми, 2016. – 152 с.
36. Zhan Y. Materials capability and device performance in flexible electronics for the Internet of Things / Y. Zhan, Y. Mei, L. Zheng // *J. Mater. Chem. C.* – 2014. – V. 2. – P. 1220–1232.
37. Ultralight flexible amorphous silicon solar cell and its application to an airplane / Y. Kishi, H. Inoue, K. Murata, H. Tanaka, S. Kouzuma, M. Morizane, Y. Fukuda, H. Nishiwaki, K. Nakano, A. Takeoka, M. Ohnishi, Y. Kuwano // *Sol. Energy Mater.* – 1991. – № 23. – P. 312 – 318.
38. Ultrathin and lightweight organic solar cells with high flexibility / M. Kaltenbrunner, M. S. White, E. D. Głowacki, T. Sekitani, T. Someya, N. S. Saricici, S. Bauer // *Nat. Commun.* – 2012. – № 3. – P. 770.
39. Ivanco J. Nitric dioxide and acetone sensors based on iron oxide nanoparticles / J. Ivanco, S. Luby, M. Jergel, R. Rella, M. G. Manera, M. Benkovicova, P. Siffalovic, K. Vegso, Y. Halahovets, E. Majkova // *Sensor Lett.* – 2013. – V. 11. – P. 2322.
40. Lane J. M. D. Assembly of responsive-shape coated nanoparticles at water surfaces / J.M.D. Lane, G. S. Grest, S. Cheng // *Nanoscale.* – 2014. – V. 6. – P. 5132.

41. Silverberg G. J. Controlling the roughness of langmuir–blodgett monolayers / G. J. Silverberg, A. A. McClelland, S. Griesse-Nascimento, C. Girabawe, J. P. Kadow, L. Mahadevan, C. D. Vecitis // *J. Phys. Chem. B.* – 2017. – V. 121. – P. 5078.
42. Chawla N. Characterization and adhesion in Cu/Ru/SiO₂/Si multilayer nano-scale structure for Cu metallization / S.H. Venkatesh, D.R.P. Singh, T.L. Alford // *Journal of Materials Engineering and Performance.* – 2013. – № 6. – P. 22.
43. Autonomous Repair Mechanism of Creep Damage in Fe-Au and Fe-Au-B-N Alloys/ S.Zhang, C. Kwakernaak, F.D. Tichelaar // *Metallurgical and Materials Transactions.*– 2015. – V. 46. – P. 5656–5670.
44. M. Tanaka. Spintronics: recent progress and tomorrow's challenges // *J. Cryst. Growth.* – 2005. – V. 278. – P. 25-37.
45. Чешко І. В. Фізичні процеси в функціональних елементах на основі Co/Cu(Ag, Au) із спін-залежним розсіюванням електронів: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. ф.-м. наук: спец. 01.04.01 «фізика приладів, елементів і систем» / І. В. Чешко. – Суми, 2009. – 23 с.
46. Lohvynov A. M. Structural-phase state and electrophysical properties of Ru thin films / A. M. Lohvynov, M. V. Kostenko, I. V. Cheshko, S. I. Protsenko // *Proc. NAP.* –2016. –V. 5. – P. 01NTF22-1-3.
47. Nagano T. Substrate temperature dependence of electrical and structural properties of Ru films / T. Nagano, K. Inokuchi, K. Tamahashi, N. Ishikawa, Y. Sasajima, J. Onuki // *Thin Solid Films.* – 2011. – V. 520. – P. 374-379.
48. Jung H. J. Atomic layer deposition of ruthenium and ruthenium oxide thin films from a zero-valent (1,5-Hexadiene) (1- isopropyl-4 methylbenzene) ruthenium complex and O₂ / H. J. Jung, J. H. Han, E. Ae Jung, B. K. Park, J.-H. Hwang, S .U. Son, C. G. Kim, T.-M. Chung, K.-S. An // *Chem. Mater.* –2014. – V. 26. – P. 7083-7090.
49. Kostyuk D.M. Magnetoresistive properties of the array of iron oxide nanoparticles in conducting matrix / D. M. Kostyuk, S. I. Protsenko, L. V. Odnodvoretz, I. V. Cheshko, I. Yu. Protsenko // *J. Nano- Electron Phys.* – 2015. – V. 7. – P. 04039.