

Харківський національний університет радіоелектроніки

Міністерство освіти та науки України

Інститут радіофізики та електроніки ім. О. Я. Усикова

Національна академія наук України

Кваліфікаційна наукова праця

на правах рукопису

ВАКУЛА АРТУР СЕРГІЙОВИЧ

УДК537.874:537.622

ДИСЕРТАЦІЯ

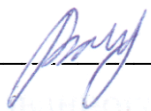
ЕЛЕКТРОМАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОМАГНЕТИКІВ У САНТИМЕТРОВОМУ ТА МІЛІМЕТРОВОМУ ДІАПАЗОНАХ ДОВЖИН ХВИЛЬ

01.04.03 – радіофізика

Подається на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____  А. С. Вакула

Науковий керівник: Тарапов Сергій Іванович, доктор фізико-математичних наук, професор, член-кореспондент НАН України

Харків - 2017

АНОТАЦІЯ

Вакула А. С. Електромагнітні властивості наномagnetиків в сантиметровому і міліметровому діапазонах довжин хвиль. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.03 «радіофізика». – Інститут радіофізики та електроніки ім. О. Я. Усикова НАН України, Харків, 2017.

Дисертаційну роботу присвячено експериментальному дослідженню електромагнітних властивостей наномagnetиків в сантиметровому і міліметровому діапазонах довжин хвиль. Експериментально вивчено вплив розмірних параметрів наномagnetиків і температури на феромагнітний резонанс (ФМР). Знайдено особливості ФМР в наномagnetиках. На основі класичних моделей Ландау–Ліфшиця та Блоха розроблено спеціалізовану комп'ютерну програму, яка моделює процес формування ФМР та електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) в магнетиках, у тому числі нанорозмірних. За допомогою програми проведено порівняльний аналіз процесу еволюції ліній ФМР і ЕПР та показано особливості цього процесу.

Об'єктами дослідження обрано три широко поширених типу наномagnetиків: наноплівки, нанодроти і наночастинки. У цих об'єктах, варіюючи фізичні і хімічні параметри, можна впливати на зміну їх магнітних властивостей, як наслідок, змінювати спектр поглинання електромагнітних хвиль в сантиметровому і міліметровому діапазонах.

Актуальність і важливість досліджень, проведених у дисертаційній роботі, полягає в необхідності вивчення впливу розмірних параметрів, хімічного складу наномagnetиків і температури на спектри ФМР.

Метою дисертаційної роботи є встановлення залежностей спектрів ФМР у сантиметровому та міліметровому діапазонах довжин хвиль від розмірних параметрів, хімічного складу наноманетиків і температури.

Відповідно до поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- проведення чисельного моделювання динаміки формування ліній ФМР і ЕПР у наноманетиках;
- модернізація схеми експериментальної установки з метою реєстрації спектру ФМР/ЕПР у наноманетиках;
- пошук і експериментальне виявлення механізмів, які впливають на спектр ФМР у наноманетиках.

В результаті проведених досліджень отримані наступні результати, які становлять наукову новизну.

1. Розроблено чисельну модель формування ліній ФМР і ЕПР та вперше проведено порівняльний аналіз їх формування. Показано, що лінії ФМР і ЕПР можна вважати сформованими за час, що на два порядки менше часу встановлення стаціонарного стану прецесії магнітного моменту.
2. Удосконалено методику реєстрації спектрів ФМР і ЕПР в наноманетиках у міліметровому та сантиметровому діапазонах довжин хвиль, що дозволило:
 - спростити управляючу і вимірювальну схеми спектрометра;
 - усунути паразитні промислові шуми;
 - збільшити на порядок відношення «сигнал-шум» в спектрах ФМР/ЕПР.
3. Вперше експериментально досліджено спектри ФМР у магнітних наночастинках, які знаходяться в суспензії з багатоатомними спиртами. Показано, яким чином зміна середньої відстані між магнітними наночастинками впливає на їх поля диполь-дипольної і обмінної взаємодій.

4. Вперше експериментально встановлено механізми, відповідальні за частотний зсув лінії ФМР у масивах нанодротів різного складу зі зміною температури:

- визначено концентрацію нікелю, при якій спостерігається аномальний зсув температурної залежності спектрів ФМР у масиві нанодротів з $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$;
- показано, що основний внесок у сумарне поле магнітної анізотропії масиву нанодротів з $\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$ вносять як поля диполь-дипольної взаємодії і анізотропії форми нанодротів, так і поле зовнішніх напружень, яке залежить від температурного коефіцієнта лінійного розширення матеріалу підкладки.

5. Вперше експериментально встановлено, що ширина лінії ФМР у наночастинках Fe_3O_4 , синтезованих кріохімічним методом, не змінюється в широкому діапазоні температур, на відміну від наночастинок, які синтезовані іншими методами.

Ключові слова: наномagnetик, феромагнітний резонанс, магнітні властивості, низькі температури, міліметровий і сантиметровий діапазон хвиль.

ABSTRACT

Vakula A. S. The electromagnetic properties of nanomagnets in the centimeter and the millimeter wavebands. - Manuscript.

Thesis for a candidate degree in physics and mathematics by speciality 01.04.03 – radiophysics. – O. Ya. Usikov Institute for Radiophysics and Electronics of the NAS of Ukraine, Kharkiv, 2017.

The dissertation is devoted to the experimental study of nanomagnets electromagnetic properties in the microwave band. The influence of structural parameters of nanomagnets and temperature on Ferromagnetic Resonance (FMR) has been studied. Special feature of FMR, which manifested in the nanomagnets have been found. The software for simulation of FMR in nanomagnets has been designed on the basis of classical models.

Three widely used types of magnets as objects for study have been selected: nanofilms, nanowires and nanoparticles. Magnetic properties of these objects can be modified quite simple by technological way.

Both relevance and importance of researches presented in this dissertation are justified by the necessity to obtain the new knowledge regarding the interaction of electromagnetic waves of microwave band with magnets at various temperatures.

The aim of this dissertation is to find out those dimensional nanomagnets properties that impact on the ferromagnetic resonance in the microwave band at various temperatures.

To achieve this aim, the following tasks have been solved:

- the numerical simulation of the formation of FMR absorption peak dynamics in magnetic nanomaterials has been performed;
- the Electron Spin Resonance (ESR) spectroscopy technique has been improved to registration the FMR in nanomagnets;
- the factors that act on the FMR in nanomagnets at various temperatures have been revealed experimentally;

During researches the following results in which scientific novelty is contained, have been obtained.

A numerical model of FMR absorption peaks formation has been developed. It is shown for the first time that the FMR absorption peak can be formed for a

period of the time which is in two orders less than the time of establishing the stationary state of magnetic moment precession.

The technique of registration of the FMR has been improved. That had provided the study of nanomagnets properties in the microwave band, namely:

- the magnitude of the “signal-to-noise” ratio in comparison with the standard scheme has been increased by an order;
- the parasitic industrial noises have been leveled;
- both control and measuring circuits of the spectrometer have been simplified.

The FMR in magnetic nanoparticles which are performed as a suspension with polyhydric alcohols has been studied experimentally for the first time. It has been shown in which way the variation of the average distance between magnetic nanoparticles makes it possible to impact significantly on their fields of dipole-dipole and exchange interactions.

The mechanisms, responsible for the frequency shift of ferromagnetic resonance in arrays of nanowires of different content with the temperature varying, have been experimentally established for the first time:

- the nickel concentration, at which the anomalous shift of the temperature dependence of the FMR curves in the array of $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ nanowires takes place, has been find out;
- it is shown that the major contribution to the total field of magnetic anisotropy for the array of $\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$ nanowires give the field of dipole-dipole interaction, the demagnetization field, the field of external stresses, which depends on the temperature linear expansion coefficient of the substrate material.

It was established for the first time experimentally that the linewidth of the FMR in Fe_3O_4 nanoparticles agglomerate synthesized by the cryochemical method is not changes over a wide temperature range.

The investigations carry out would promote the development of novel types of compact high-frequency electronic components and would improve the reliability of telecommunication devices.

Keywords: ferromagnetic resonance, electron spin resonance, low temperatures, magnetic properties, microwave band, nanomagnets.

Список публікацій за темою дисертації:

1. Исследование эффективной намагниченности насыщения наноразмерных плёнок пермаллоя методом сверхвысокочастотного ферромагнитного резонанса / А. С. Вакула, С. В. Недух, С. Ю. Полевой [и др.] // Радиотехника. 2013. Вып. 175, С. 78-81.
2. Вакула А. С. Ферромагнитный резонанс в гексагональном массиве нанопроволок из пермаллоя в нанопорах оксида алюминия с подложкой из алюминия // Радиотехника. 2014. Вып. 178. С. 67-70.
3. Вакула А. С. Температурное изменение в СВЧ-диапазоне магнитных свойств нанопорошков Fe_3O_4 , синтезированных разными методами // Радиофизика и электроника. 2015. № 3. С. 62-65.
4. Microwave spectra of ZnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , and Fe_3O_4 nanoparticles suspended with mono-, tri-, and polyethylene glycol / A. G. Anders, A. S. Vakula, S. I. Tarapov, A. G. Belous // Telecommunications and Radio Engineering. 2016. V. 75, N 20. P. 1849-1855.
5. Simulation of the electron spin resonance peak shape for magnetic nanopowder formed by particles of different diameters / T. Kalmykova, A. Vakula, S. Nedukh [et al.] // Functional Materials. 2016. V. 23, N 4. P. 618-623.
6. Study of magnetoelastic and magnetocrystalline anisotropies in $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ nanowire arrays / A. Moskaltsova, M. P. Proenca, A. Vakula [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. V. 374. P. 663-668.

7. Вакула А. С., Недух С. В., Тарапов С. И. Эволюция линии поглощения электронного магнитного резонанса // Радиотехника. 2014. Вып. 177. Р. 105-108.
8. Комплекс для исследования наноразмерных магнетиков методом сверхвысокочастотного электронного парамагнитного резонанса / А. С. Вакула, С. В. Недух, С. И. Тарапов, С. Ю. Полевой // Радиотехника. 2014. Вып. 176. С. 187-190.
9. Вакула А. С., Полевой С. Ю. Программная реализация статистического усреднения экспериментальных спектров электронного парамагнитного резонанса / 17-й міжнародний молодіжний форум "Радиоелектроніка і молодёжь в XXI веке" : матеріали наук.-практ.фор. з міжнар. участю (м. Харків, 22-24 квітня 2013 р.). Харків, 2013. С. 271-272.
10. Vakula A. S., Polevoy S. Y. Technique for Electron Spin Resonance registration based on audio card synchrodetector / International Kharkov Symposium on Physics and Engineering of Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves, Workshop on Terahertz Technologies and Radiospectroscopy of Complex Media, Workshop on Complex Conductivity and Wave Symmetry of Fe-Based Superconductors : materials of sci.-pract. symp. with int. part. (Kharkiv, 29-28 June 2013). Kharkiv, 2013. WT-22 (3 p).
11. Vakula A., Varavin A., Vasilyev A. Improvement of electron spin resonance technique by the scanning resonant frequencies method International / Young Scientists Conference on radiophysics, electronics, photonics and biophysics : materials of sci.-pract. conf. with int. part. (Kharkiv, 14-17 October 2014). Kharkiv, 2014. SSR&NM-15 (1 p).
12. Spectral investigation of magnetite nanoparticles interaction with charged drugs / A. Vakula, E. Bereznyak, N. Gladkovskaya [et al.] // 9th International Kharkiv Symposium on Physics and Engineering of Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves : materials of sci.-pract. symp. with int. part. (Kharkiv, 21-24 June 2016). Kharkiv, 2016. A-31 (3 p).

13. Simulation of the Electron Magnetic Resonance peak shape for Fe_3O_4 nanopowder / T. Kalmykova, A. Vakula, S. Nedukh [et al.] // 9th International Kharkiv Symposium on Physics and Engineering of Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves : materials of sci.-pract. symp. with int. part. (Kharkiv, 21-24 June 2016). Kharkiv, 2016. E-17 (3 p).
14. Форма линии магнитного резонанса в нанопорошке, свормированной сферическими гранулами / Т. Калмыкова, А. Вакула, С. Недух [и др.] // 8-а міжнародна наукова конференція "Функциональная база нанoeлектроники" : матеріали наук.-практ.конф. з міжнар. участю (м. Харків, 28 вересня - 2 жовтня 2015 р.). Харків, 2015. с. 35-37.
15. Magnetoresonance study of Co-Ni nanowires array / A. Vakula, A. Moskal'tsova, T. Kalmykova [et al.] // International Young Scientists Forum on Applied Physics : materials of sci.-pract. forum with int. part. (Dnipropetrovsk, 22 September-02 October 2015). Dnipropetrovsk, 2015. MMM-8 (3 p).
16. Вакула А. С., Тарапов С. И. Угловая зависимость спектров ФМР одномерных магнетонных кристаллов в СВЧ диапазоне / 5 міжнародна наукова конференція "Функциональная база нанoeлектроники" : матеріали наук.-практ. конф. з міжнар. участю (м. Харків-Кацивелі, 30 вересня - 5 жовтня 2012 р.). Харків-Кацивелі, 2012. С. 85-88.
17. Vakula A. S., Polevoy S. Y., Nedukh S. V. Ferromagnetic resonance at the temperature 4,2 K in the array of $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ nanowires localized in nanopores alumina / XIII Kharkiv Young Scientists Conference On Radiophysics, Electronics, Photonics And Biophysics: materials of sci.-pract. conf. with int. part. (Kharkiv, 2-6 December 2013). Kharkiv, 2013. 4p.
18. Вакула А. С., Чернышёв Б. В. СВЧ ферромагнитный резонанс в нанопорошках Fe_3O_4 / 19-й міжнародний молодіжний форум "Радиоeлектроника и молодёжь в XXI веке" : матеріали наук.-практ. конф. з міжнар. участю (м. Харків, 20-22 квітня 2015 р.). Харків, 2015. Т. 1. С. 11-12.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	12
ВСТУП	13
РОЗДІЛ 1 МАГНІТНІ НАНОСТРУКТУРИ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ	
МАТЕРІАЛИ ВИСОКОЧАСТОТНОЇ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ	23
1.1 Магнітні наноструктури. Сучасні тенденції розвитку	23
1.2 Магнітні властивості наноплівки залежно від складу і товщини	26
1.3 Магніторезонансні властивості масиву нанодротів різного складу та структури.....	29
1.4 Вплив методу синтезу наночастинок на їхні магнітні властивості	33
ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 1	37
РОЗДІЛ 2 ОСОБЛИВОСТІ ФЕРОМАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ ПРИ	
ДОСЛІДЖЕННІ НАНОМАГНІТИКІВ	38
2.1 Магнітна сприйнятливість. Високочастотні властивості магнетиків.....	38
2.2 Особливості формування ліній парамагнітного і феромагнітного резонансів у наномagnetиках	52
2.3 Особливості реєстрації феромагнітного резонансу в наномagnetиках при температурі 77-300 К	61
2.4 Особливості реєстрації феромагнітного резонансу в наномagnetиках при температурі 4,2 К	73
ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 2	76
РОЗДІЛ 3 АНАЛІЗ ЕЛЕКТРОМАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	
НАНОМАГНІТИКІВ	78
3.1 Зміна електромагнітних властивостей магнітного наноматеріалу при його переході від тривимірної до двовірної геометрії	78
3.2 Особливості спектрів феромагнітного резонансу в суспензії магнітних наночастинок у багатоатомних спиртах	84

3.3 Аналіз температурних залежностей феромагнітного резонансу в наномagnetиках різної геометричної конфігурації.....	96
3.3.1 Зміна феромагнітного резонансу в масиві $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ нанодротів за температур $T=300\text{ K}$ і $T=4,2\text{ K}$	96
3.3.2 Особливості феромагнітного резонансу в масиві $\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$ нанодротів при $T=300\text{ K}$ і $T=4,2\text{ K}$	102
3.3.3 Температурна залежність спектрів ФМР наночастинок Fe_3O_4 , отриманих різними методами синтезу	110
ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 3	115
ВИСНОВКИ.....	118
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	121
ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ.....	133

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ESR – Electron Spin Resonance

VNA – Vector Network Analyzer

АОА – анодований оксид алюмінію

АЦП – аналогово-цифровий перетворювач

ДФПГ – дифеніл-пикрилгидразил

ПАР – поверхнево-активні речовини

НВЧ – надвисокі частоти

ПЗЧ – підсилювач звукової частоти

ФМР – феромагнітний резонанс

ЦАП – цифро-аналоговий перетворювач

ЕПР – електронний парамагнітний резонанс

ЕСР – електронний спіновий резонанс

ВСТУП

На поточний час магнітні матеріали широко застосовуються в мікро- і наноелектроніці, тому що вони мають ряд цікавих і важливих властивостей. Так, наприклад, електронні компоненти на основі магнітних матеріалів малочутливі до електромагнітного і радіаційного впливу, а також більш зносостійкі в порівнянні з напівпровідниковими матеріалами. У мікроелектроніці магнітні матеріали (зокрема феро- і ферімагнітні матеріали) широко використовуються для створення антенно-фідерних пристроїв, НВЧ-фільтрів, відгалужувачів, циркуляторів тощо.

Використання магнітних матеріалів як елементів пам'яті має істотну перевагу перед напівпровідниковими матеріалами. У магнітних елементів пам'яті кількість циклів перезапису інформації є на порядок більшим, ніж у сучасних елементів, які засновані на принципі реєстрації електричного заряду. Гарним прикладом служать тверді магнітні диски настільних і портативних комп'ютерів.

Перспективним напрямом використання магнітних наноматеріалів є біологія та медицина. Зараз активно ведуться роботи зі створення біосенсорів, вивчається можливість реалізації адресної доставки фармацевтичних препаратів у живому організмі за допомогою наноманетиків.

Досить ефективним методом вивчення спектрів поглинання магнетиків є метод електронної парамагнітної резонансної (ЕПР) радіоспектроскопії [1]. Даний метод, як відомо, заснований на резонансному поглинанні електромагнітного поля магнітними матеріалами при наявності зовнішнього постійного магнітного поля [2]. Цим методом протягом багатьох років досліджуються речовини з великим різноманіттям типів магнетизму (феромагнетики, ферімагнетики, антиферомагнетики, суперпарамагнетики,

асперомагнетики, спінове скло та ін.) [3]. Міжнародним терміном, що позначають це явище, є Electron Spin Resonance – ESR (електронний спіновий резонанс – ECP).

Найбільш часто для прикладних цілей досліджуються так звані колінеарні магнітні матеріали, одними з яких є феромагнетики [4]. Явище ESR (ECP) у таких структурах прийнято називати явищем феромагнітного резонансу (ФМР). Слід відзначити, що під дією різних зовнішніх факторів (температура, тиск, зовнішні магнітні поля) багато природних і деякі штучно створені магнітні наноструктури демонструють перехід магнітної фази [5]. У такому випадку важко коректно визначити поняття «спектр ЕПР» або «спектр ФМР» при реєстрації в експерименті. Тому надалі в дисертаційній роботі будуть використані терміни «ЕПР» і «ESR (ECP)» як рівнозначні. При цьому, залежно від типу магнетизму, будуть використані терміни «ФМР» і «ЕПР» для позначення вищезгаданого магніторезонансного поглинання.

Як відомо [6,7], магніторезонансні властивості колінеарних наномагнетиків у значній мірі залежать від багатьох параметрів: температури, розмірів, просторової структури, складу, а також методу синтезу [4,8]. Все це забезпечує ряд переваг наномагнетиків перед об'ємними магнетиками. Варіюючи фізичні і хімічні параметри наноматеріалів, можна створювати унікальні високочастотні властивості, змінювати їхню магнітну сприйнятливість, і як наслідок, спектр поглинання електромагнітних хвиль у сантиметровому та міліметровому діапазонах.

До нанорозмірних матеріалів, параметри яких відносно легко змінювати, можна віднести *нанодроти, наночастинки і наноплівки*. Їхні параметри визначаються технологією виготовлення: хімічним складом, відпалом, діаметром і міжцентровою відстанню нанодротів, товщиною наноплівок, діаметром наночастинок. Таким чином, перспективним є вивчення електромагнітних властивостей *масивів нанодротів, наночастинок*

і *наноплівок*; дослідження факторів, що впливають на їх магніторезонансні спектри поглинання.

Варто зазначити, що магнітні і магніторезонансні властивості різноманітних плівок та наноплівок досліджуються досить давно [9]. Багато уваги приділяють магнітним властивостям і спектрам ФМР/ЕПР багатошарових плівок з метою вивчення особливостей фазових переходів та структурних перетворень при низьких температурах [10,11]. Певна частина досліджень відведена епітаксialним плівкам з гексафериту барія [12], адже в таких плівках можна досягти ФМР на високих частотах (~ 100 ГГц) за відносно малих магнітних полів. Багатошарові плівки з гексафериту барія та з NiFe_2O_4 мають унікальні НВЧ-властивості [13], що дозволяють розробляти субтерагерцові радіоелектронні компоненти.

Досить багато досліджень підтверджують велику роль, яка відводиться поверхневим ефектам в наноплівках у порівнянні з роллю об'ємної анізотропії [6,13-15]. Вже отримано уявлення про зміну властивостей магнетиків при їхньому переході від тривимірної до двовірної геометрії в нанорозмірному діапазоні товщин [16]. Детально вивчені електромагнітні властивості магнітних наноплівок аж до декількох десятків нанометрів. Однак серед літератури не виявлено досліджень, що показують характер зміни залежності резонансної частоти від прикладеного зовнішнього магнітного поля в усьому нанорозмірному діапазоні, включаючи товщини в кілька нанометрів. Дослідження залежностей резонансних частот від зовнішнього магнітного поля ФМР у наноплівках надасть можливість розробки нових типів НВЧ-пристроїв, у яких як активний елемент використовується магнітна наноплівка.

Активне дослідження магніторезонансних властивостей магнітних нанодротів і наночастинок почалось лише в останні два десятиріччя [17,18]. Наприклад, для масиву магнітних нанодротів на сьогоднішній день добре

встановлена залежність спектрів ФМР від геометричних параметрів: довжини і діаметра нанодротів, а також відстані між ними [19]. Вивчена температурна залежність магнітних властивостей масивів нанодротів з нікелю [20,21] і кобальту [22]. Але цікавим залишається визначення впливу на спектри ФМР в нанодротах двох решіток металів кобальту та нікелю за умов різних концентрацій. Очікується, що їх температурна залежність спектрів ФМР буде мати нетиповий характер на відміну від нанодротів з кобальту і нанодротів з нікелю.

Масив нанодротів можна по праву вважати двомірною періодичною структурою. Як відомо, підкладка, на якій формується структура, страплюється. Наявність підкладки в масиві нанодротів утворює тривимірну структуру, магнітна анізотропія якої повинна відрізнятися від двовимірної, що у свою чергу, спричиняє відмінність у спектрах ФМР. Характер такої відмінності вимагає вивчення залежностей резонансної частоти від зовнішнього магнітного поля при різних температурах. Результати таких досліджень дуже важливі з фундаментальної точки зору, так як дозволяють визначити стан матеріалів у структурі нанодротів та виявляти нові магнітні ефекти, пов'язані з магнітопружною анізотропією [23].

Чимало робіт опубліковано по дослідженню магнітних властивостей наночастинок різного складу і розміру, як при кімнатних температурах, так і при низьких [24-26]. Наприклад, у роботі [27] показано, що при однаковому вихідному складі наночастинок, метод синтезу і наступної сепарації в значній мірі впливає на їхні магнітні властивості. Все це в значній мірі відображається на їхніх електромагнітних властивостях. Із цієї причини наночастинки є привабливим об'єктом для дослідження їх електромагнітних властивостей.

Необхідно відзначити, що для застосування наномagnetиків у якості елементів мікро- і наноелектроніки, що використовують ефект ФМР важливо

знати час встановлення лінії поглинання ФМР і ЕПР від моменту дії високочастотного поля. На сьогоднішній день не представляється можливим провести експеримент по дослідженню еволюції лінії поглинання ФМР і ЕПР. Однак таке дослідження можна провести, використовуючи комп'ютерне моделювання, яке засновано на чисельному методі. Моделювання дозволяє показати фундаментальний принцип формування ліній ESR (як ФМР, так і ЕПР), завдяки чому можна буде судити про застосування магнетиків у сучасній електроніці.

Таким чином, **актуальність** представленої дисертаційної роботи полягає в необхідності дослідження впливу розмірних параметрів, хімічного складу наноманетиків і температури на спектри ФМР. Отримані результати будуть необхідними при розробці нових типів матеріалів з наперед заданими електромагнітними властивостями.

Мета і задачі дослідження

Мета роботи – встановлення залежностей спектрів ФМР у сантиметровому та міліметровому діапазонах довжин хвиль від розмірних параметрів, хімічного складу наноманетиків і температури.

Відповідно до поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- проведення чисельного моделювання динаміки формування ліній ФМР і ЕПР у наноманетиках;
- модернізація схеми експериментальної установки з метою реєстрації спектрів ФМР/ЕПР у наноманетиках;
- пошук і експериментальне виявлення механізмів, які впливають на спектри ФМР у наноманетиках.

Об'єктом дослідження є взаємодія електромагнітних хвиль з наноманетиками: масивами нанодротів, наноплівками, наночастинками за температур 4,2-300 К.

Предметом дослідження є магніторезонансні властивості наномагнетиків з різними розмірними параметрами і хімічним складом.

Методи дослідження

Чисельне моделювання ліній ФМР і ЕПР реалізовано з використанням чисельного методу Рунге–Кутти [28] четвертого порядку.

Експериментальне дослідження магнітних наночастинок, масивів нанодротів і наноплівок проведено за допомогою методу магніторезонансної спектроскопії [1] в сантиметровому та міліметровому діапазонах довжин хвиль [29-43].

Достовірність отриманих у роботі експериментальних даних підтверджується використанням апробованих методів і методик, а також наявністю відповідного обладнання. Теоретичні результати були отримані з використанням апробованого чисельного методу Рунге–Кутти.

Наукова новизна отриманих результатів

1. Розроблено чисельну модель формування ліній ФМР і ЕПР та вперше проведено порівняльний аналіз їх формування. Показано, що лінії ФМР і ЕПР можна вважати сформованими за час, що на два порядки менше часу встановлення стаціонарного стану прецесії магнітного моменту.
2. Удосконалено методику реєстрації спектрів ФМР і ЕПР в наномагнетиках у міліметровому та сантиметровому діапазонах довжин хвиль, що дозволило:
 - спростити управляючу і вимірювальну схеми спектрометра;
 - усунути паразитні промислові шуми;
 - збільшити на порядок відношення «сигнал-шум» в спектрах ФМР/ЕПР.
3. Вперше експериментально досліджено спектри ФМР у магнітних наночастинок, які знаходяться в суспензії з багатоатомними спиртами. Показано, яким чином зміна середньої відстані між магнітними наночастинками впливає на їх поля диполь-дипольної і обмінної взаємодії.

4. Вперше експериментально встановлено механізми, відповідальні за частотний зсув лінії ФМР у масивах нанодротів різного складу зі зміною температури:

- визначено концентрацію нікелю, при якій спостерігається аномальний зсув температурної залежності спектрів ФМР у масиві нанодротів з $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$;
- показано, що основний внесок у сумарне поле магнітної анізотропії масиву нанодротів з $\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$ вносять як поля диполь-дипольної взаємодії і анізотропії форми нанодротів, так і поле зовнішніх напружень, яке залежить від температурного коефіцієнта лінійного розширення матеріалу підкладки.

5. Вперше експериментально встановлено, що ширина лінії ФМР у наночастинках Fe_3O_4 , синтезованих кріохімічним методом, не змінюється в широкому діапазоні температур, на відміну від наночастинок, які синтезовані іншими методами.

Практичне значення отриманих результатів

Проведені дослідження суттєво розширюють знання про взаємодію електромагнітних хвиль з наномагнетиками та значно поглиблюють знання про вплив розмірних параметрів і хімічного складу наномагнетиків на спектри ФМР.

Розроблені й удосконалені експериментальні методики дозволили вивчити за спектрами ФМР/ЕПР магнітні властивості наномагнетиків при кімнатних та низьких температурах.

Проведені дослідження сприятимуть розробці нових типів мініатюрних високочастотних компонентів радіоелектронної техніки і дозволяють забезпечити більш надійну роботу засобів телекомунікації.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційну роботу виконано у відділах радіоспектроскопії і твердотільної електроніки ІРЕ ім. О. Я. Усикова НАН України та філії кафедри фізичних основ електронної техніки (ФОЕТ) Харківського національного університету радіоелектроніки (ХНУРЕ) у ІРЕ ім. О. Я. Усикова НАН України згідно з держбюджетними темами НДР: «Вивчення взаємодії електромагнітних та звукових хвиль, а також заряджених часток з твердотільними структурами» (шифр «Кентавр-5», номер держреєстрації 0112U000211, виконавець), «НВЧ - спектроскопія суспензії магнітних нанопорошків з органічними рідинами» (шифр «Рута», номер держреєстрації 0115U005233, виконавець).

Особистий внесок автора

Автор безпосередньо брав участь в експериментальних дослідженнях спектрів ФМР в нанорозмірних магнітних об'єктах [30-42]. Він брав участь у обробці та проведенні аналізу всіх представлених у дисертаційній роботі експериментальних даних, написанні статей, які лягли в основу даної роботи.

Автор розробив спеціалізовану комп'ютерну програму, що моделює еволюцію ліній поглинання ФМР і ЕПР із застосуванням чисельного методу Рунге–Кутти четвертого порядку [34].

Автором особисто розроблено пристрій управління електромагнітом експериментальної установки, завдяки якому збільшена точність встановлення магнітного поля в експерименті [43]. До особистого внеску автора слід віднести удосконалення схеми, що застосовується при дослідженні явищ ФМР/ЕПР, а саме використання аудіокодеку комп'ютера як синхронного детектора. Для цього автором розроблена спеціалізована комп'ютерна програма обробки корисного сигналу, що надходить з аудіокодека комп'ютера [44-46].

Публікації

Дисертаційна робота являє собою виклад, узагальнення і розвиток опублікованих робіт автора в кількості 8 статей у закордонних і українських наукових журналах, що входять у перелік МОН України.

Апробація результатів дисертації

Результати досліджень було представлено та обговорено на наступних конференціях, форумах і симпозіумах:

9th International Kharkiv Symposium on physics and engineering of microwaves, millimeter and submillimeter waves (MSMW-2016), Kharkov, Ukraine, 21-24 June 2016;

VIII міжнародній науковій конференції «Функциональная база нанoeлектроники», Харків, Україна, 28 вересня - 2 жовтня 2015;

International Young Scientists Forum on Applied Physics (YSC-2015), Dnipropetrovsk, Ukraine, 22 September - 02 October 2015;

V міжнародній науковій конференції «Функциональная база нанoeлектроники», Харків-Кацивелі, Україна, 30 вересня - 5 жовтня 2012;

XIII Kharkiv Young Scientists Conference On Radiophysics, Electronics, Photonics And Biophysics (YSC-2013), Kharkov, Ukraine, 2-6 December 2013;

International Kharkov Symposium on Physics and Engineering of Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves, Workshop on Terahertz Technologies and Radiospectroscopy of Complex Media, Workshop on Complex Conductivity and Wave Symmetry of Fe-Based Superconductors (MSMW-2013), Kharkov, Ukraine, 25-27 June 2013; XVII міжнародному науковому форумі «Радиоэлектроника и молодёжь в XXI веке», Харків, Україна, 22-24 квітня 2013;

XIX міжнародному науковому форумі «Радиоэлектроника и молодёжь в XXI веке», Харків, Україна, 20-22 квітня 2015;

Young Scientists Conference of radiophysics, electronics, photonics and biophysics (YSC-2014), Kharkov, Ukraine, 14-17 October, 2014.

Структура та обсяг дисертації

Дисертація складається з переліку умовних позначень, вступу, 3 розділів, висновків і списку використаних джерел. Її обсяг становить 134 сторінки. Дисертація містить 42 рисунка. Список використаних джерел представлений на 12 сторінках і нараховує 107 найменувань.

РОЗДІЛ 1

МАГНІТНІ НАНОСТРУКТУРИ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ МАТЕРІАЛИ ВИСОКОЧАСТОТНОЇ НАНОЕЛЕКТРОНІКИ

1.1 Магнітні наноструктури. Сучасні тенденції розвитку

Конструкційні нанорозмірні магнітні матеріали з кожним роком набирають все більшу популярність. На сьогоднішній день магнітні наноматеріали знаходять своє застосування в областях техніки і медицини. Із розвитком науки сфера їх застосування розширюється, збільшується коло розроблювальних пристроїв на їхній основі.

У використанні нанорозмірних матеріалів можна виділити ряд важливих моментів. Одним з головних переваг нанорозмірних матеріалів є їхня компактність. Аналізуючи інформаційні джерела, видна тенденція зменшення розмірів електронних компонентів. Можна говорити про деякий процес еволюції електронних технологій. Ця еволюція привела до створення матеріалів з розмірами порядку декількох десятків нанометрів. Говорити про те, що на цьому розвиток технологій припиниться, не варто.

При переході від мікроелектроніки до наноелектроніки відбувається підвищення ступеня інтеграції радіоелектронних компонентів, що тягне за собою можливість розміщати їх на меншій площі, у меншому об'ємі.

Значною перевагою радіоелектронних компонентів з наноматеріалів перед такими ж, але з більшими розмірами (об'ємними або макроматеріалами), виявилось наступне. В об'ємних матеріалах радіоелектронних компонентів значна кількість електричної енергії, необхідної для їхньої роботи йшла на тепловиділення, пов'язане з розсіюванням струмів усередині обладнань. Все це призводило до розігріву

радіоелектронних компонентів і пристроїв. Тому обов'язковим було використання пасивного і навіть активного охолодження. У випадку використання нанорозмірних елементів споживані струми пристроїв знизились, коефіцієнт корисної дії збільшився й, тому, тепловиділення зменшилось в значній мірі. Це, у свою чергу, дозволило позбутися систем охолодження та створювати компактні портативні пристрої електроніки.

Магнітні наночастинки, як один із представників наноматеріалів, у полімерах і плівках досліджуються з погляду створення ефективних нанокомпозитів для запису і зберігання інформації.

Цікавим напрямком розвитку наномагнетиків є розробка на їхній основі провідних матеріалів або ізоляторів. Введення металевих наночастинок для зміни електропровідності і міцності широко застосовується в полімерному матеріалознавстві. Спектр використання цих матеріалів досить широкий: нагрівачі, вимірювальна техніка, антистатичні вироби, зокрема для медичних цілей. Також використання наномагнетиків прогнозується у електропровідниках, екранах від електромагнітного випромінювання тощо [47]. Варіювання розміру магнітних часток дозволяє суттєво змінювати концентрацію провідного компонента, при якій настає різке підвищення електропровідності.

Проблема провідності в наномагнетиках широко вивчається і у зв'язку з дослідженнями в області комутуючих систем у наноелектроніці. Нанодроти з металів і напівпровідників вважаються перспективними для таких нанорозмірних пристроїв, як транзистори, діоди, логічні елементи. Мініатюрність електронних нанорозмірних компонентів і мале енергоспоживання є стимулами для пошуку ефективних нанопровідників, включаючи магнітні [47].

Наноструктури сьогодні знаходять своє застосування не тільки в електроніці. Альтернативним застосуванням наноматеріалів є використання їх як каталізаторів, фарб, фільтрів, хімічних джерел енергії, а також сенсорів.

Пористі наноструктури використовуються для дифузійного поділу газових сумішей. Поверхня багатьох пористих наноструктур сама по собі має каталітичні властивості, тобто здатна приєднувати як прості, так і складні молекули, до яких відносяться й органічні. Якщо цей механізм розглядати як донорно-акцепторні взаємодії, то пористі наноманетики можна підрозділяти на кислі, нейтральні й основні носії. Такі властивості особливо важливі в медицині і фармакології. Адже однією з ролей, що відводиться наноманетикам, є приєднання до них різних медичних препаратів і доставка їх по живому організму в органи та тканини, які вимагають лікування. Особливість цього полягає в переміщенні по організму наноманетиків за допомогою зовнішнього магнітного поля. У цьому напрямку йдуть дослідження в усьому світі. Немаловажним аспектом є використання наноманетиків, склад яких не токсичний для живого організму і не викликає накопичення в організмі [48].

Задача збільшення тривалості та якості життя мотивує інтенсивні розробки в області нанобіоматеріалів [49,50]. Досить різноманітні області застосування наноматеріалів у медицині, біології і сільському господарстві, а саме як хірургічний і стоматологічний інструментарій, діагностика, розробка нанодвигунів і наносенсорів; у фармакології синтез унікальних лікарських препаратів і розробка методів їх доставки, створення штучних органів і тканин, розробка стимулюючих добавок.

Відомо, що медична цінність багатьох лікарських препаратів може бути підвищена при зменшенні розмірів часток до нанометрів. Такі наноманетики проходять через капіляри, і ліки на їхній основі можуть уводитися внутрішньовенним способом. У той же час переносники генів – це теж

наночастинки за участю ДНК, і ДНК-технологія розглядається як перспективний метод переносу ліків і генів. Однією зі створених на сьогоднішній день медичних методик є транспортування ліків наномagnetиками, керованими магнітним полем, яка пройшла випробування і показала свою ефективність. Таким чином, нанотехнологічні підходи дуже важливі в сучасній фармакології, яка активно розробляє концепцію швидкої і спрямованої доставки лікарських препаратів у потрібні органи або тканини [51,52].

Досить перспективними в медицині є надмініатюрні молекулярні двигуни і діагностичні прилади для людського організму, які могли б забезпечити високий рівень підтримки здоровішого способу життя і необхідних заходів. Одним з можливих принципів реалізації послужить розробка магнітних систем, що самоорганізуються, які під дією зовнішнього магнітного поля зможуть змінювати свою просторову конфігурацію.

Для нанооб'єктів з періодичною структурою характерні незвичайні оптичні властивості, які використовуються в оптико-електронних пристроях у якості покриттів, що просвітлюють, або формують фотонний кристал з магнітним управлінням. Використання періодичних структур з металу і провідника дозволить одержувати фоточутливі нанорозмірні сенсори. Багато позитивних якостей нанорозмірних сенсорів, такі як висока чутливість, селективність, швидкість відгуку, можливість зміни їх фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей, визначають перспективи їх широкого застосування.

1.2 Магнітні властивості наноплівки залежно від складу і товщини

Магнітні тонкі плівки, мабуть, самый досліджуваний, і самый широко розповсюджений наноматеріал. Вони відносно прості у виготовленні, а

варіація параметрів їх синтезу значно впливає на магнітні властивості, що надає широкі можливості для науки і техніки.

Вивченням тонких плівок займаються ще з 60-х років XX століття [9]. Але дотепер їх дослідницький потенціал не вичерпаний. Виникають нові наукові теорії магнітних наноплівок, сфери застосування і нові технології їх одержання. Важливим поштовхом до їхнього дослідження стала можливість одержання нанорозмірних плівок з товщиною менше 100 нм з магнітного матеріалу. В таких плівках в силу вступають поверхневі ефекти, що значно впливає на їхні магнітні властивості.

Сьогодні вже активно створюють наноплівки із заданими магнітними властивостями [52-54].

Особливо важливо звернути увагу на підкладку наноплівки. Наприклад, якщо коефіцієнти розширення підкладки і магнітного матеріалу, що осаджується, не однакові, то в плівці можуть виникати напруження, які у свою чергу через магнітострикцію можуть впливати на магнітні властивості плівки, найчастіше, на магнітопружну анізотропію, яка змінює магнітні властивості наноплівки з температурою. Кілька перших шарів плівки, що осіли на підкладці, повинні, очевидно, повторювати її поверхню. Таким чином, властивості наноплівки (товщиною кілька десятків ангстрем) можуть сильно залежати від наявності на підкладці різного роду неоднорідностей. Виходячи з логічних міркувань, для виготовлення полікристалічних плівок підходять підкладки з хаотичним розташуванням осей кристалу, тобто аморфні по своїй структурі. Навпаки, для монокристалічних плівок потрібно застосовувати підкладки із кристалічною структурою, причому близькою до постійної решітки матеріалу, що осаджується. Крім того, підкладки повинні бути попередньо підготовлені, щоб не внести до плівки випадкових дефектів [9].

Матеріалом з малою коерцитивною силою можна вважати пермалой, як найбільш доступний і дешевий матеріал. Чимало публікацій представлено громадськості по дослідженню його магнітних властивостей, зокрема наноплівки. Так, наприклад, у роботі [55] представлені магніторезонансні спектри плівок $\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$ товщиною від 30 до 360 нм із кроком 30 нм. Був показаний значний стрибок намагніченості, який, як затверджують автори, пов'язаний з перебудовою границь доменних стінок і порушенням лінійної зміни коефіцієнта загасання (рисунк 1.1).

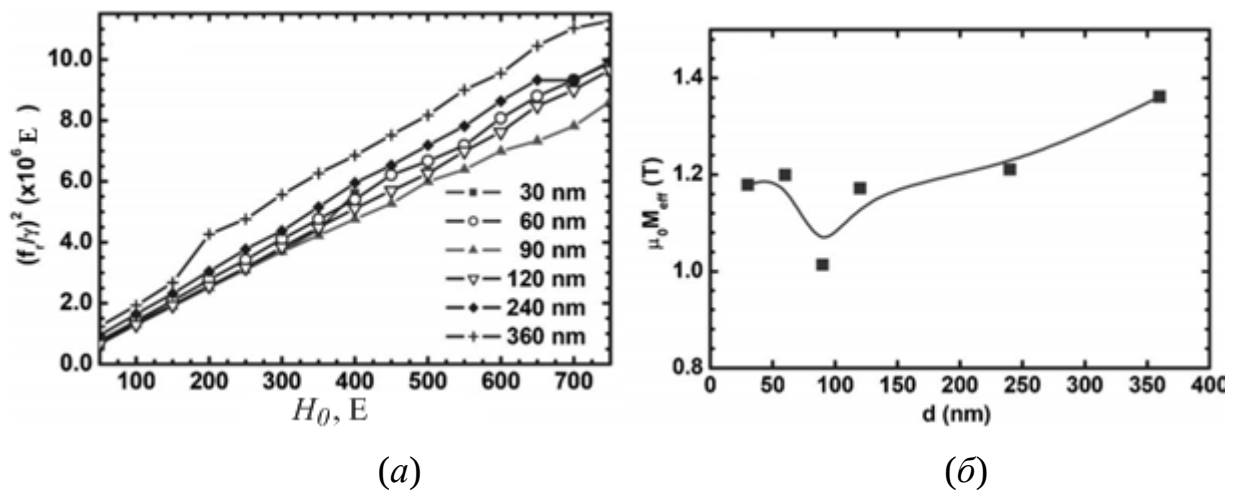


Рисунок 1.1 – Залежність резонансної частоти від прикладеного магнітного поля (а) і ефективна намагніченість (б) для товщин плівки пермалой 30, 60, 90, 120, 240 і 360 нм [55]

Автори наочно представляють поведінку високочастотних властивостей матеріалу [55]. Але слід зазначити, що у роботі [56] стрибка намагніченості не виникає. У багатьох роботах досліджені тонкі плівки пермалой з товщиною від 1 мкм до кількох десятків ангстрем, але не в значних окремих діапазонах товщини, або частот. Однак у літературі не зустрічаються посилання на дослідження високочастотних властивостей наноплівок пермалой в усьому діапазоні товщин 1-100 нм та в широкому

діапазоні частот. У роботі [14] показано гарне узгодження експерименту з відомою формулою Кіттеля [57] в діапазоні частот 8-12 ГГц, а також показана залежність зміни ефективної намагніченості плівки зі зміною її товщини в діапазоні 2-100 нм. Представлена зміна ефективної намагніченості наочно демонструє магнітні властивості матеріалу за умов переходу його від тривимірного (об'ємного) до двовимірного (плоского).

1.3 Магніторезонансні властивості масиву нанодротів різного складу та структури

Серед величезного числа напрямків, що розвиваються в сучасній електроніці, масиви нанодротів представляють дуже великий інтерес. Вони мають особливі властивості, які дають їм переваги. До цих переваг можна віднести високі механічні властивості при випробуванні на розтягання і на стиск із задовільними пластичними характеристиками. Випробування показали можливість одержання зразків з високою міцністю [52]. Застосування декількох магнітних матеріалів у таких структурах значно розширює їх можливості. Це пристрої запису інформації (магнітні голівки), її зберігання – диски, магнітні чіпи, передачі – магнітопроводи; датчики і сенсори, у тому числі і біосенсори. Однією з областей застосування нанодротів є радіофізика. Особливість їх періодичної структури дозволяє розробляти на їхній основі радіочастотні фільтри, як у НВЧ, так і в оптичному діапазоні [52].

Найчастіше нанодроти виготовляють у такий спосіб [20]. У суцільному матеріалі формуються нанопори в розташуванні гексагональної симетрії при самоорганізації процесу під час анодирування підкладки із чистого алюмінію (Al). Параметри анодування дозволяють контролювати діаметр нанодротів, гексагональний параметр решітки і розмір кристалічних доменів. Згодом,

нанодроти вирощують у порах методом електроосадження. Такий метод дозволяє підібрати широкий спектр матеріалів, у тому числі і магнітних. Контроль геометричних характеристик пори виконується SEM, HRSEM, RBS і АСМ методами. Альтернативні методи полягають у використанні нанопористих мембран, виготовлених шляхом опромінення важкими іонами і хімічним травленням полімерів або слюди, і методів самоорганізації [20], які використовуються як шаблони для нанодротів. У всіх випадках комплексні методики електроосадження надалі використовуються для заповнення мембран нанопорами. Масив нанодротів у мембранах з оксиду алюмінію (Al_2O_3) у просторовому розподілі добре впорядкований. У такій мембрані процес самоорганізації нанопор забезпечує щільне упакування нанодротів. Товщину мембран і довжину нанодротів можна варіювати для дослідження фундаментальних особливостей магнетизму. Тому нанодроти забезпечують можливість дослідження процесів намагнічування матеріалу [20].

Важливим досягненням є контрольоване виробництво щільно упакованих високовпорядкованих масивів нанодротів. Фізична особливість полягає в тому, що в подовжньо намагніченому нанодроті магнітна анізотропія форми може бути досить сильною для зменшення впливу сусідніх нанодротів і різного виду дисипацій. Для нанодротів із заліза (Fe) і нікелю (Ni) легку вісь намагнічування спрямовано вздовж вісі нанодроту [20]. У випадку нанодротів з кобальту (Co) магнітна анізотропія визначається магнітною кристалографічною анізотропією з майже поперечним напрямком до вісі нанодротів, що врівноважує анізотропію форми і кристалографічну анізотропію [20].

Щоб виготовити нанопористу мембрану з оксиду алюмінію з високою якістю і контрольованими геометричними характеристиками, необхідно застосовувати наступні процедури [20]. Нанопористі мембрани з оксиду алюмінію з гексагональною впорядкованою структурою були отримані

способом двоступінчатого анодування. У якості вихідного матеріалу використовується алюмінієва фольга з високим ступенем чистоти (99,999%). Перед розміщенням усередину анодованої сітки, фольгу знежирюють і електрополірують. Процес анодування відбувається при контрольованій температурі усередині анодованої сітки з використанням щавлевої, сірчаної або фосфорної кислоти. Нанопори формуються способом самоскидання. Параметрами першого анодування визначається геометрія кінцевих масивів і ступінь остаточного впорядкування пор масивів (наприклад, розмір кристалічних областей з гексагональною симетрією), а також проміжки між порами (відстань 60 - 500 нм). Якщо утворюється пористий оксид алюмінію, то він усувається другим етапом – анодуванням. Після цього товщина бар'єрного шару оксиду алюмінію зменшується разом з діаметром нанопор до необхідного розміру. Діаметр нанодоту контролюється з використанням сірчаної кислоти у ванні для електролізу. Для виготовлення нанодотів з діаметрами 30-85 нм і міжцентровою відстанню 105 нм використовується технологія із застосуванням 0,3% розчину щавлевої кислоти [20].

Двоступінчастий процес анодування дозволяє одержувати полікристалічний масив нанопор великої площі. Перший етап – первинне анодування (рисунки 1.2).

На другому етапі анодований оксид алюмінію (АОА) усувається шляхом хімічного травлення, і алюмінієва підкладка зазнає вторинного анодування, що є третім етапом, щоб одержати потрібний шаблон АОА. Після цього отримана структура з АОА характеризується наявністю масиву самоупорядкованих нанопор діаметром ~ 35 нм, розташованих у щільній гексагональній решітці з параметром ~ 105 нм. Довжина нанопор залежить від тривалості вторинного анодування підкладки [20]. Потім виготовлена структура використовується як шаблон для росту магнітних нанодотів методом електроосадження (рисунки 1.2).

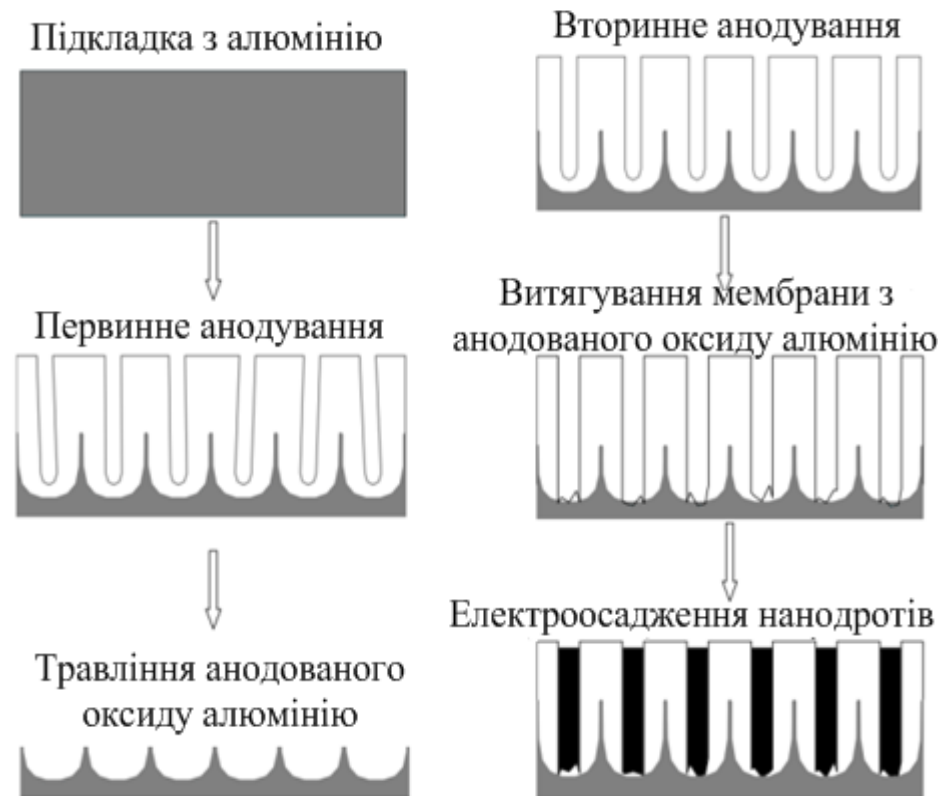


Рисунок 1.2 – Схема виготовлення нанодротів в Al_2O_3 мембрані на підкладці з алюмінію [21]

Присутність ізолюючої перегородки із шару оксиду алюмінію у нижній частині кожної нанопори запобігає безпосередньому нанесенню матеріалу на підкладку. Таким чином, процес травлення після первинного анодування використовується для зменшення товщини перегородки із шару оксиду алюмінію. Це дозволяє реалізувати наступне заповнення пор з магнітного матеріалу способом імпульсного електроосадження. Фактор заповнення P у неопрацьованому АОА при первинному анодуванні близький до 10% і може бути збільшений шляхом хімічної обробки. Використання імпульсного електроосадження дозволяє заповнювати нанопори магнітним металом (Fe, Co, Ni) або немагнітним металом.

Далі розглянуто вплив розмірних параметрів нанодротів. Магнітні властивості нанодротів сильно залежать від їхнього діаметра [58]. Зменшення діаметра веде до збільшення внеску поля поверхневої анізотропії в сумарне поле анізотропії і зміні коерцитивної сили. Для випадку масивів нікелевих нанодротів вони мають перпендикулярну анізотропію, орієнтовану під малим кутом до нормалі площини зразка. Цей нахил у напрямку перпендикулярної анізотропії є причиною появи анізотропії в площині, обумовленої просторовим розподілом нанодротів. Теоретичні розрахунки добре обґрунтовують величину коерцитивної сили і магнітної взаємодії між нанодротоми, а також недосконалість структури масивів нанодротів [58].

Можна виділити, що зміна електромагнітних властивостей може бути отримана шляхом зміни просторової геометрії магнітних нанодротів. Однак автори у [58] згадують про сильні зміни магнітних властивостей зі зміною діаметра, які вони пояснюють неможливим контролем діаметра і довжини нанодротів. Звідси випливає, що зміна геометрії нанодротів технологічно складно контролювати на сьогоднішній день. Тому вивчення впливу на електромагнітні властивості нанодротів геометричних розмірів у дисертаційній роботі не проведено.

1.4 Вплив методу синтезу наночастинок на їхні магнітні властивості

Поряд з тонкими плівками і нанодротоми великий інтерес викликають наночастинок. Особливо це стосується магнітних наночастинок, властивості яких можна змінювати в широких межах. Достатньо підібрати підходящий метод синтезу і метод наступної обробки (якщо потрібно).

Магнітні властивості наночастинок визначаються багатьма факторами [27,59]. Найбільш значимими з них є: хімічний склад, тип кристалічної решітки, розмір і форма часток, морфологія, взаємодія часток з інертною

матрицею або сусідніми частками. Змінюючи розміри, форму, склад і будову наночастинок, можна в певних межах управляти їхніми магнітними властивостями, і тим самим виготовляти матеріали на їхній основі із заданими властивостями. Однак контролювати всі перераховані фактори при синтезі приблизно однакових по розміру і хімічному складу наночастинок виходить далеко не завжди, тому магнітні властивості однотипних наночастинок можуть сильно відрізнятися [27]. Особливо це стосується випадку, коли методи синтезу різні.

Наночастинки одержують або з вихідного макроскопічного матеріалу, або здійснюють синтез матеріалу відразу у вигляді наночастинок. У першому випадку можна виділити наступні основні підходи до формування наночастинок [27]:

- одержання з макроскопічних матеріалів шляхом диспергування;
- хімічний синтез, тобто спрямована зміна складу речовин із припиненням (тим або іншим методом) росту нової фази на стадії, при якій частинки досягають нанорозмірів;
- перетворення наночастинок зі зміною складу.

До теперішнього часу розроблений ряд загальних методів синтезу магнітних наночастинок. Більшість із цих методів використовується саме для їх одержання. Істотною особливістю їх синтезу є одержання наночастинок заданого розміру і форми, де розкид по розмірах повинен бути не більше 5-10%. Контроль форми і можливість синтезу анізотропних магнітних структур особливо важливі. Щоб виключити (або суттєво зменшити) взаємодії між частинками, у багатьох випадках магнітні наночастинки ізолюють одну від одної шляхом їхньої іммобілізації на поверхні носіїв або в об'ємі стабілізуючої інертної матриці. При цьому важливо мати можливість регулювати відстані між частками. Нарешті, практична методика синтезу

повинна бути відносно простою, недорогою і давати відтворені результати [27,60,61].

При виготовленні магнітних наночастинок, часто виникає необхідність одержання наночастинок складного складу, або визначення залежності магнітних властивостей наночастинок одного складу від діаметра наночастинок. У цих випадках використовується механохімічний метод синтезу, де вихідний матеріал наноманетика має більші розміри і розмелюється в млині. Тут діаметр наночастинок буде залежати від часу розмелювання. Однак, як показано в [27], виникає три проблеми. Перша проблема полягає в тому, що після механічної обробки в млині форма часток далека від сферичної, і наночастинки мають довільну форму. Друга проблема полягає в тому, що наночастинки мають великий розкид значень по діаметру. І як було сказано вище, наночастинки різного діаметру будуть мати різні магнітні властивості. Тому на виході магнітні властивості наночастинок мають більший довірчий інтервал, що не завжди доречно для прикладних задач. Третя проблема така, що в млині неможливо одержати наночастинки з розміром в одиниці нанометрів. Для вирішення третьої проблеми використовуються тільки хімічні методи синтезу.

Для одержання наночастинок з розміром одиниці нанометрів часто використовують золь-гель метод, який дає високодисперсні наночастинки необхідної чистоти і гомогенності. Низькі температури відпалу дозволяють контролювати процес кристалізації і одержувати однодоменні магнітні наночастинки з вузьким розподілом по діаметру, а також легко допіювати наночастинки, що утворюються, іонами різних металів. Золь-гель метод широко застосовується в ряді технологій [61]. У нанотехнології він звичайно використовується для одержання оксидів металів, але може бути застосований і для синтезу нанорозмірних металів, «сплавних» біметалічних і гетероелементних часток [62].

Найбільш ефективним хімічним методом одержання однорідних за складом і будовою, що не мають пор і інших морфологічних неоднорідностей, наночастинок є криогенний метод [27]. Він активно використовується в останнє десятиліття. Його сутність полягає в наступному: конденсація атомів металів і металевих сполук відбувається при низьких температурах у криогенній матриці, найчастіше в середовищі рідкого інертного газу. Даний метод дозволяє одержувати хімічно чисті наночастинок.

На жаль, більшість хімічних методів вимагають жорсткого контролю протікання хімічних реакцій, який залежить від часу, температури, швидкості перемішування і взаємодії, концентрації реагентів, каталізаторів, ~~що~~ стабілізуючих добавок і ін. Недотримання хоча б однієї з вимог тягне за собою дисперсію (більш 10%) за діаметром наночастинок. Але навіть контроль усіх вимог не дає гарантії одержання наночастинок практично одного розміру [27].

Ще одними методами синтезу наночастинок, які слід згадати, є фізичні методи. Ці методи відрізняються від хімічних тим, що наночастинок синтезуються з газової або твердої фази із застосуванням високоенергетичних впливів на матеріал синтезу [27]. Однак екстремальний вплив на магнітний матеріал може привести до значних змін магнітних властивостей і привести до відхилення їх від очікуваного результату [25].

Паралельно з методами синтезу наночастинок існує методи по сепарації наночастинок за діаметром, які дозволяють одержувати монодисперсні фракції високого ступеня. Найчастіше використовуються методи з контрольованим осадженням з розчину часток, стабілізованих у поверхнево-активних речовинах (ПАР) з подальшим центрифугуванням. Отриманий осад можна знову перевести в розчин і повторити операцію

центрифугування. Багато повторень такого процесу дає можливість одержувати наночастинки із заданими розмірами і дисперсією.

Однак тут виникають свої складності. Для наночастинок діаметром 1-10 нм практично неможливо позбутися продуктів сепарації, що в корені може вплинути на магнітні властивості одержуваного матеріалу. Наприклад, при використанні ПАР для сепарації наночастинок, хімічно або під дією електростатичних сил ПАР сполучаються з поверхнею наночастинок. Тому зараз ведеться пошук інертних речовин, які після процесу сепарації можна легко вилучити. Або навпаки, знайти речовину, яка після синтезу наночастинок заміщувала би вільний простір між наночастинками і не давала би їм «злипатися» під дією магнітних або електростатичних сил, а також не впливала би на магнітні властивості самих наночастинок.

ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 1

У даному розділі проведений аналіз магнітних властивостей великої кількості наноматеріалів і обґрунтовано обрано три типи наномагнетиків для проведення експериментальних досліджень: наночастинки, нанодроти і наноплівки. Відзначено, що магнітні властивості обраних наномагнетиків технологічно легко змінювати вибором певних режимів при синтезі. Проведений аналіз впливу наступних параметрів наномагнетиків на їхні магнітні властивості, а саме: товщина плівки, відстань між наночастинками, хімічний склад нанодротів і наночастинок. Особливу увагу приділено методам синтезу наночастинок. У розділі наведено детальний аналіз факторів, які впливають на розмірні параметри наночастинок і, як наслідок, на їх магнітні властивості, що задають особливості спектрів ФМР/ЕПР.

РОЗДІЛ 2

ОСОБЛИВОСТІ ФЕРОМАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ НАНОМАГНЕТИКІВ

2.1 Магнітна сприйнятливість. Високочастотні властивості магнетиків

Відомо, що феромагнетизм обумовлений некомпенсованими спіновими магнітними моментами електронів, що перебувають на $3d$ - або $4f$ -оболонках атомів або іонів [6]. Обмінна взаємодія між цими електронами робить енергетично вигідним стан, коли всі спінові моменти електронів орієнтовані паралельно один одному. Через це можливі лише дві орієнтації спінів щодо деякого відносного напрямку в просторі. Якщо до атома прикласти зовнішнє магнітне поле H_0 , то стан спінів буде приймати паралельний напрямок або антипаралельний. Різниця в енергіях паралельного і антипаралельного стану спінів становить:

$$\Delta E = M_{spin} H_0, \quad (2.1)$$

де M_{spin} – магнітний момент спіну.

Таким чином, є два енергетичних рівня, розділених інтервалом ΔE .

Під час відсутності теплового руху (при температурі 0 K) усі спіни перебувають на нижньому рівні, тобто у випадку однорідного, ізотропного, намагніченого до насичення феромагнетика – орієнтовані по полю H_0 . Для переходу на верхній рівень спіна необхідна енергія ΔE . Ця енергія може бути передана тепловим рухом або енергією електромагнітного поля. В останньому випадку переходи будуть відбуватися, коли енергія кванта складе ΔE , тобто коли:

$$\omega \hbar = 2M_{spin} H_0, \quad (2.2)$$

де $\hbar$ – постійна Планка.

Звідси випливає, що інтенсивне поглинання феромагнетиком енергії електромагнітного поля, тобто ФМР, буде мати місце при виконанні умови (2.2).

Магнітний момент спіну рівний одному магнетону Бору:

$$M_{spin} = \mu_B = \frac{\hbar e}{2mc},$$

де e – заряд електрона, m – маса спокою електрона, c – швидкість світла у вакуумі. Тоді (2.2) краще переписати у вигляді:

$$\omega = \frac{e}{mc} H_0 = \gamma' H_0,$$

де γ' – гіромагнітне відношення для спіна електрона. Для лінійної частоти отримана формула прийме вигляд:

$$f = \frac{\gamma'}{2\pi} H_0. \quad (2.3)$$

Величина, яка нижче буде застосовуватися $\gamma'/2\pi = 2,87 \cdot 10^6$ Гц/Е.

Механічний момент спіну дорівнює $\hbar/2$. Звідси ясно, що γ має сенс співвідношення магнітного моменту до механічного моменту. Помітимо, що відомо роль у феромагнетизмі відіграють і орбітальні магнітні моменти електронів. При цьому резонансна умова (2.3) залишається в силі, але γ' замінюється величиною:

$$f = \frac{g e}{4\pi mc} H_0 = \frac{\gamma}{2\pi} H_0,$$

де g – фактор спектроскопічного розщеплення.

Варто відмітити, що застосування апарата квантової механіки до розглянутої вище моделі дає можливість побудувати кількісну теорію феромагнітного резонансу. У рамках цієї теорії вдається врахувати ряд раніше розглянутих факторів: вплив кристалографічної анізотропії, вплив магнітної дипольної взаємодії та ін. Однак, усі ці фактори набагато простіше і повніше враховуються так званим квазікласичним методом.

Квазікласичний метод дає можливість одержати з урахуванням цих факторів не тільки умови феромагнітного резонансу, але і повні вирази для компонентів тензора магнітної сприйнятливості залежно від ω і H_0 . Цей метод, запропонований ще в 1935 р. Л. Д. Ландау та Е. М. Ліфшицем [7,63], розвинутий згодом Киттелем [57]. Необхідно, однак, відмітити деякі питання. Наприклад, природа магнітних втрат не може бути, очевидно, проаналізована цим методом, і потребує квантового трактування.

Квазікласичний метод полягає в наступному. Кожний залучений у феромагнетизмі електронний спін розглядається як класична частинка, що має механічний момент (момент кількості руху) $\vec{S}$ і магнітний момент $\vec{m}$. На таку частинку в магнітному полі $\vec{H}$ буде діяти момент сили $\vec{m} \times \vec{H}$. Рівняння руху частинки запишеться у вигляді:

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \vec{m} \times \vec{H}.$$

Поле $\vec{H}$ складається з суми всіх магнітних полів, що діють на магнітний момент частинки.

Якщо взяти до уваги квантово-механічне співвідношення

$$\vec{m} = -\gamma \vec{S},$$

то можна записати наступне:

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = -\gamma \vec{m} \times \vec{H}. \quad (2.4)$$

Помножуючи обидві частини (2.4) на число розглянутих елементарних частинок в одиниці об'єму N

$$\frac{d \sum_N \vec{m}}{dt} = -\gamma \sum_N \vec{m} \times \vec{H}, \quad (2.5)$$

можна прийти до моделі руху макроскопічної намагніченості [63]:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{M} \times \vec{H}, \quad (2.6)$$

де M – макроскопічна намагніченість речовини або, іншими словами, магнітний момент, віднесений до одиниці об'єму.

До рівняння (2.6) можна прийти також строгим квантово-механічним шляхом [57].

Врахувати дисипацію енергії можна додавши до рівняння (2.6) відносно малий член. Такий шлях був використаний Ландау і Ліфшицем [7]. У запропонованому ними рівнянні, член, відповідальний за дисипацію був модифікований Гільбертом. Остаточне рівняння Ландау–Ліфшиця прийняло вигляд:

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = -|\gamma| (\vec{M} \times \vec{H}_{eff}) + \frac{\alpha}{M} \left(\vec{M} \times \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \right), \quad (2.7)$$

де α – параметр дисипації.

При цьому $\vec{H}_{eff}$ можна визначити як:

$$\vec{H}_{eff} = -\frac{\partial E}{\partial \vec{M}}, \quad (2.8)$$

де E – магнітна енергія.

Поле H , що входить у (2.4) та (2.6) містить у собі зовнішнє магнітне поле H_0 і ефективні поля, якими враховуються різні види взаємодії.

Для розуміння явища феромагнітного резонансу насамперед необхідно розглянути власні коливання намагніченості під час відсутності змінного магнітного поля. Нехай постійне зовнішнє поле H_0 осі декартової системи координат розташоване уздовж вісі z і уздовж постійної намагніченості M_0 (ці вектори паралельні, тому що середовище ізотропне і намагнічене до насичення). Припускаючи коливання гармонічними, можна записати для намагніченого до насичення ізотропного середовища [8]:

$$\begin{aligned} \vec{H} &= \vec{z}_0 H_0 \\ \vec{M} &= \vec{z}_0 M_0 + \vec{m}_0 e^{i\omega t}, \end{aligned} \quad (2.9)$$

де $\vec{z}_0$ – одиничний вектор у напрямку вісі z ; $\vec{m}_0$ – комплексна амплітуда змінної намагніченості.

Першим етапом слід спроектувати рівняння (2.9) на вісі координат:

$$\begin{cases} \frac{dM_x}{dt} = -\gamma m_y e^{i\omega t} H_z \\ \frac{dM_y}{dt} = \gamma m_x e^{i\omega t} H_z \\ \frac{dM_z}{dt} = 0 \end{cases}, \quad (2.10)$$

де $H_z=H_0$, m_x , m_y , m_z – проекції вектора $\vec{m}_0$. Таким чином, систему (2.10) можна привести до комплексного виду:

$$\begin{cases} i\omega m_x e^{i\omega t} = -\gamma m_y e^{i\omega t} H_0 \\ i\omega m_y e^{i\omega t} = \gamma m_x e^{i\omega t} H_0 \\ i\omega m_z e^{i\omega t} = 0 \end{cases} \quad (2.11)$$

Помноживши (2.11) на $e^{-i\omega t}$, її можна привести до виду:

$$\begin{cases} i\omega m_x + \gamma m_y e^{i\omega t} H_0 = 0 \\ i\omega m_y - \gamma m_x e^{i\omega t} H_0 = 0 \\ m_z = 0 \end{cases} \quad (2.12)$$

Умова спільності системи дає вираз для власної частоти коливань [8]:

$$\omega = \gamma H_0. \quad (2.13)$$

Ця частота збігається з резонансною частотою ω , вираз для якої було отримано вище квантово-механічним підходом. Підставляючи (2.13) в одне з рівнянь (2.12), виходить наступний вираз [8]:

$$m_y = -im_x. \quad (2.14)$$

З (2.12) і (2.14) випливає, що власні коливання вектору $\vec{M}$ являють собою праве обертання (прецесію) кінця цього вектора навколо напрямку постійної намагніченості M_0 . Кінець вектора $\vec{M}$ рухається при цьому по круговій орбіті в площині, перпендикулярній M_0 (рисунок 2.1).

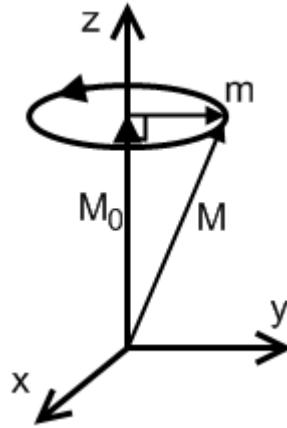


Рисунок 2.1 – Обертання вектора намагніченості при малих амплітудах змінної намагніченості

Тепер можна перейти до розгляду малих вимушених коливань намагніченості. Магнітне поле і намагніченість запишуться у вигляді [8]:

$$\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{h}e^{i\omega t}, \quad (2.15)$$

$$\vec{M} = \vec{M}_0 + \vec{m}e^{i\omega t}. \quad (2.16)$$

де $\vec{H}_0 = \vec{z}_0 H_0$, а $\vec{h} = \vec{x}_0 h_x + \vec{y}_0 h_y + \vec{z}_0 h_z$ – змінне магнітне поле.

Важлива умова, яка повинна дотримувалися в цьому випадку:

$$\vec{m} \ll \vec{M}_0, \quad \vec{h} \ll \vec{H}_0. \quad (2.17)$$

Підставляючи (2.15) і (2.16) у рівняння (2.6), відкидаючи малі члени другого порядку і беручи до уваги, що $\vec{M}_0 \times \vec{H}_0 = 0$, можна одержати рівняння для $\vec{m}$. Проектуючи $\vec{m}$ на осі координат, одержимо систему рівнянь у наступному вигляді [8]:

$$\begin{cases} i\omega m_x + \omega_H m_y - \gamma h_y M_0 = 0 \\ i\omega_0 m_y + \omega_H m_x - \gamma h_x e^{i\omega_0 t} M_0 = 0, \\ m_z = 0 \end{cases} \quad (2.18)$$

звідки

$$\begin{cases} m_x = \frac{M_0}{H_0} \frac{\omega_H^2}{\omega_H^2 - \omega^2} h_x + \frac{M_0}{H_0} \frac{i\omega\omega_H^2}{\omega_H^2 - \omega^2} h_y, \\ m_x = -\frac{M_0}{H_0} \frac{i\omega\omega_H^2}{\omega_H^2 - \omega^2} h_x + \frac{M_0}{H_0} \frac{\omega_H^2}{\omega_H^2 - \omega^2} h_y, \\ m_z = 0. \end{cases} \quad (2.19)$$

Таким чином, поздовжня складова змінного поля h_z малої амплітуди не викликає змінної намагніченості. Поперечні ж складові h_x і h_y викликають поперечні складові змінної намагніченості не тільки паралельні, але і перпендикулярні відповідним складовим поля.

Якщо прийняти, що [7]:

$$\chi' = \frac{\gamma M_0 \omega_H [\omega_H^2 - (1 - \alpha^2) \omega^2]}{[\omega_H^2 - (1 + \alpha^2) \omega^2]^2 + 4\alpha^2 \omega^2 \omega_H^2}, \quad \chi'' = \frac{\alpha \gamma M_0 \omega [\omega_H^2 + (1 + \alpha^2) \omega^2]}{[\omega_H^2 - (1 + \alpha^2) \omega^2]^2 + 4\alpha^2 \omega^2 \omega_H^2}, \quad (2.20)$$

$$\chi'_a = \frac{\gamma M_0 \omega [\omega_H^2 - (1 + \alpha^2) \omega^2]}{[\omega_H^2 - (1 + \alpha^2) \omega^2]^2 + 4\alpha^2 \omega^2 \omega_H^2}, \quad \chi''_a = \frac{2\alpha \omega^2 \gamma M_0 \omega_H}{[\omega_H^2 - (1 + \alpha^2) \omega^2]^2 + 4\alpha^2 \omega^2 \omega_H^2},$$

то вираз (2.19) може бути представлено у формі тензора $\vec{\chi}$ наступного вигляду [8]:

$$\vec{\chi} = \begin{pmatrix} \chi & i\chi_a & 0 \\ -i\chi_a & \chi & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{||} \end{pmatrix} \quad .(2.21)$$

Можна показати, що:

$$\vec{m} = \vec{\chi} \vec{h}, \quad (2.22)$$

Як можна бачити в [7,64], вид кривих дійсної і уявної частини магнітної сприйнятливості наведено на рисунку 2.2.

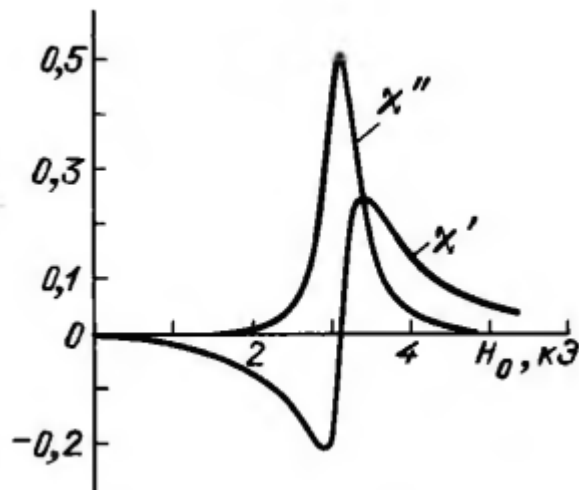


Рисунок 2.2 – Залежність дійсної і уявної частин магнітної сприйнятливості від частоти електромагнітного випромінювання у ферромагнетику [7]

Уявна частина χ прямо пропорційна поглинанню енергії НВЧ-поля при ФМР, що в експерименті спостерігається у вигляді зменшення амплітуди сигналу залежно від частоти електромагнітного випромінювання.

Аналогічний вигляд має залежність амплітуди сигналу від прикладеного постійного магнітного поля H_0 .

Представлені вище розрахунки застосовуються для наномagnetиків. У першу чергу можна розглянути масиви нанодротів. Нехай кожен нанодріт масиву являє собою малий еліпсоїд, у якому дві напіввісі між собою рівні і є діаметром d дроту. Третя напіввісь дорівнює довжині L дроту, причому $L \gg d$ (рисунок 2.3), і по напрямку збігається з віссю z .

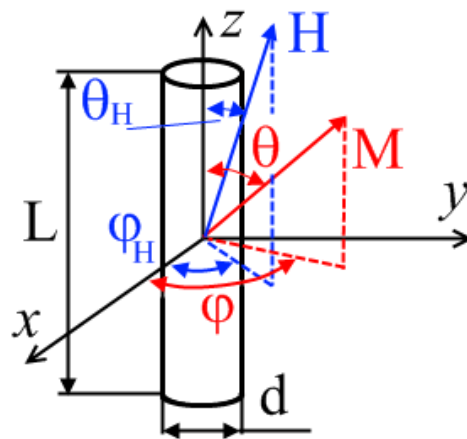


Рисунок 2.3 – Орієнтація векторів намагніченості $\vec{M}$ і магнітного поля $\vec{H}$ в нанодроті

Магнітну енергію масиву нанодротів можна представити в узагальненому виді [65]:

$$E = E_a + E_z, \quad (2.23)$$

де E_z – енергія Зеємана, тобто енергія взаємодії намагніченості із зовнішнім полем, E_a – енергія сумарного поля анізотропії.

Для розрахунків спектра феромагнітного резонансу можна скористатися методом, який представлений у рамках формалізму Сміта–

Бельджерса [4,22,66-67]. Переходячи до сферичних координат, енергія Зеємана запишеться у вигляді:

$$E_z = -M \cdot H_0 [\cos \theta \cos \theta_H + \sin \theta \sin \theta_H \cos(\varphi - \varphi_H)], \quad (2.24)$$

де θ – кут між віссю z і вектором $\vec{M}$, θ_H – кут між віссю z і вектором $\vec{H}_0$.

Енергія анізотропії буде включати лише енергію розмагнічуючого поля. Вираз для E_a прийме вигляд:

$$E_a = \pi M_S^2 \sin^2 \theta. \quad (2.25)$$

Переходячи до сферичних координат у рівнянні (2.7), приймаючи $\alpha=0$, і підставляючи в (2.8) замість E виразу (2.23-2.25), можна одержати вираз наступного виду [27]:

$$\left(\frac{\omega_{res}}{\gamma} \right)^2 = \frac{\gamma}{\sin^2 \theta} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} \frac{\partial^2 E}{\partial \varphi^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \theta \partial \varphi} \right)^2 \right]. \quad (2.26)$$

Якщо прийняти, що $\vec{H}_a = -\partial E_a / \partial \vec{M}$ [7], то вирішуючи, вираз (2.26) прийме наступний вигляд:

$$\left(\frac{\omega_{res}}{\gamma} \right)^2 = [H_0 \cos(\varphi - \varphi_H) + H_a \cos^2 \varphi] [H_0 \cos(\varphi - \varphi_H) + H_a \cos 2\varphi], \quad (2.27)$$

де γ – гіромагнітне співвідношення, θ – кут між віссю нанодротів і вектором магнітного моменту, θ_H – кут між віссю нанодротів і вектором зовнішнього магнітного поля, ω_{res} – резонансна частота, H_{res} – резонансне магнітне поле.

Неважко показати, що у випадку, коли магнетик перебуває в насиченому стані $\varphi_H=0$, тобто H_0 паралельно осі легкого намагнічування, вираз (2.27) спроститься до вигляду:

$$\frac{\omega_{res}}{\gamma} = H_0 + H_a. \quad (2.28)$$

У випадку, коли H_0 нормально до осі легкого намагнічування ($\varphi_H=90^\circ$) і $H_0 > H_a > 0$ вираз (2.27) спрощується до вигляду:

$$\left(\frac{\omega_{res}}{\gamma} \right)^2 = H_0 \cdot (H_0 - H_a). \quad (2.29)$$

Для поля H_0 , паралельного осі легкого намагнічування так, що $H_0 < H_a$, той вираз (2.27) прийме вигляд:

$$\left(\frac{\omega_{res}}{\gamma} \right)^2 = H_a^2 - H_0^2. \quad (2.30)$$

Сумарне поле магнітної анізотропії H_a для нанодротів з пермалою можна записати, враховуючи лише значимі по величині магнітні поля анізотропії:

$$H_a = H_{dem} + H_{dip} + H_i, \quad (2.31)$$

де H_i – поле поверхневої анізотропії і поле зовнішніх напруг.

Для нанорозмірних структур значним є внесок поля поверхневої анізотропії H_{sur} . Також при вивченні магнітних структур, що містять матеріали з різними коефіцієнтами розширення, слід звернути увагу на поле зовнішніх напруг. Враховуючи, що структура досліджуваних нанодротів містить кілька матеріалів (дроти і мембрана, у якій вони розташовані), поле зовнішніх напруг H_{st} разом з полем H_{sur} включене у вираз (2.31) у вигляді:

$$H_i = H_{sur} + H_{st}. \quad (2.32)$$

У виразі (2.31) суму розмагнічуючого поля H_{dem} і поля диполь-дипольної взаємодії H_{dip} можна записати у вигляді:

$$H_{dem} + H_{dip} = 2\pi M_s(1 - 3P), \quad (2.33)$$

де фактор заповнення P визначається з геометрії масиву нанодротів, M_s – намагніченість насичення.

Фактор заповнення P нанодротів обчислюється геометричним способом (рисунок 2.4) [68].

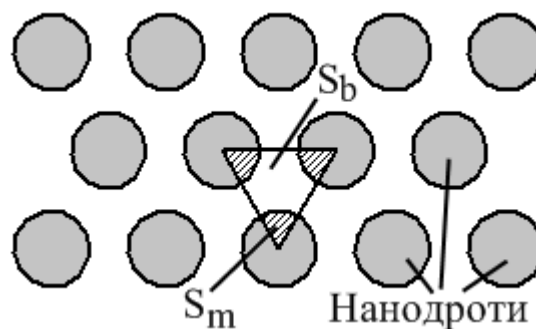


Рисунок 2.4 – Визначення фактору заповнення P з геометрії нанодротів

З геометрії можна обчислити площу круга за добре відомою формулою:

$$S_o = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2, \quad (2.34)$$

звідки площа сегмента нанодроту, що перебуває в рівнобоковому трикутнику:

$$S_{seg} = \frac{60^\circ}{360^\circ} S_o = \frac{1}{6} \pi R^2 = \frac{1}{24} \pi d^2. \quad (2.35)$$

Оскільки в трикутник входить три сегменти від трьох нанодротів, то (2.35) слід переписати в наступному виді:

$$S_m = 3S_{seg} = \frac{\pi R^2}{2} = \frac{\pi d^2}{8}.$$

Площу трикутника можна обчислити за наступною формулою:

$$S_{\Delta} = D^2 \frac{\sqrt{3}}{4}, \quad (2.36)$$

де D – відстань між центрами нанодротів.

Зрозуміло, що фактор заповнення визначається як відношення площі нанодротів у трикутнику до площі самого трикутника:

$$P = \frac{S_m}{S_{\Delta}}, \quad (2.37)$$

тоді P перепишеться у вигляді:

$$P = \frac{\pi d^2}{8} \cdot \frac{4}{\sqrt{3}D^2} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{d}{D} \right)^2. \quad (2.38)$$

Підставляючи вираз (2.38) в (2.33) можна визначити, що поле диполь-дипольної взаємодії, в основному, визначається намагніченістю насичення і геометричними розмірами масиву нанодротів, що підтверджується результатами багатьох експериментів [39,65,67].

2.2 Особливості формування ліній парамагнітного і феромагнітного резонансів у наномангнетиках

Вище теоретично були розглянуті фактори, що впливають на спектри ФМР однорідного магнетика, вектор намагніченості якого перебуває в стаціонарному стані прецесії.

Для визначення вигляду лінії поглинання в спектрах ФМР і ЕПР у різні моменти часу, доцільніше скористатися чисельними розрахунками за моделям Ландау–Ліфшиця і Блоха. Розв'язання такої задачі має практичний інтерес. Наприклад, розробка комірок пам'яті, частотних селекторів, принцип дії яких заснованих на ФМР/ЕПР, де важливо знати граничний час спрацювання робочого елемента. Найбільш зручно чисельне моделювання провести з використанням комп'ютерної програми, у яку вводиться рух вектора намагніченості. У результаті розв'язання моделі можна одержати еволюцію магнітної сприйнятливості з моменту прикладання зовнішнього високочастотного поля до моменту, коли вектор намагніченості перейде в стаціонарний стан прецесії.

Таке моделювання дозволяє одержувати вид магнітної сприйнятливості як для макроскопічного магнетика, так і для наномagnetиків.

Відзначимо, що моделі еволюції електромагнітних процесів відомі давно (наприклад [69]). На сьогоднішній день існує декілька програмних пакетів, здатних моделювати магнітні властивості як макроскопічних магнетиків, так і нанорозмірних. Однак специфічна функціональність таких програм робить вельми складним моделювання спектрів феромагнітного резонансу. Тому нижче запропоновано за допомогою розробленої комп'ютерної моделі з чисельним методом Рунге–Кутти провести моделювання:

- повороту вектора намагніченості $\vec{M}$ у часі при різних значеннях зовнішнього поля H_0 ;
- еволюцію магнітної сприйнятливості в наномagnetику, такому як нанодропи.

Для виконання моделювання програма за допомогою методу Рунге–Кутти розв'язує рівняння Блоха і Ландау–Ліфшиця в модифікації Гільберта.

Як відомо, вплив внутрішніх магнітних полів на рух вектора намагніченості враховано введенням додаткового релаксаційного члену $\vec{R}$ [7]:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{H}) + \vec{R}. \quad (2.39)$$

де $\vec{R}$ – релаксаційний член, у який входить взаємодія спінової системи з оточенням і спінів між собою. У випадку парамагнетика Блох увів наступний вигляд $\vec{R}$ [2,64]:

$$\vec{R} = \left\{ -\frac{M_x}{T_2}, -\frac{M_y}{T_2}, -\frac{M_z - M_0}{T_1} \right\}, \quad (2.40)$$

де T_2 – час поперечної (спін-спінової) релаксації, T_1 – час поздовжньої (спін-решітотної) релаксації, M_0 – статична намагніченість.

Варто відмітити, що рівняння Блоха справедливо для випадку слабких взаємодій між атомами, тобто для випадку, коли величина локальних полів є малою в порівнянні з H_0 . Тоді виділення ролі локальних полів у вигляді малого релаксаційного члену $\vec{R}$ є обґрунтованим.

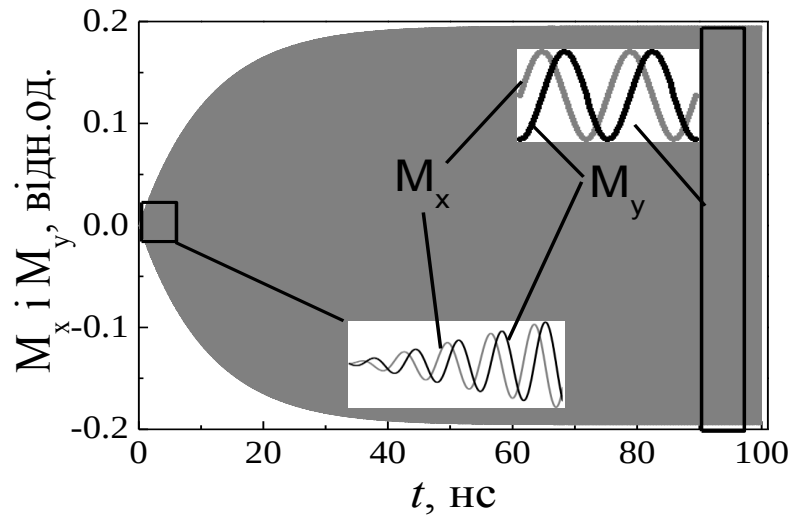
Першим кроком побудови моделі є одержання динаміки вектора магнітного моменту в часі з використанням рівнянь (2.39) і (2.40). Із цієї динаміки необхідно при заданому постійному магнітному полі визначити амплітуду M_x , а також різницю фаз між M_x і H_x . Для цього проведений чисельний розрахунок за формулою (2.39), куди входить (2.40) і (2.7) методом Рунге–Кутти мовою програмування Pascal.

У модель закладені такі умови: частота електромагнітного поля $f=10$ ГГц, величина h -компоненти електромагнітного поля:

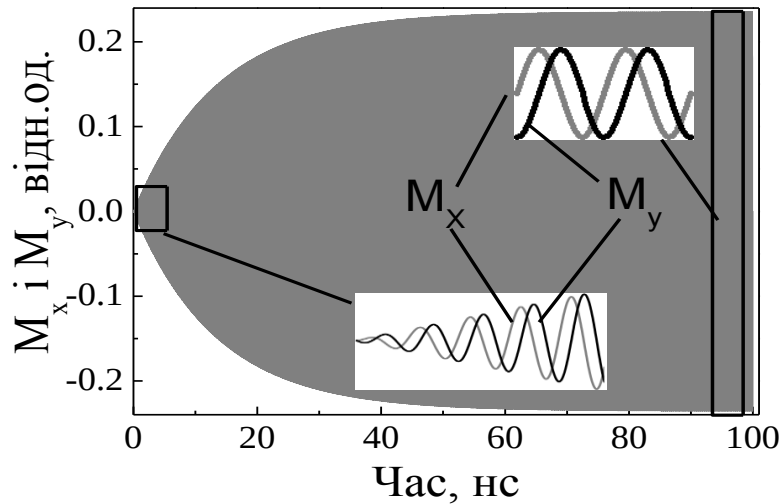
$$H_x(t) = 2 \cdot 10^{-3} \cos(2\pi f)$$

(за умовою, що $H_0 \gg H_x$ [2]), гіромагнітне відношення визначено $\gamma=2,8 \cdot 10^6$ Гц/Е. Час поздовжньої релаксації T_1 і поперечної релаксації T_2 становлять 10^{-3} секунди і 10^{-8} секунди відповідно. Параметри феромагнетика обрані приблизно до пермалою. Величини у виразі (2.7) α , M_s , H_{eff} визначають час релаксації вектора $\vec{M}$ у феромагнетику.

Розрахунки були проведені у діапазоні полів $H_0=3220-3920$ Е, (у діапазоні, де очікується резонанс) ЕПР або ФМР. Результати моделювання прецесії вектора магнітного моменту в часі представлено на рисунку 2.5..



(a)



(б)

Рисунок 2.5 – Зміна M_x , M_y у часі при резонансному значенні магнітного поля: *a* – рівняння Блоха, *б* – рівняння Ландау–Ліфшиця з релаксаційним членом у формі Гільберта

Наочно на рисунку 2.5 показана зміна компонентів M_x , M_y у часі при резонансному значенні магнітного поля ($H_0=3571$ Е). З рисунка 2.5 випливає, що різниця фаз між M_x і M_y досягає значення $\pi/2$ (див. урізку) протягом перших періодів їх коливань. Це значить, що відбувається прецесія вектора

$\vec{M}$, причому (як видно з нижніх урізок рисунка 2.5) зі зміною його амплітуди перцесії. Треба відзначити, що для нерезонансних значень магнітного поля вид нутації буде відрізнятися: з'являються періодичні зміни її амплітуди. Незмінними залишаються різниця фаз між M_x і M_y і прагнення прецесії вектора $\vec{M}$ до стаціонарного стану за той самий характерний час – час релаксації.

Магнітна сприйнятливість χ для моделювання ліній ЕПР і ФМР визначається наступним співвідношенням [2,7,64]:

$$\chi = M_x(t)/H_x(t), \quad (2.41)$$

Моделювання ліній ФМР та ЕПР представлено на рисунку 2.6.

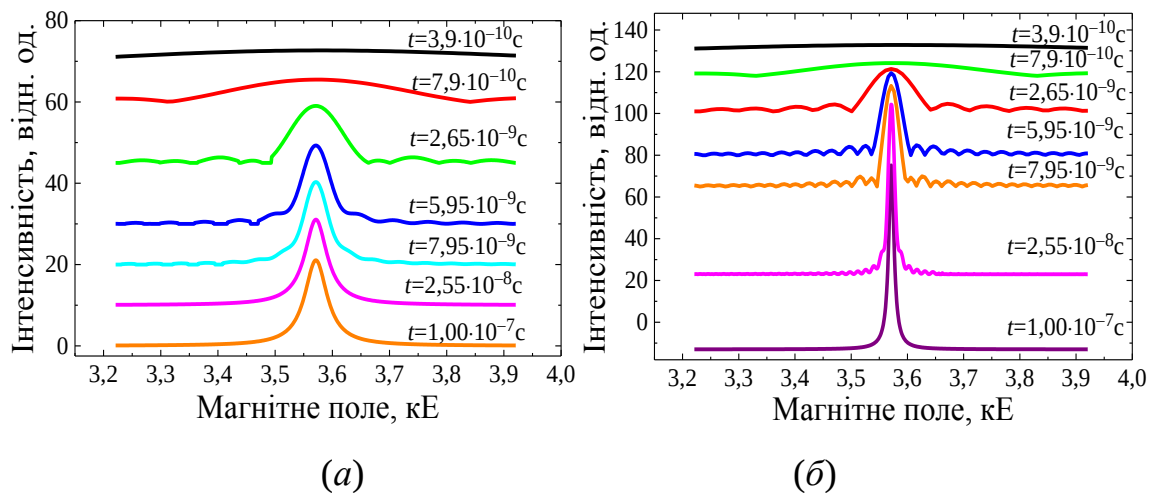


Рисунок 2.6 – Еволюція ліній ФМР та ЕПР відповідно за моделями Блоха (а) та Ландау–Ліфшиця (б) в різні моменти часу

На рисунку 2.6 видно, що в момент часу $t \sim 0,01 \cdot T_1$ ЕПР і $1/100$ від часу стаціонарної прецесії $\vec{M}$ для лінії в спектрі ФМР можна виділити такі параметри: амплітуду, ширину і резонансне магнітне поле. В момент часу

$t \sim 0,1 \cdot T_1$ ЕПР і 1/10 від часу стаціонарної прецесії $\vec{M}$ в спектрі ФМР (рисунок 2.6) помітні неоднорідності по обидві сторони від резонансу. Це говорить про те, що стаціонарний процес ще встановився не повністю. У міру встановлення стаціонарного стану амплітуди цих неоднорідностей зменшуються до нуля. За весь час установлення стаціонарного стану ширина лінії зменшується, а амплітуда її збільшується.

Слід зазначити, що час, коли лінії ЕПР і ФМР можна виділити зі спектру був прийнятий за момент, коли ширина на напіввисоті лінії ФМР і ЕПР становить 75% від її ширини у випадку, коли вектор намагніченості переходить до стаціонарного стану прецесії.

При часі, який на порядок більший часу релаксації, форми ліній магнітної сприйнятливості ЕПР і ФМР практично не змінюються в часі, що означає встановлення прецесії магнітного моменту в стаціонарний стан. Із усього сказаного можна зробити висновок, що процес еволюції ліній ЕПР і ФМР відбувається практично за однаковим сценарієм.

За допомогою програми з використанням чисельного методу проведене моделювання наночастинок з Fe_3O_4 (рисунок 2.7).

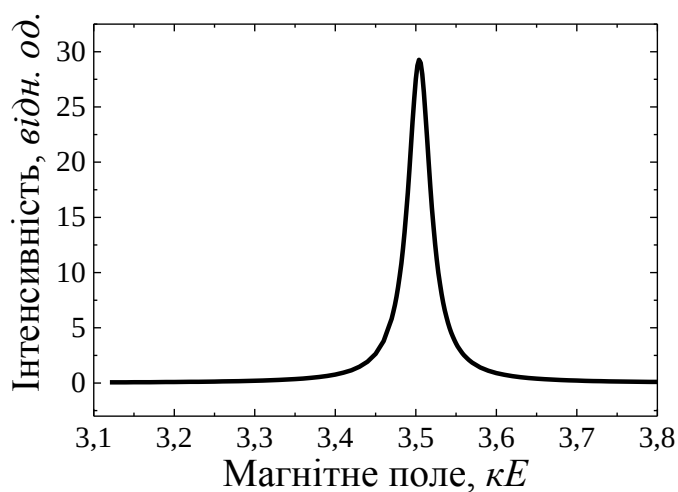


Рисунок 2.7 – Розрахунковий спектр наночастинок Fe_3O_4

Порівнюючи спектр ФМР, який наведено на рисунку 2.7, з експериментальним спектром виявилось, що теоретично отримана ширина лінії ФМР значно менше експериментальної в [41]. Якщо прийняти, що наночастинки віддалені одна від одної таким чином, щоб уширенням, пов'язаним з полем диполь-дипольною взаємодією [70] можна знехтувати, то ширина лінії буде визначатися лише полем поверхневої анізотропії. А саме, розподілом наночастинок за розміром [71-73].

В неупорядкованих, зближених на мінімальну відстань наночастинок, ширина лінії, яка отримана в експерименті, також спостерігається збільшеною, на відміну від ширини лінії, отриманої в теорії. Тут окрім поля диполь-дипольної взаємодії слід враховувати взаємодію границь наночастинок.

Більше того, при експериментальних дослідженнях спектрів ФМР в наночастинок з органічними рідинами часто спостерігається асиметрія у формах ліній ФМР.

Використання розробленої чисельної моделі, з подальшим її ускладненням, для моделювання спектрів ФМР у наночастинок виявилось недоцільним. Найпростіше було розробити модель, яка наведена у роботі [33]. За допомогою нової моделі вдалося описати експериментальні графіки спектру ФМР у наночастинок Fe_3O_4 , що різні за діаметром та за формою. Для опису явища асиметрії лінії ФМР у наночастинок була вдосконалена феноменологічна модель [4], яка у вигляді апроксимуючої функції дозволяє визначити вид лінії магнітного резонансу. Рентгеноструктурний аналіз, а також дослідження електронної мікроскопії показують, що в досліджуваних зразках наночастинки мають сферичну форму. Причиною асиметрії лінії ФМР у цьому випадку є дисперсія за діаметром наночастинок.

У якості об'єкта для дослідження обрані наночастинки Fe_3O_4 , які синтезовані з розчину мікроемульсій з використанням поверхнево-активної

речовини Triton-x100 [74]. Дослідження ФМР проведене в діапазоні частот 10,0 ГГц за умови $T=300$ К з використанням VNA-ESR-спектрометра. На рисунку 2.8 представлений графік отриманого спектру ФМР в експерименті.

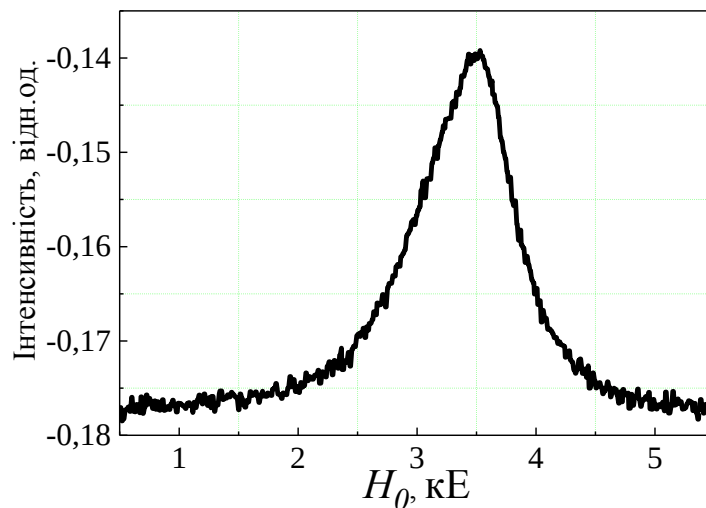


Рисунок 2.8 – Експериментальний спектр ФМР у наночастинках Fe_3O_4

Використовуючи формули (2.31) та (2.32), в них ураховується лише поле поверхневої анізотропії, таким чином, вважаючи залежність величини резонансного магнітного поля лише від діаметра наночастинок [30,33]:

$$H_{(res)_i} = H_0 + \frac{2 \cdot K_i}{d_i \cdot M}, \quad (2.42)$$

де H_0 – зовнішнє магнітне поле, K_i – константа поверхневої анізотропії.

Як відомо, форма лінії ФМР для одиночної наночастинки добре описується функцією Лоренца $I_i(H)$. Кожну наночастинку розглянуто як об'ємний зразок. Варіюючи діаметр наночастинки, відповідно змінюється і резонансне значення поля наночастинки i -го діаметра:

$$I_i(H_0) = \frac{1}{1 + \left(\frac{H_0 - H_{(res)_i}}{\Delta H_{1/2d_i}} \right)^2}, \quad (2.43)$$

де $H_{(res)_i}$ – резонансне значення поля для наночастинки i -го діаметра, $\Delta H_{1/2d_i}$ – ширина на напіввисоті лінії ФМР в наночастинки i -го діаметру.

Логнормальний розподіл інтенсивностей піків ліній ФМР у наночастинках від їх діаметра дозволяє апроксимувати експериментальні графіки за формулою (2.43). На рисунку 2.9 наведена експериментальна (суцільна) і промодельована (штрих-пунктирна) лінії електронного магнітного резонансу.

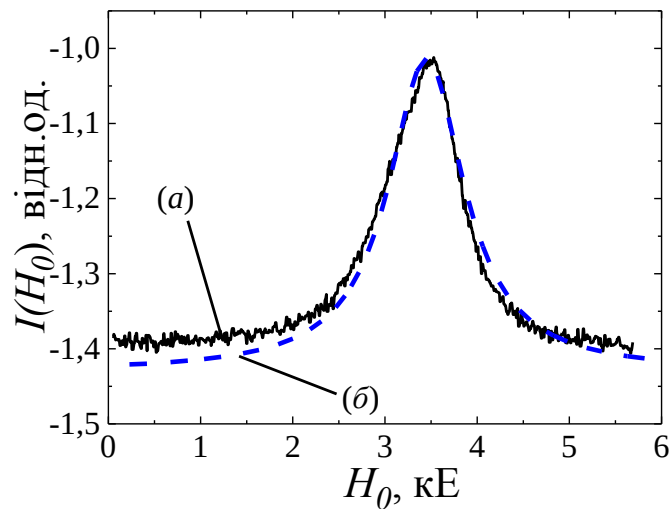


Рисунок 2.9 – Лінія ФМР в наночастинках Fe_3O_4 зі середнім діаметром 11 нм за умов $T=300$ К, $f=10,0$ ГГц: (а) експеримент та (б) моделювання

Продемонстровано гарний збіг експериментальних досліджень і розробленої моделі ФМР. Модель із включенням формули (2.42) добре підходить для апроксимації невзаємодіючих часток, якими є досліджувані наночастинки в комплексі з поверхнево-активною речовиною.

2.3 Особливості реєстрації феромагнітного резонансу в наномагнетиках при температурі 77-300 К

Спектри ФМР/ЕПР можна реєструвати як на низьких частотах (~ 10 ГГц) і, відповідно, на малих зовнішніх магнітних полях (< 10 кЕ), так і на високих частотах (~ 100 ГГц) при більш сильних магнітних полях (≥ 10 кЕ). На високих частотах можливе створення приладів з високою роздільною здатністю, що дозволяють реєструвати спектри ФМР. З цим зв'язана практична цінність досліджень спектрів ФМР. Сьогодні, як правило, використовуються частоти 10^9 - 10^{11} Гц. Високочастотна енергія каналізується по хвилеводах у резонатор, де перебуває зразок, а резонатор розміщується в однорідному постійному магнітному полі.

Типову схему ЕПР-спектрометра показано на рисунку 2.10.

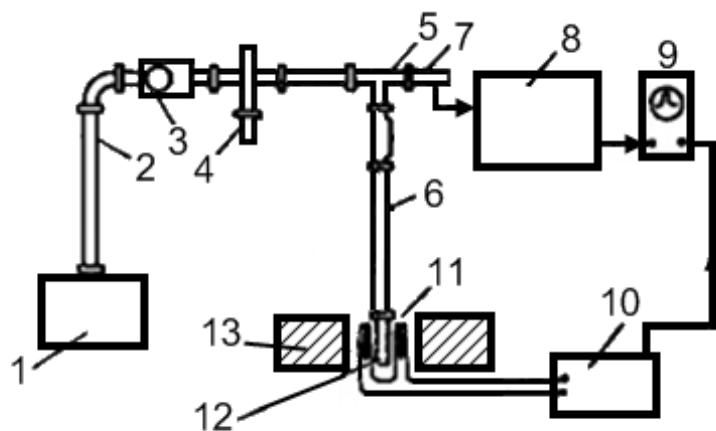


Рисунок 2.10 – Схема ЕПР-спектрометра [75]

- 1 – генератор, 2 – хвилевід, 3 – атенюатор, 4 – хвилемір,
- 5 – спрямований відгалужувач, 6 – узгоджувальний хвилевід,
- 7 – детектор, 8 – низькочастотний підсилювач,
- 9 – обладнання запису (самописець, АЦП або ін.),
- 10 – генератор низької частоти, 11 – модуляційні котушки,
- 12 – резонатор, 13 – електромагніт.

Високочастотні коливання генеруються НВЧ-генератором. Електромагнітна енергія, випромінювана генератором, через феритовий вентиль надходить у хвилеводний тракт. Феритовий вентиль має властивість пропускати електромагнітні хвилі тільки в одному напрямку. Таким чином, він виключає зворотний вплив вимірювальної схеми на генератор, що набагато збільшує стабільність амплітуди і частоти мікрохвильових коливань. Після феритового вентилля електромагнітна хвиля надходить на атенюатор.

В описуваному спектрометрі резонатор приєднаний до відгалужувача. Особливість такого з'єднання полягає в тому, що енергія, яка надходить до відгалужувача від генератора 1 через хвилевід і плече 2, через атенюатор 3 і хвилемір 4 розподіляється між плечима відгалужувача 5. Далі через хвилевід 6 сигнал надходить у резонатор 12 зі зразком, який перебуває між полюсами електромагніту 13. Після цього сигнал вертається по хвилеводу 6 через відгалужувач 5 на детектор 7, і через підсилювач 8 надходить на записуюче обладнання 9 [75].

Частину електромагнітної енергії, яка йде назад по хвилеводу в генератор, можна не враховувати, тому що вона поглинається атенюатором. Частина енергії, що йде в плече до детектора, встановлюється до деякого оптимального рівня, що відповідає максимуму чутливості детектора [75].

Під час резонансу величина відбитої від резонатора потужності змінюється й, отже, змінюється величина потужності, що надходить у плече відгалужувача з детектором. Після детектування детектором виділяється низькочастотний сигнал, який підсилюється підсилювачем низької частоти, і подається на осцилограф або записуюче обладнання через АЦП на комп'ютер. Спостереження резонансу проводиться при постійній частоті і змінному магнітному полі. Зміна магнітного поля досягається подачею на

модуляційні котушки змінної напруги 11 із частотою ~ 1 кГц від спеціального генератора 10.

Показана на рисунку 2.10 схема підключення резонатора не є єдиною можливою, і в ряді випадків використовуються прохідні резонатори. Тоді в схемі реєструється не відбитий від резонатора сигнал, а той, що проходить через нього.

При дослідженні наномagnetиків важливу роль відіграє блок детектування (7-9). Чутливість цього блоку визначає можливості реєстрації спектрометром резонансного відгуку від наномagnetиків.

При звичайному методі модуляції магнітного поля із частотою ~ 1 кГц для невикривленого відтворення резонансної лінії необхідно мати підсилювач із шириною смуги пропускання не менш 500-1500 Гц. Ця смуга є смугою звукових частот. Тому такі спектрометри досить чутливі до механічних поштовхів і вібрацій, спектр яких найбільш інтенсивний саме в цій області частот [1].

Вихідний сигнал при цьому звичайно реєструється на самописці або через АЦП на комп'ютері, тому що час розгортки плавної зміни поля становить від декількох хвилин.

Однією з популярних модифікацій схеми ЕПР-спектрометра є використання векторного аналізатора кіл. Така схема не є винятком для дослідження наномagnetиків. Її перевагою є можливість підстроювання частоти резонансу. Добре відомо (наприклад [7,63]), що поблизу ФМР/ЕПР змінюється сприйнятливність χ , а отже, і μ досліджуваного матеріалу. Оскільки зразок перебуває в резонаторі, то ефективні матеріальні параметри резонатора також змінюються. Це приводить до зсуву резонансної частоти резонатора і викривленню лінії ФМР/ЕПР. Щоб уникнути цього, необхідно проводити автоматичне корегування частоти. Найпростішим способом це

досягається використанням векторного аналізатора кіл замість генератора і детектора або генератора з автоматичною перестройкою частоти [44].

У традиційній схемі експерименту, що описано вище, векторний аналізатор кіл замінює генератор і всю систему детектування (рисунок 2.11).



Рисунок 2.11 – VNA-ESR-спектрометр на базі векторного аналізатора кіл [31]

Незважаючи на всі переваги використання векторного аналізатора кіл, його чутливість обмежена в експериментальних дослідженнях. Чутливості такого методу не завжди достатньо для дослідження нанорозмірних магнітних матеріалів. Тому дослідження спектрів ФМР вимагають більшої чутливості.

Традиційною методикою дослідження спектрів ЕПР і ФМР, яка описана в [1] є метод модуляції магнітного поля. Однак для реєстрації ФМР у наноманетиках потрібне устаткування з великою чутливістю. Часто трапляється, що шуми апаратури перевищують рівень сигналу реєстрації

спектрів ЕПР/ФМР. Тому застосовують різні модифікації і модернізації існуючого обладнання для реєстрації ЕПР/ФМР.

Однією з модернізацій методики є наступна схема експериментальної установки. Вузькосмуговий підсилювач і перетворювач (або ж синхродетектор) замінюється на аудіокодек комп'ютера. Обробка сигналу здійснюється не апаратним способом, а винятково програмним. Такий підхід дозволяє виключити промислові шуми апаратури.

У порівнянні із традиційною методикою сигнал, що модулює поле, генерується генератором синусоїдальної напруги, в удосконаленій методиці роль генератора виконує аудіокодек комп'ютера (рисунк 2.12).

До переваг використання аудіокодека в якості синхронного детектора можна віднести наступне:

- 16 (або 24) розрядний двоканальний АЦП;
- 16 (або 24) розрядний двоканальний ЦАП;
- інтегрованість у комп'ютер;
- пряма оцифровка і обробка даних (без додаткових блоків і периферії);
- наявність інтегрованого в аудіокодек низькочастотного підсилювача;
- схема обв'язки аудіокодека відсікає постійну складову вимірюваного сигналу та паразитні шуми. Варто нагадати, що корисний сигнал має лише змінну складову. Можна зробити висновок, що схема має властивості частотного фільтра;
- можливість виключити зовнішній генератор низьких частот – аудіокодек виконує його функцію.

Основною перевагою використання аудіокодека є простота обробки сигналу – обробка комп'ютером.

Сигнал, який модулюється синусоїдальною формою із частотою F , надходить із аудіокодека на підсилювач, підсилюється їм, і далі надходить на модуляційні котушки, які прикріплені до концентраторів електромагніту.

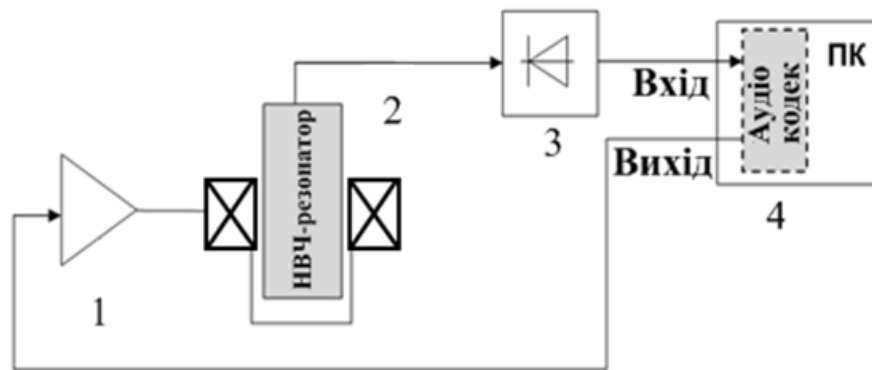


Рисунок 2.12 – Блок-схема експериментальної установки

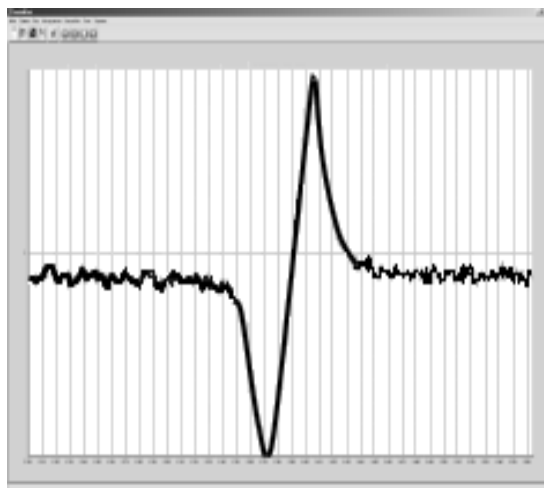
При наближенні величини зовнішнього поля H_0 до резонансного значення, сигнал із НВЧ-детектора надходить на один із входів аудіокодека, підсилюється внутрішнім підсилювачем і оцифровується. Оцифровані дані сигналу надходять у буфер. Розмір буфера вибирається 2^N , де $N=1,2,\dots$, причому, чим більше розмір буфера, тим більше величина корисного сигналу. Однак при цьому швидкість обробки сигналу знижується. В експерименті розмір буфера обрано 4096, тобто $N=12$.

Над даними з буфера здійснюють пряме перетворення Фур'є за допомогою спеціально розробленої програми, у результаті чого сигнал розкладається на гармоніки – спектр сигналу. Із цього спектра програмою виділяється амплітуда і фаза гармоніки на частоті F і порівнюється з амплітудою і фазою сигналу, що модулюється як опорний, після чого результат порівняння виводиться на екран ПК (рисунок 2.13а) [43,45,46].

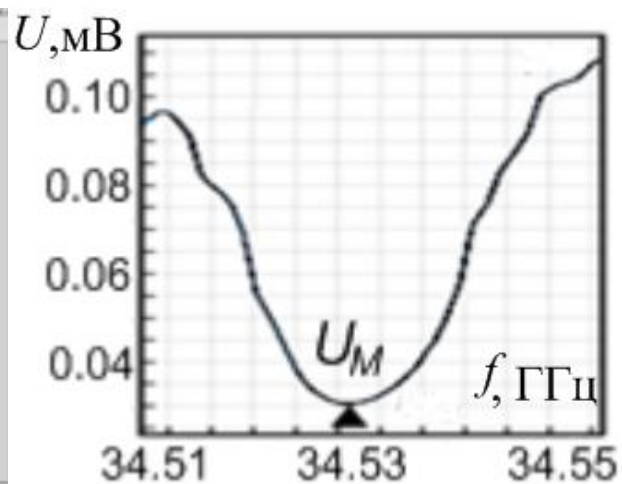
Вдосконалено схему автоматичної селекції резонансної частоти для техніки ЕПР, використовуючи генератор на діоді Ганна та програмний вибір частоти генерації, так щоб частота генератора f_{gen} дорівнювала частоті резонатора f [44]. У схемі частота генерації діода Ганна змінюється шляхом зміни напруги на варикапі з періодом $t=1/100$ с. Кожен інтервал часу, рівний періоду t напруга на варикапі поступово збільшується.

Отриманий частотно-модульований сигнал, як і за звичайною схемою, проходить через хвилевод, елементи з'єднання, резонатор і надходить до детектора. Спеціально розроблена програма перетворює частотний модульований сигнал з детектора і будує графік амплітуди сигналу U від частоти f (рисунок 2.13б). Графік з періодом t . Програма отримує мінімальне значення U_M з усіх значень U на періоді t . Також програма отримує значення з зовнішнього датчика магнітного поля H_0 , яке відповідає U_M .

Таким чином, програма реєструє залежність резонансної частоти від магнітного поля H_0 за традиційною схемою в [1]. Особливість полягає в тому, що в розробленій схемі здійснюється автоматична селекція резонансної частоти. У результаті не виникає викривлень форми лінії, які мають місце з одночастотним генератором. Розроблено схему та спеціалізовану програму, яка зменшує похибку вимірювань, що виникає при вивченні наноманетиків методом ЕПР-спектроскопії.



(a)



(б)

Рисунок 2.13 – Інтерфейс програм: (a) «Sonic» із записаною лінією ФМР у плівці пермалою товщиною 12 нм (б) автоматичної селекції резонансної частоти

Для реєстрації ЕПР/ФМР сигналу була розроблена спеціалізована програма «Sonic» і схема програмного керування електромагнітом «КВАРК». У системі Sonic використовувалися: інтегрована звукова карта ПК Realtek ALC650/655 і підсилювач звукової частоти Microlab Multimedia Audio Amplifier PRO 2. Схема управління електромагнітом побудована на базі мікросхеми K572ПА1 [76] і прецизійного операційного підсилювача K140УД12 у металевому корпусі [77].

Для дослідження магнітних властивостей нанодротів методом ФМР використовувався магнітний радіоспектрометр «КВАРК» (рисунок 2.1) [43]. Він містить у собі НВЧ-генератори з робочими діапазонами частот 9-12,7 ГГц і 25,95-37,5 ГГц, систему хвильоводних трактів, відгалужувачів і детекторних секцій на відповідні діапазони, електромагніт із блоком живлення до нього.

На хвильовий діапазон із центральною довжиною хвилі 8 мм був розроблений генератор на основі діода Ганна з перестроюванням частоти за допомогою варикапу [44]. Для керування генератором був розроблений модуль цифро-аналогового перетворювача.

Основною частиною спектрометра «КВАРК» є НВЧ-модуль. Він складається з відрізка хвильоводу із кріпильним фланцем, на якому розміщені мікрометричні гвинти трансформатора, що узгоджує діафрагму з отвором зв'язку і прямокутним резонатором. Положення повзунка трансформатора і положення поршня резонатора регулюється мікрометричними гвинтами. Особливість НВЧ-модуля полягає в тому, що мікрометричні гвинти підстроювання трансформатора і резонатора винесені на кріпильний фланець. Таким чином, усуваються вібрації при регулюванні трансформатора і резонатора. До відкритої частини відрізка хвильоводу НВЧ-модуля підключається коаксіально-хвильовий перехід, хвильоводний відгалужувач або інший елемент хвильоводного тракту. Досліджуваний зразок розміщується

на столику, що вбудований у поршень резонатора. При реєстрації ЕПР, поршень зі зразком розташовують між концентраторами електромагніту. Зовні біля резонатору поблизу зразка встановлюється датчик магнітного поля (Рисунок 2.14б).

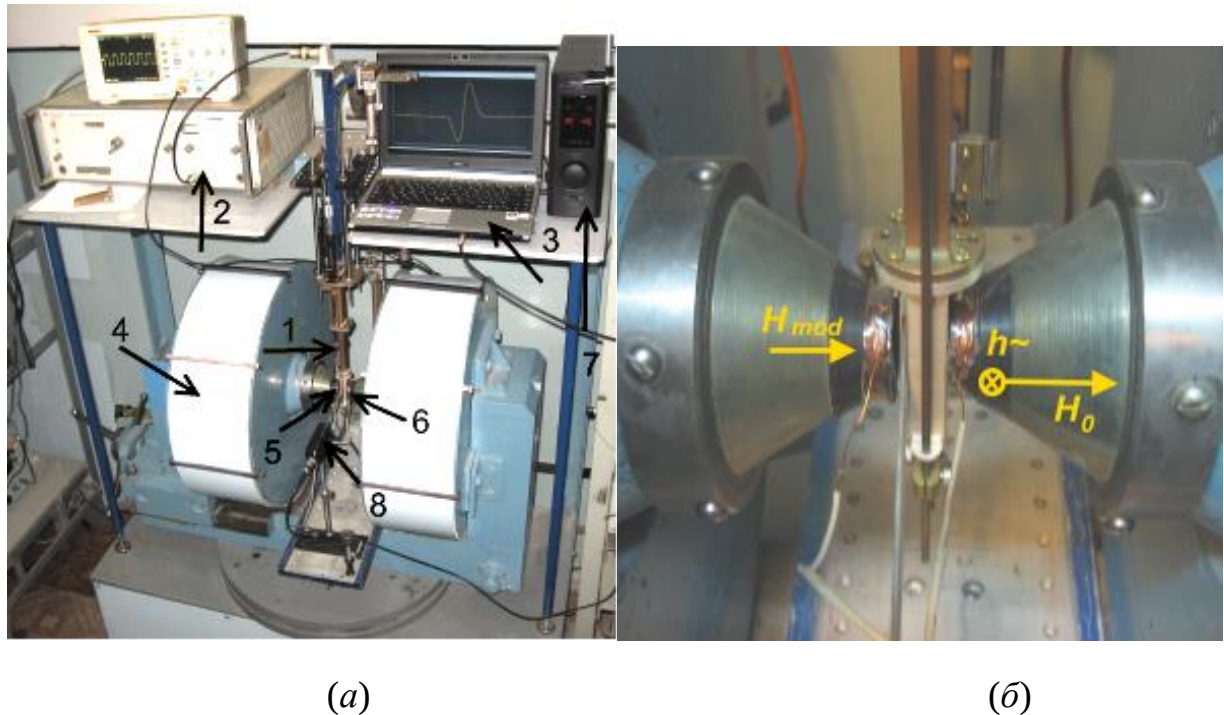


Рисунок 2.14 – Дослідницький комплекс «Кварк»:

a – загальний вигляд: 1 – НВЧ-модуль, 2 – НВЧ-генератор, 3 – керуючий комп'ютер, 4 – котушки електромагніту постійного поля, 5 – модуляційні котушки, 6 – концентратори, 7 – підсилювач звукової частоти, 8 – датчик поля з підсилювачем;

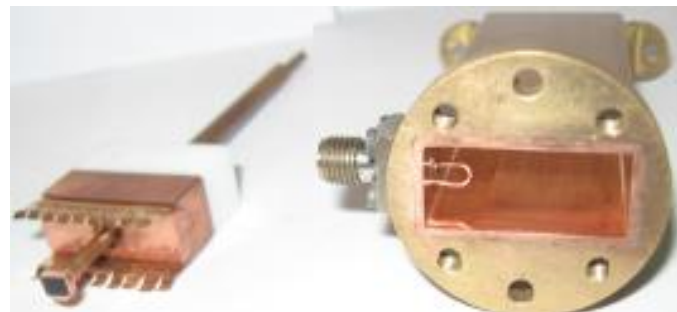
б – дослідницька комірка: H_{mod} – поле модуляції, $h\sim$ – H -компонента електромагнітного поля, H_0 – постійне магнітне поле.

У НВЧ-модулі застосований прямокутний резонатор, що перестроюється поршнем і працює на типі коливань H_{101} і H_{102} . Залежно від конкретної задачі, спектрометр «КВАРК» реалізує два типи підключення:

відбивний (рисунок 2.15а) або прохідний (рисунок 2.15б). У схемі відбивного типу в резонаторі відсутній другий елемент зв'язку (у даному випадку це петля зв'язку), і сигнал повертається через отвір зв'язку і трансформатор на спрямований відгалужувач, де на одному з його виходів підключений детектор. У поршні на вбудований поворотний столик кладеться зразок, що досліджується (рисунок 2.15). Це дає можливість обертати зразок щодо магнітного поля, і тим самим досліджувати анізотропію магнітних властивостей зразка.



(а)



(б)

Рисунок 2.15 – Прямокутний резонатор відбивного типу (а) і прохідного типу (б)

Крім схеми відбивного типу в дослідженнях наномagnetиків використовується менш традиційна схема – схема прохідного типу (рисунок 2.15б). У резонатор прохідного типу НВЧ-енергія надходить із генератора через узгоджувальний трансформатор і діафрагму з отвором зв'язку. Далі сигнал знімається петлею зв'язку, що закріплена на модифікованому роз'ємі SMA (рисунок 2.15б). Використання такої схеми приводить до того, що при дослідженні ЕПР виключається викривлення корисного сигналу трансформатором. Тому використання такої схеми в дослідженні ЕПР і ФМР переважніше.

Використання аудіокодека в якості синхронного детектора разом з установкою «КВАРК» дозволило підвищити чутливість експериментальних досліджень до рівня 10^{15} спінів у досліджуваному зразку. Такої чутливості досить для виміру широкого спектру наномagnetиків. Для прикладу, чутливості установки досить щоб вимірювати ФМР у наноплівках пермалою товщиною 2 нм. За допомогою даної установки вдалося провести дослідження вузьких ліній (~ 1 Е) ЕПР.

Спеціально розроблений кріомодуль для VNA-ESR-спектрометра на базі векторного аналізатора кіл дозволив провести дослідження температурної залежності електромагнітних властивостей нанорозмірних матеріалів, таких як наночастинки. Нижче, на рисунку 2.16, представлена фотографія та блок-схема кріомодуля.

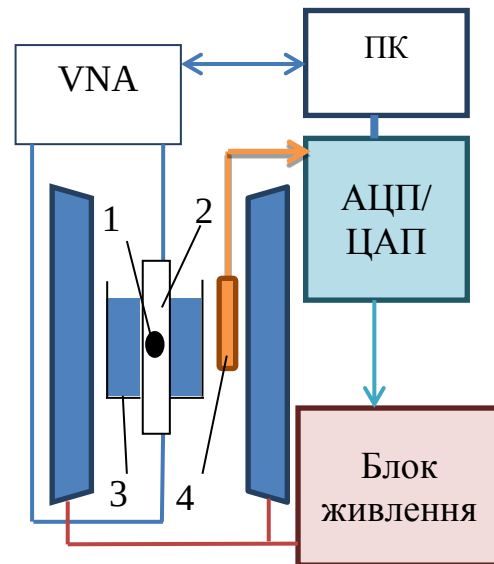
Кріомодуль представляє собою відрізок хвилеводу з перетином 7.2x3.4 мм із упаяним контейнером для тримання рідкого азоту і електронним датчиком температури.

Досліджуваний зразок розміщується у відрізку хвилеводу між полюсами електромагніту. До фланців хвилевода через коаксіально-хвильові переходи і коаксіальні кабелі підключено векторний аналізатор кіл.

Розгортка за частотою відбувається у діапазоні 22-40 ГГц. Діапазон робочих температур модуля 77-300 К.



(a)



(б)

Рисунок 2.16 – Кріомодуль у комплексі з VNA-ESR-спектрометром: (а) фотографія модуля, (б) блок-схема експериментальної установки:

- 1 – зразок;
- 2 – хвилевід;
- 3 – контейнер для рідкого азоту;
- 4 – датчики магнітного поля і температури.

Установка реєструє спектри ФМР шляхом зміни зовнішнього магнітного поля так, щоб резонансна частота перебувала у робочому діапазоні частот 22-40 ГГц. У міру зміни температури лінія ФМР може змінювати форму і резонансну частоту, що реєструється векторним аналізатором ланцюгів.

2.4 Особливості реєстрації феромагнітного резонансу в наномагнетиках при температурі 4,2 К

Для дослідження ФМР при температурі 4,2 К використовувався експериментальний дослідницький радіоспектрометр «БУРАН», призначений для проведення широкого кола радіофізичних досліджень ЕПР і ФМР у короткохвильовій частині міліметрового діапазону частот в області температур $T=0,3\text{ К}-80\text{ К}$ з використанням магнітних полів $H_0=0-7\text{ Т}$. Радіоспектрометр «БУРАН» представляє собою унікальну розробку ІРЕ НАН України, і призначений для дослідження надвисокочастотного резонансного і нерезонансного поглинання в електронній спіновій системі твердого тіла при низьких і наднизьких температурах.

Унікальність приладу полягає в тому, що він дозволяє проводити вимірювання в широких діапазонах частот $f=60-150\text{ ГГц}$. Детально методика проведення експерименту по реєстрації електронного парамагнітного резонансу на комплексі «БУРАН» описана в [78].

Схему низькотемпературної системи рефрижератора радіоспектрометру «БУРАН» наведено на рисунку 2.17. Робоча камера 8 оточена вакуумною оболонкою 7, яка обмивається рідким ^4He , що перебуває в основному кріостаті при $T=4,2\text{ К}$. Основний соленоїд 6 (максимальна величина магнітного поля досягає $H\approx 7\text{ Т}$ при струмі $I=81\text{ А}$) закріплений на вакуумному контейнері. Положення його обране так, щоб область максимальної однорідності створюваного їм поля $\Delta H/H_0\approx(3\div 5)\cdot 10^{-6}$ збігалася з місцем розташування зразка 5 у робочій камері.

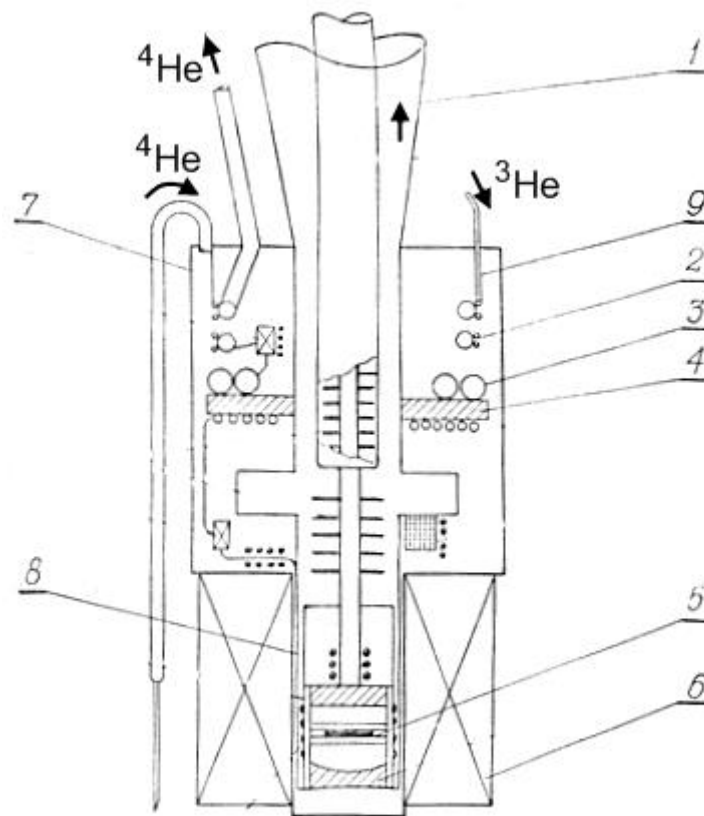


Рисунок 2.17 – Низькотемпературна система рефрижератора [78]

Робоча камера з експериментальною коміркою 8 і зразком 5 може вміщати в себе до 170-200 см³ рідкого гелію. Відкачка рідкого гелію (He³, He⁴) проводиться через конічну трубу 1 за допомогою насосів. Система попереднього охолодження виготовлена у вигляді так званої півтораградусної ванни 4 з трубками 2,3. Ванна розташована в повітряному контейнері 7 рефрижератора і перебуває в механічному тепловому контакті з конусною трубою випаровування 1 і з капіляром 9 головної системи охолодження, по якому холодоагент рухається в робочу камеру.

Як резонансна комірка радіоспектрометра використовується двохдзеркальний відкритий резонатор, що перестроюються, з набором дзеркал різного радіуса кривизни (рисунок 2.18).



Рисунок 2.18 – Набір дзеркал різного радіуса кривизни для двохдзеркального відкритого резонатора

Блок-схему дослідницької установки «БУРАН» представлено на рисунку 2.19.

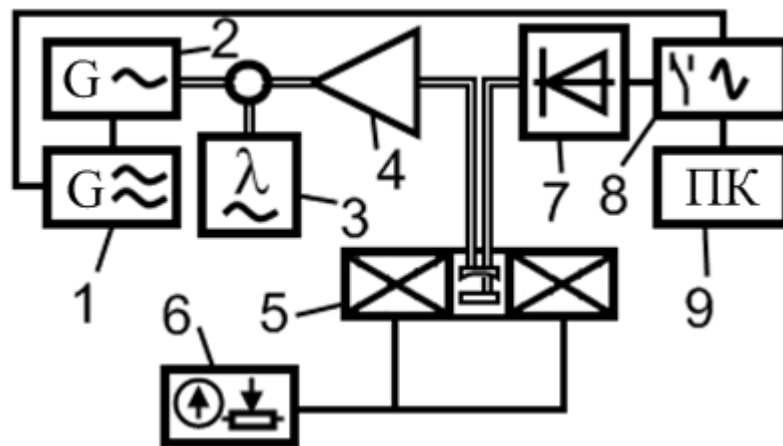


Рисунок 2.19 – Блок-схема ЕПР-спектрометра «БУРАН»

Низькочастотний генератор 1 формує сигнал синусоїдальної форми, який розділяється на опорний сигнал, що надходить на синхронний детектор 8 і вимірвальний сигнал, що надходить на НВЧ-генератор 2. Модульований по частоті сигнал з НВЧ-генератора проходить через хвилемір 3, атенюатор 4

і хвильоводний тракт у відкритий резонатор, де розміщено зразок. Відкритий резонатор перебуває в надпровідному електромагніту постійного струму 5, керованого блоком живлення 6. З резонатора сигнал по хвильоводному тракту надходить на детектор 7, а з детектора на синхронний детектор LOCK-IN Amplifier 8. Синхронний детектор порівнює амплітуди і фази опорного і вимірюваного сигналів, а результат порівняння виводить на ПК 9.

Під час проведення експерименту низькочастотний генератор настраюється на генерацію синусоїдального сигналу з частотою 930-950 Гц. На НВЧ-генераторі виставляється фіксована частота в діапазоні 70-80 ГГц. Після чого, за допомогою керованого блоку живлення в надпровідному електромагніту постійного струму поступово збільшується поле H_0 , яке прямо пропорційне току електромагніта і має лінійну залежність. Розгортка полем H_0 здійснюється в діапазоні де очікується ФМР від зразка. Експеримент повторюється декілька разів на різних частотах.

ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 2

У даному розділі проведено аналіз теоретичних досліджень магніторезонансних властивостей нанорозмірних матеріалів; представлено опис розробленої методики і техніки експериментального обладнання для дослідження спектрів ФМР у наноманетиках.

При теоретичному дослідженні магніторезонансних властивостей наноматеріалів використано дві моделі: Ландау–Ліфшиця і Блоха. На основі цих двох моделей проведено чисельне моделювання магнітної сприйнятливості за умов еволюції ліній ФМР і ЕПР. Виявлене, що еволюція ліній ФМР і ЕПР відбувається за схожим сценарієм в такий спосіб: із часом амплітуди піків ФМР і ЕПР збільшуються, а ширини зменшуються.

Установлено, що спектри ЕПР і ФМР можна вважати сформованими за час, який на два порядки менше часу встановлення стаціонарного стану прецесії магнітного моменту. Цей час був прийнятий за момент, коли ширина на напіввисоті лінії ФМР і ЕПР становить 75% від її ширини у випадку, коли вектор намагніченості переходить до стаціонарного стану прецесії.

Побудована модель виявилася корисною для оцінки значень резонансної частоти досліджуваних нанорозмірних магнетиків.

Проведена модернізація методики реєстрації спектрів ФМР/ЕПР спектрів стосовно до циклу експериментів, представлених у дисертаційній роботі. Впровадженням у схему модуляції магнітного поля блоку аудіокодека комп'ютера разом з розробленою спеціалізованою програмою вдалося реалізувати наступні позитивні якості вимірювальної апаратури:

- збільшена чутливість частини експериментальної установки, що реєструє сигнал за рахунок вбудованого малошумячого підсилювача аудіокодеку;
- оцифровка сигналу і подальша його обробка Фур'є-перетворенням дозволила виділити гармоніку корисного модулюємого сигналу із усього спектра частот, де були присутні промислові шуми;
- заміна одним компактним вимірювальним блоком, вбудованим у ПК, ряду стандартних вимірювальних приладів привело до зменшення кількості джерел шумів вимірюваного сигналу.

Проведена модернізація експериментальної установки збільшила її чутливість на порядок, що дозволило досліджувати такі наномагнетики, як наноплівки, масиви нанодротів і наночастинки.

Розробка додаткових низькотемпературних НВЧ-модулів для реєстрації спектрів ФМР/ЕПР на базі векторного аналізатора кіл дала можливість проводити температурні дослідження спектрів ФМР у діапазоні температур 77-300 К на частотах 8-40 ГГц.

РОЗДІЛ 3

АНАЛІЗ ЕЛЕКТРОМАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОМАГНЕТИКІВ

3.1 Зміна електромагнітних властивостей магнітного наноматеріалу при його переході від тривимірної до двовірної геометрії

До перших нанорозмірних магнетиків, що вивчаються, по праву можна віднести наноплівки. За довгі десятиліття технологія їх синтезу вже добре налагоджена. На сьогоднішній день одержують плівки товщиною в кілька атомних шарів. Змінюючи товщину наноплівки можна в широких межах змінювати резонансну частоту піка ФМР, що робить наноплівки привабливими для використання в елементах НВЧ-техніки.

Метод ЕПР-спектроскопії дає велику перевагу у вивченні магнітних властивостей наноплівок. Варто відзначити, що такими дослідженнями, у тому числі і аналізом, намагніченості насичення наноплівок займаються з середини ХХ століття (напр.[9,56,79]). З погляду фундаментальної науки цікаво те, що магнітні властивості наноманетиків відрізняються від магнітних властивостей макроскопічних магнетиків великим значенням співвідношення числа поверхневих атомів до об'ємних. Це впливає на ефективну намагніченість магнетика. Результатом зміни ефективної намагніченості є значний зсув частоти піка ФМР.

Як відомо, спектр ФМР колінеарного магнетика суттєво залежить від магнітного поля анізотропії форми [57]. Тому, для отримання з експериментальних даних значення ефективної намагніченості необхідно провести оцінку впливу розмагнічуючого поля досліджуваного зразка заданої форми. В [15],[79] показано, що магнетик, що являє собою тонку пластину, можна приблизно розглядати як малий еліпсоїд з напіввісями a , b і c за умови

$b \ll c \ll a$. Фактори, що розмагнічують, для такого малого еліпсоїда N_x , N_y , і N_z можна записати у вигляді:

$$\begin{aligned} N_x &= 4\pi \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s+a^2)R_s}, \\ N_y &= 4\pi \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s+b^2)R_s}, \\ N_z &= 4\pi \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s+c^2)R_s}. \end{aligned} \quad (3.1)$$

причому, компоненти зовнішнього поля мають вигляд [4]:

$$H_x = h - N_x M_s, \quad H_y = -N_y M_s, \quad H_z = H_0 - N_z M_s \quad (3.2)$$

де $R_s = \sqrt{(s+a^2)(s+b^2)(s+c^2)}$, h – H -компонента електромагнітного поля; H_0 – зовнішнє постійне магнітне поле; M_s – намагніченість насичення.

Підставивши (3.1) в рівняння (2.7), і вирішуючи останнє, можна одержати рівняння Кіттеля [57]:

$$\omega_r^2 = \left(\frac{g\mu_B}{\hbar} \right)^2 [H_0 + H_K + (N_x - N_z)M_s][H_0 + H_K + (N_y - N_z)M_s], \quad (3.3)$$

де $\omega_r = 2\pi f_{res}$ і f_{res} – частотою резонансу, H_0 – зовнішнє магнітне поле, M_s – намагніченість насичення, g – фактор Ланде, μ_B – магнетон Бору, $\hbar$ – постійна Планка, $H_K = 2K_1/M_s$ – поле кристалографічної анізотропії з константою анізотропії K_1 .

Обчислені за допомогою (3.1) значення факторів, що розмагнічують, для досліджуваних плівок з товщинами 2-100 нм представлено на рисунку 3.1.

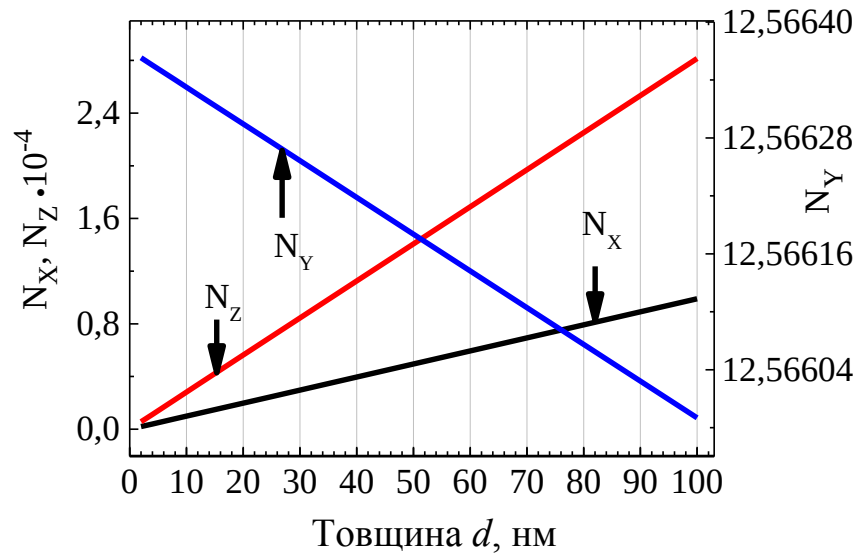


Рисунок 3.1 – Залежність значень факторів, що розмагнічують N_X , N_Y і N_Z від товщини наноплівки d

З рисунка 3.1 видно, що значення факторів, що розмагнічують, при товщинах плівок $d=2-100$ нм змінюються незначно і внесок у резонансну частоту складатиме всього 0,01%. Тому значення факторів, що розмагнічують, можна вважати константами [79]:

$$N_X=N_Z=0, N_Y=4\pi.$$

З урахуванням поля поверхневої анізотропії, формулу (3.3) можна переписати у вигляді:

$$\omega_r^2 = \left(\frac{g\mu_B}{\hbar} \right)^2 [H_0 + H_K] [H_0 + H_K + 4\pi M_{eff}], \quad (3.4)$$

де M_{eff} – ефективна намагніченість насичення, яку можна записати:

$$M_{eff} = M_s - \frac{2K_s}{M_s d}, \quad (3.5)$$

у якій d – товщина пластини і $2K_s/M_s d$ – поле поверхневої анізотропії; K_s – константа поверхневої анізотропії.

Неважко переконатися, що для наноплівки зменшення її товщини приводить до зміни факторів, що розмагнічують. Їхній внесок у резонансну частоту починає перевищувати 1% в сумарному полі магнітної анізотропії, коли товщина плівки стає менше 1 мкм (для значень довжини і ширини плівки в одиниці міліметрів). У цьому випадку значення факторів, що розмагнічують, необхідно враховувати (формула 3.3). Значення поля поверхневої анізотропії, навпаки: при товщинах 1 мкм і більше змінюється незначно, і його можна враховувати у вигляді константи. Однак при товщинах менш 1 мкм поле поверхневої анізотропії починає суттєво впливати на резонансну частоту зі зміною товщини, тому її урахування обов'язкове (формула 3.4).

Експериментальні дослідження ФМР у наноплівках проводилися в діапазоні частот 8-12 ГГц із використанням VNA-ESR-спектрометра, побудованого на основі векторного аналізатора кіл N5230A і оригінального НВЧ-модуля, який включає в себе прямокутний резонатор, що здатний змінювати резонансну частоту. Зразки розташовувались у такий спосіб, щоб постійне магнітне поле було орієнтовано уздовж площини зразка, а h -компонента НВЧ поля також лежала в цій площині (уздовж напівосі a зразка) перпендикулярно постійному полю, забезпечуючи тим самим виконання умови ФМР. Реєстрацію спектрів ФМР (рисунок 3.2) здійснювали в режимі

сканування постійного магнітного поля H_0 . Зміна H_0 приводить до зміни f_{res} , як показано на рисунку 3.2.

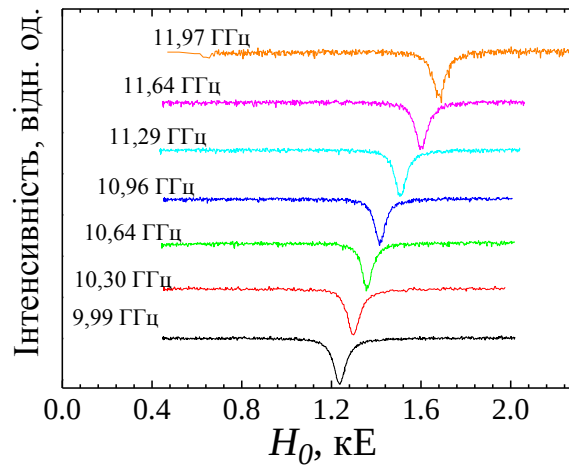


Рисунок 3.2 – Спектри феромагнітного резонансу плівки пермалою товщиною 25 нм

Експериментальні дані $f_r = f(H_r)$ для наноплівок з $d=2-100$ нм апроксимовані формулою (3.4) і наведені на рисунку 3.3.

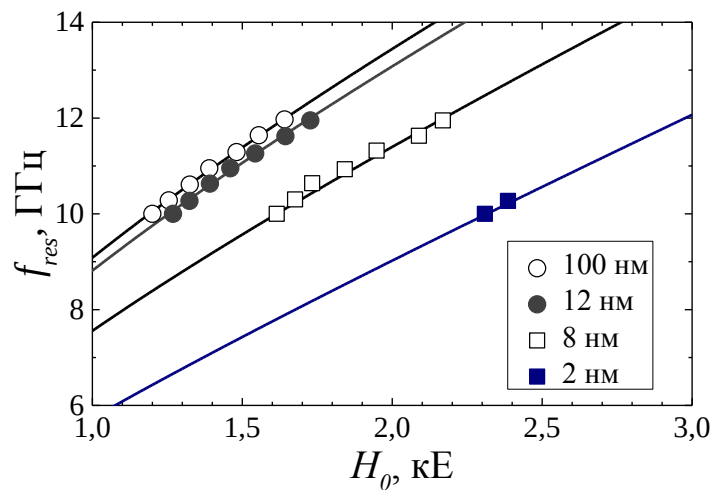


Рисунок 3.3 – Залежність резонансної частоти від зовнішнього поля H_0 для наноплівок пермалою (суцільні лінії – апроксимації формулою (3.4))

З рисунка 3.3 видно, що при однаковому полі H_0 зі зменшенням товщини наноплівки резонансна частота зменшується. Це значить, що зменшується ефективна намагніченість насичення M_{eff} плівки. Обчислені з (3.4) значення M_{eff} для наноплівок пермалою різної товщини наведено на рисунку 3.4.

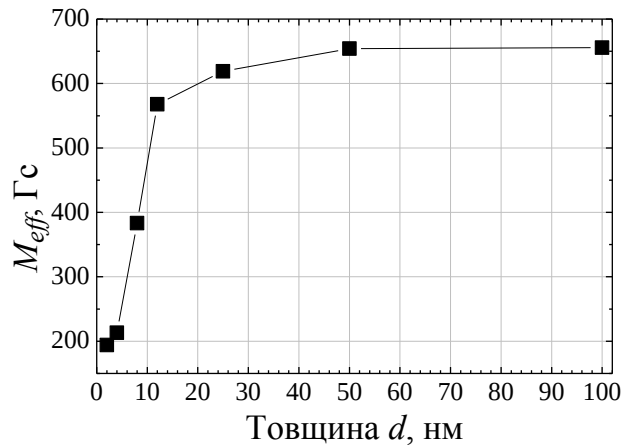


Рисунок 3.4 – Залежність ефективної намагніченості насичення від товщини наноплівки пермалою

Видно, що зі зменшенням товщини d наноплівки істотне падіння M_{eff} спостерігається при $d < (12-25)$ нм і триває до величини в кілька нанометрів.

З рисунків 3.1 і 3.4 видно, що зміна розмагнічуючого поля зі зміною d має лінійний вигляд, згідно з (3.2). Але $M_{eff}(d)$ в діапазоні $d=2-100$ нм має експоненційний вигляд. Це, скоріш за все, визвано дією поля поверхневої анізотропії.

Сценарій поведінки $M_{eff}(d)$ свідчить про те, що з погляду електродинаміки мікрохвильового діапазону плівки з пермалою при товщині $d \geq 25$ нм повинні розглядатися як об'ємні магнітні матеріали. Для наноплівок з пермалою з $d < 25$ нм внесок спінів електронів в атомах, які перебувають на поверхні, в ефективну намагніченість насичення структури і у резонансну частоту спектрів ФМР виявляється істотним.

Залежність, яка представлена на рисунку 3.4, добре узгоджується з результатами роботи [80], а також з результатами роботи [81], у якій залежність $M_{eff}(d)$ отримана магнітометричними вимірюваннями.

3.2 Особливості спектрів феромагнітного резонансу в суспензії магнітних наночастинок у багатоатомних спиртах

При дослідженні ФМР у наночастинках оцінюють внутрішні магнітні поля, які впливають на електромагнітні властивості наночастинок. Тут важливу роль відіграють магнітне поле поверхневої анізотропії, поле кристалографічної анізотропії, поле зовнішніх напруг магнітних наночастинок [30,82,83]. Важливу роль відіграє склад з якого зроблені наночастинок. Деякі матеріали мають здатність змінювати магнітний фазовий стан при низьких температурах. Таке явище спостерігається, наприклад, в манганітах [5].

Добре відомо, що між наночастинками діють поля диполь-дипольної і обмінної взаємодій [6,85,86], величини яких залежать від відстані між наночастинками. В експерименті часто вивчають магнітні властивості наночастинок, які перебувають на такій відстані одна від одної, що полями диполь-дипольної і обмінної взаємодій можна знехтувати [85]. Це дозволяє вивчати поля магнітної анізотропії наночастинок. Разом з тим, вивчення впливу диполь-дипольної і обмінної взаємодій між наночастинками на їхні електромагнітні властивості представляє великий інтерес із фундаментальної точки зору [6]. Із прикладної точки зору вплив цих двох взаємодій відіграє важливу роль при побудові мікрохвильових елементів з магнітним управлінням і в розробці методики адресної доставки медпрепаратів по організму [87].

Визначити диполь-дипольну взаємодію можна із ширини лінії ФМР і її резонансного поля (або частоти). Форму ліній ФМР у взаємодіючих між собою наночастинках, отриманої з експерименту можна описати виразом [7]:

$$\chi''(H_0) = \frac{1}{\pi} \frac{H_{res} \Delta H_{1/2} \left[(H_{res}^2 + \Delta H_{1/2}^2) H_0^2 + H_{res}^4 \right]}{\left[(H_0 - \Delta H_{res})^2 H_{res}^2 + \Delta H_{1/2}^2 H^2 \right] \left[(H_0 + \Delta H_{res})^2 H_{res}^2 + \Delta H_{1/2}^2 H_0^2 \right]} \quad (3.6)$$

де H_0 – прикладене зовнішнє магнітне поле; H_{res} – резонансне значення магнітного поля, $\Delta H_{1/2}$ – ширина на напіввисоті резонансного піка. Значення H_{res} можна визначити як:

$$H_{res} = H_0 + H_{dip} + H_a + H_{ex}, \quad (3.7)$$

де H_a – сумарне поле анізотропії, H_{dip} – поле диполь-дипольної взаємодії між наночастинками, H_{ex} – поле обмінної взаємодії, що виникає між наночастинками.

Форма досліджених в роботі наночастинок допускається сферичною [73]. Із цієї причини анізотропія, пов'язана з формою наночастинки, відсутня [88]. Також варто відзначити, що в дослідженнях наночастинок перебувають у суспензії етиленгліколя, і як наслідок, розташовані хаотично в ньому. У такому випадку напрямки осей легкого намагнічування кожної наночастинки в просторі орієнтований випадковим чином. Анізотропія, пов'язана із кристалічною решіткою наночастинок у всьому зразку, передбачається незначної величини. Таким чином, поле анізотропії H_a у зразках пов'язане лише з наявністю поверхневої і об'ємної анізотропії, і для досліджених наночастинок має наступний вигляд [89]:

$$H_a = \frac{k_{eff}}{M}, \quad (3.8)$$

де M – намагніченість, k_{eff} – постійна анізотропії.

Постійна анізотропії k_{eff} визначається константами об'ємної анізотропії K_V і поверхневої анізотропії K_S у такий спосіб:

$$k_{eff} = \frac{6K_S}{d} + K_V, \quad (3.9)$$

де d – середній діаметр наночастинок.

Для знаходження середнього діаметру наночастинок скористаємося діаграмами розподілу, які представлені на рисунку 3.5.

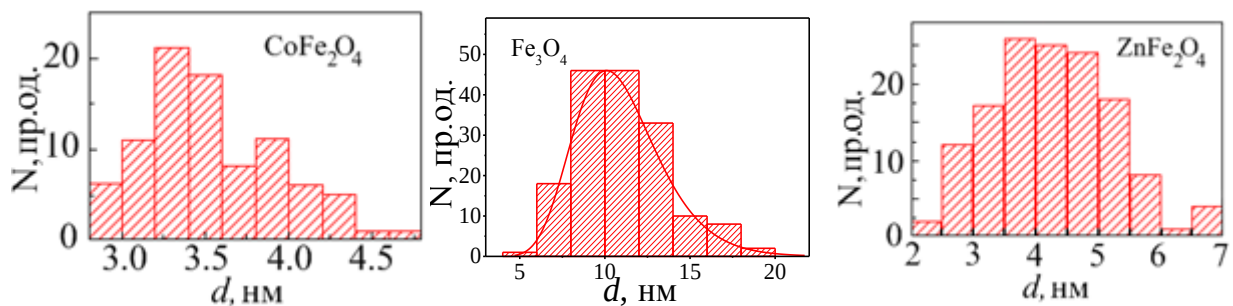


Рисунок 3.5 – Розподіл за діаметром d наночастинок CoFe_2O_4 , Fe_3O_4 і ZnFe_2O_4

Як відомо [86,88], диполь-дипольну взаємодію між наночастинками можна описати шляхом введення її у вираз (3.7). Це поле можна представити як $H_{dip} = -\partial E_{dip} / \partial M$, причому енергію дипольної взаємодії можна представити у вигляді:

$$E_{dip} \approx \sum_{i=1, j=1, i \neq j}^N \frac{\mu_i \mu_j}{r_{i,j}^3}, \quad (3.10)$$

де μ – магнітний момент наночастинки, r – відстань між наночастинками, N – число магнітних наночастинок в об'ємі зразка.

Вираз (3.10) отриманий в припущенні, що магнітні моменти наночастинок орієнтовані уздовж прикладеного зовнішнього магнітного поля H_0 . Відзначимо, що величина поля диполь-дипольної взаємодії між наночастинками залежить від відстані між ними.

З рівняння (3.10) випливає, що при більших значеннях r між наночастинками поля диполь-дипольної і обмінної взаємодій зменшуються настільки, що поле H_{res} у виразі (3.7) визначається лише полем анізотропії H_a і зовнішнім полем H_0 [6].

В експерименті відстань між наночастинками змінювалась шляхом уведення їх до суспензії з моно-, три, поліетиленгліколем – з багатоатомними спиртами із різною довжиною молекули. Важливо, що даний клас спиртів є комплексоутворювачем, його атоми водню гідроксильної групи здатні зв'язувати атоми кисню в окислах металу, з якого виготовлені наночастинки. Припущення полягає в тому, що відстань між наночастинками дорівнює довжині молекули багатоатомного спирту – етиленгліколя.

В експерименті були використані магнітні наночастинки наступного складу. Наночастинки CoFe_2O_4 і ZnFe_2O_4 синтезовані осадження з діетиленгліколя. Наночастинки Fe_3O_4 отримані методом кріохімічного синтезу. Підготовлені з них суспензії з етиленгліколями поміщені в герметичні капсули із фторопласта, і проведена сонация в ультразвуковій ванні. Далі кожна капсула була розміщена в прямокутному резонаторі сантиметрового діапазону довжин хвиль. Резонатор включений у традиційну схему вимірювання спектрів ФМР із реперним зразкомДФПГ 1. Частота, яка

обрана для дослідження спектрів ФМР для CoFe_2O_4 $f=10.30$ ГГц, для Fe_3O_4 $f=10.00$ ГГц, для ZnFe_2O_4 $f=9.95$ ГГц. Як приклад, на рисунку 3.6 наведені експериментальні спектри ФМР наночастинок у суспензії з етиленгліколями. Їх апроксимація проведена за виразом (3.6).

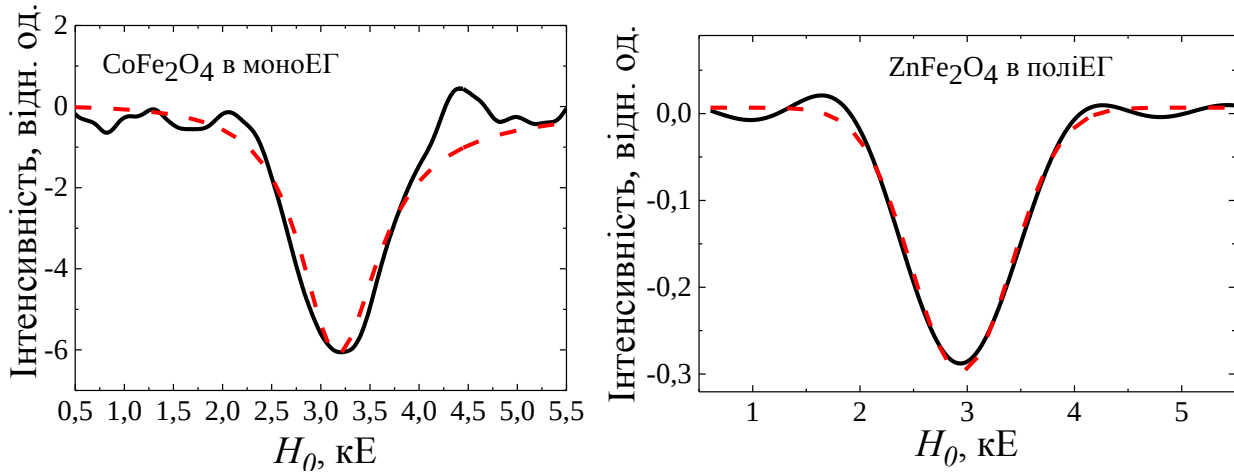
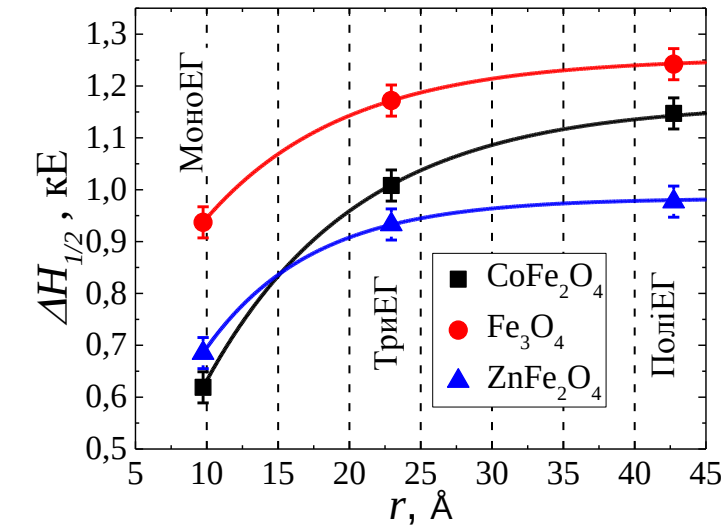
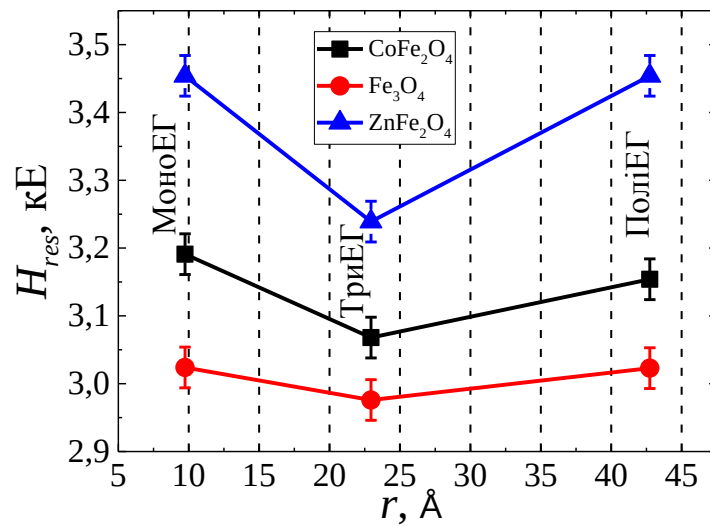


Рисунок 3.6 – Спектр феромагнітного резонансу в суспензії наночастинок CoFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 з моноетиленгліколем (моноЕГ) та поліетиленгліколем (поліЕГ): суцільна лінія – експеримент, пунктирна лінія – апроксимація

Значення резонансних полів H_{res} і ширин ліній $\Delta H_{1/2}$ наночастинок в етиленгліколях наведено на рисунку 3.7. З апроксимації графіків на рисунку 3.6 випливає, що $\Delta H_{1/2}$ практично не змінюється за умови $r > 45$ Å. Можна вважати, що за умови $r > 30$ Å поле H_{res} буде зростати пропорційною $1/r^3$ (рисунок 3.7б).



(a)



(б)

Рисунок 3.7 – Залежність ширини лінії $\Delta H_{1/2}$ на напіввисоті (a) і резонансного магнітного поля H_{res} (б) від відстані між наночастинками в етиленгліколях (ЕГ)

З експериментально отриманих значень H_{res} і $\Delta H_{1/2}$, наведених на рисунку 3.7 можна знайти поле анізотропії, яке визначається виразом (3.8).

Використовуючи модель Стонера–Вольфарта [89,90], знайдена величина H_a зі співвідношення $H_a = 3.5H_C$, де H_C – коерцитивна сила.

Намагніченість і коерцитивну силу легко одержати з петель перемагнічування наночастинок, представлених на рисунок 3.8. Щільність речовини наночастинок береться рівною щільності макроскопічного матеріалу.

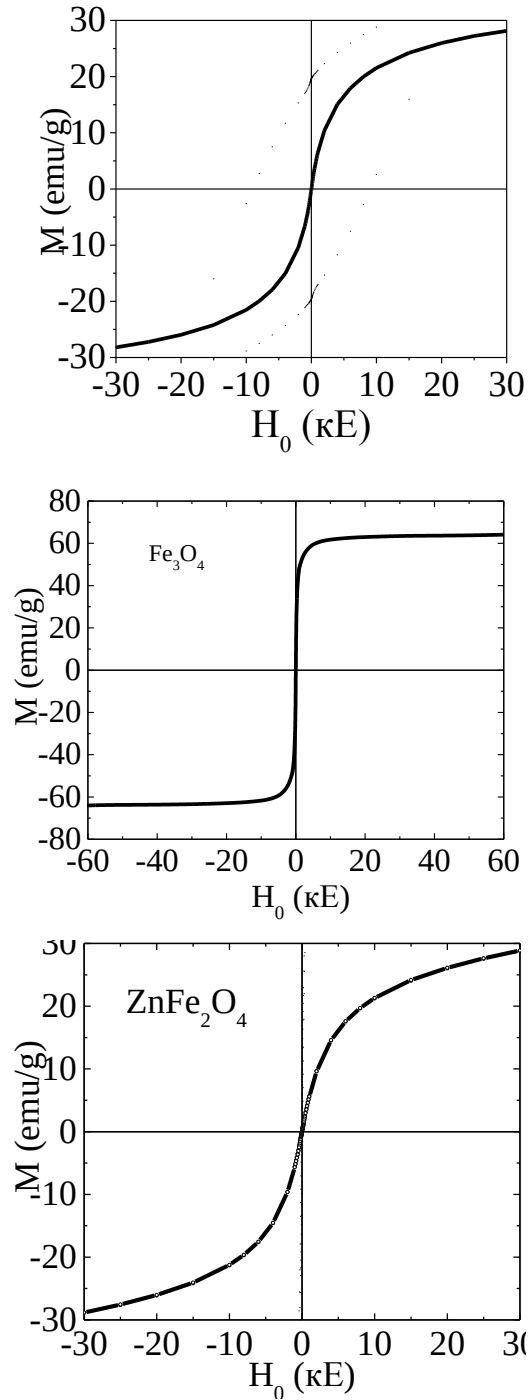


Рисунок 3.8 – Петлі перемагнічування наночастинок CoFe_2O_4 , Fe_3O_4 і ZnFe_2O_4

Визначивши намагніченість $M(H)$ з рисунка 3.8, можна знайти коефіцієнт k_{eff} згідно з виразом (3.8). Отримані результати для різних магнітних наночастинок представлено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 - Експериментально знайдені параметри для досліджених магнітних наночастинок

Зразок	M , emu/cm^3	H_a , Е	H_c , Е	k_{eff} , ерг/см^3
CoFe_2O_4	300	80.5	23	2414
Fe_3O_4	68	31.5	9	2143
ZnFe_2O_4	70	80.5	23	5411

З рисунка 3.7а видно, що збільшення довжини молекули етиленгліколя приводить до збільшення величини $\Delta H_{1/2}$. При цьому залежність має незвичайний вигляд. Із загального уявлення фізики твердого тіла випливає, що зі збільшенням відстані між наночастинками (збільшенням довжини молекули етиленгліколя) диполь-дипольна взаємодія повинна зменшуватися, тобто ширина резонансної лінії повинна звужуватися. Однак у нашому експерименті спостерігається розширення лінії ФМР при збільшенні r . Даний ефект можна пояснити збільшенням ролі поверхневої анізотропії в силу того, що диполь-дипольне розширення лінії ФМР стає малим. Цим розширенням можна знехтувати, і ширина лінії ФМР визначається тільки полем поверхневої анізотропії магнітних наночастинок.

Характер зміни резонансного поля H_{res} зі збільшенням r (рисунок 3.7б) має також незвичайний вид. Видно, що функція $H_{res}(r)$ носить нелінійний характер, що можна пояснити лише наявністю поля обмінної взаємодії і поля диполь-дипольної взаємодії. Можна зазначити, що поле обмінної взаємодії досить суттєве на відстанях $r < 5$ нм, тому на спектрі ФМР може відігравати

істотну роль [90]. За величиною поле обмінної взаємодії при таких r порівняно з полем поверхневої анізотропії і полем диполь-дипольної взаємодії значне.

Варто звернути увагу на те, що сьогодні практично неможливо одержати повну інформацію про фізику процесів таких неупорядкованих наноманетиків як наночастинки.

Результати досліджень ФМР у наночастинках з багатоатомними спиртами доповнюються дослідженнями ФМР у наночастинках з різними лігандами [35]. Зміна спектрів ФМР у цьому випадку також пов'язана зі зміною диполь-дипольної взаємодії як функції від відстані між наночастинками при їхньому зв'язку з лігандом. Однак можливий сценарій, коли спектр ФМР не змінюється. Це пов'язане з тим, що залежно від обраного ліганда наночастинка з ним може не взаємодіяти і не утворювати комплекс, якщо поверхневий електричний заряд наночастинки має однаковий знак із зарядом ліганда.

Раніше було показано [91], що зменшення інтенсивності поглинання без зміни довжини хвилі на частоті максимуму спектра може бути пов'язане з наявністю електростатичних взаємодій ліганда з наночастинками. У досліджуваних зразках заряджені ліганди можуть взаємодіяти з поверхневим зарядом наночастинок Fe_3O_4 , який змінюється залежно від методики диспергування, pH середовища і наявності стабілізатора [92].

Окрім ФМР досліджень підтвердити взаємодію ліганда з наночастинкою можливо методом спектрофотометрії (СФ). По зміні у спектрах поглинання лігандів можна зробити висновки не тільки про наявність взаємодії, але й припустити механізми утворення комплексу наночастинки з лігандом.

Для дослідження взаємодії наночастинок із лігандом обрані наночастинки Fe_3O_4 , які синтезовані кріохімічним методом [72,93]. Розмір

наночастинок становить 11 нм. Для одержання негативного поверхневого заряду наночастинок використовувався електростатичний стабілізатор цитрат натрію (Nacyt). Структурні формули Nacyt, а також досліджених лігандів еозина (Eos) і профлавіна (Pf) наведено на рисунку 3.9.

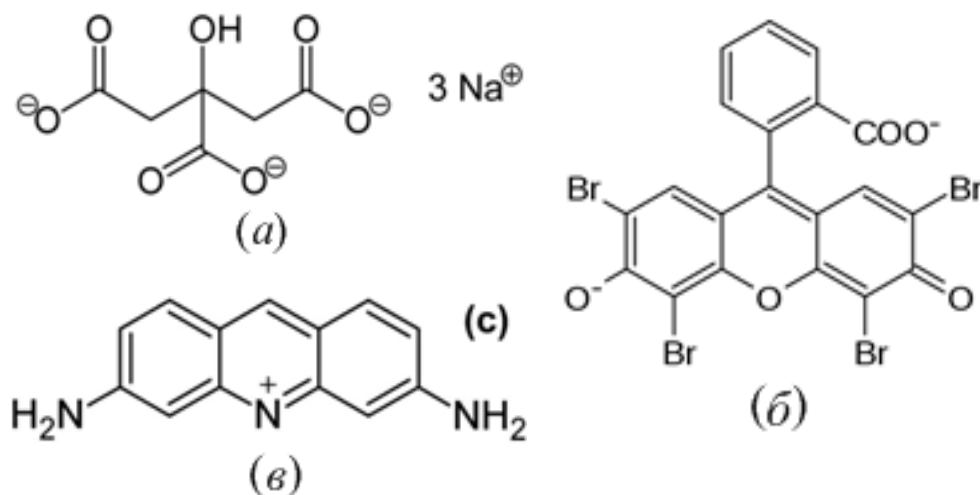


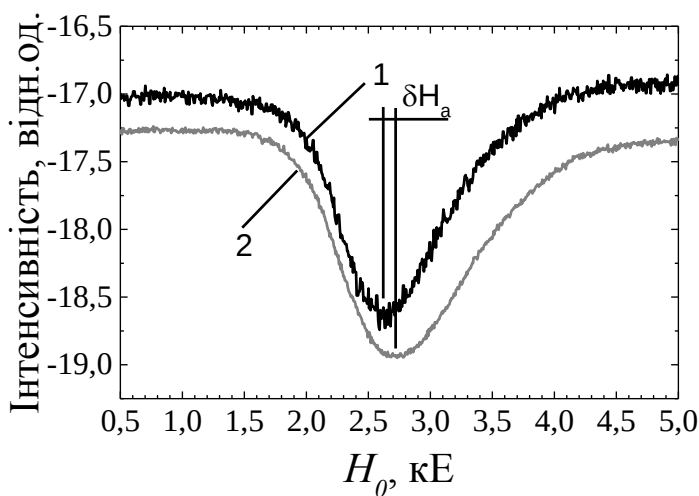
Рисунок 3.9 – Структурні формули цитрату натрію Nacyt (a), еозина Eos (б) і профлавіна Pf (в).

Дослідження були проведені методами СФ у видимій області і ФМР. Спектри поглинання ліганда з наночастиною були зареєстровані на спектрофотометрі "Specord M40". Дослідження були проведені у сантиметровому діапазоні довжин хвиль, як і при дослідженні наночастинок із багатоатомними спиртами [30]. Техніку одержання спектрів ФМР і СФ детально описано в [41,94].

Суспензії наночастинок Fe_3O_4 з концентрацією 0,1 мг/моль готували диспергуванням у дистильованій воді або у водяному розчині Nacyt в ультразвуковому диспергаторі. Далі до суспензій додавали розчини лігандів. Для одержання спектрів ФМР суспензії висушувалися на пластинах НВЧ-слюди і по черзі розміщувалися у НВЧ-резонаторі.

Дані СФ свідчать про те, що в суспензії, отриманій на основі дистильованої води, поверхневий заряд Fe_3O_4 позитивний, що приводить до виникнення електростатичних взаємодій з негативно зарядженим лігандом Eos і викликає зменшення інтенсивності його спектра поглинання.

У спектрах ФМР у суспензіях наночастинок Fe_3O_4 у присутності Eos на основі дистильованої води відбувається зсув лінії ФМР на величину $\delta H_a = 89$ Е в область більших полів (Рисунок 3.10а), у той час як у зразку з додаванням Pf змін у спектрі не відбувається. У суспензіях Fe_3O_4 , приготовлених на основі водних розчинів NaCyt, спектральні зміни відбуваються тільки при додаванні Pf (рисунок 3.10б). Таким чином, отримані результати корелюють із даними СФ і свідчать про утворення комплексу в системах Fe_3O_4 -Eos і Fe_3O_4 -NaCyt-Pf.



(a)

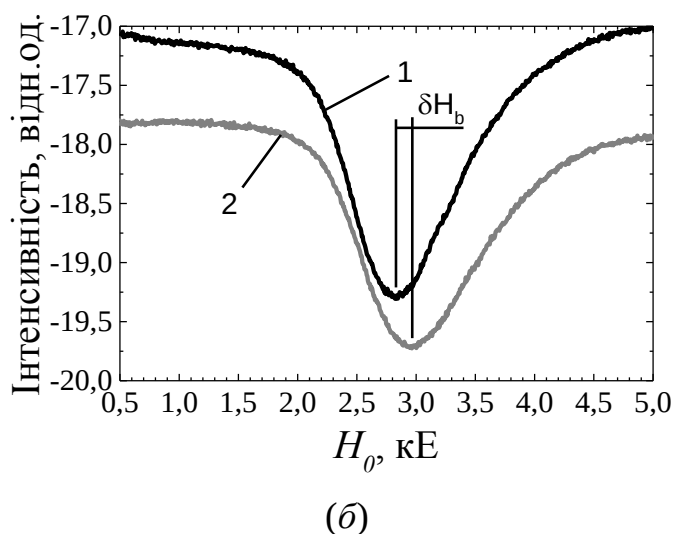


Рисунок 3.10 – Спектри ФМР наночастинок Fe_3O_4 , в: (а) дистильованій воді (1), водному розчині Eos (2); (б) водному розчині Nacyt (1) водному розчині Nacyt-Pf (2).

Зсув піка лінії у спектрі ФМР, що спостерігається, (рисунок 3.10) свідчить про зменшення диполь-дипольної взаємодії між наночастинками. Це обумовлене тим, що електростатично пов'язані з магнетитом ліганди утворюють додаткову оболонку, що перешкоджає зближенню і агрегації наночастинок.

Важливим результатом тут є величини зсуву піка лінії ФМР на величини $\delta H_a = 89 \text{ E}$ і $\delta H_b = 131 \text{ E}$. З очевидних міркувань довжина зв'язку NaCyt-Pf має більшу довжину, ніж молекула Eos. Відповідно, у зразку з NaCyt-Pf величина диполь-дипольної взаємодії менша, ніж у зразку з Eos. Тому зсув піка лінії ФМР $\delta H_b > \delta H_a$.

Таким чином, дослідження методами СФ і ФМР взаємодії наночастинок Fe_3O_4 з лігандами різного заряду показало, що утворення комплексу відбувається за електростатичним принципом. Негативно заряджений ліганд Eos зв'язується з магнетитом без попередньої модифікації поверхні наночастинок. Додавання в систему цитрату натрію приводить до

зміни знаку заряду на поверхні наночастинки, що дає їй можливість зв'язатися з позитивно зарядженим лігандом Pf . Змінюючи заряд наночастинки, можна селективно зв'язувати з нею ліганди різного знаку заряду, тим самим змінювати поле диполь-дипольної взаємодії і змінювати резонансну частоту ФМР.

3.3 Аналіз температурних залежностей феромагнітного резонансу в наноманетиках різної геометричної конфігурації

3.3.1 Зміна феромагнітного резонансу в масиві Co_xNi_{1-x} нанодротів за температур $T=300\text{ K}$ і $T=4,2\text{ K}$

Вивчення магніторезонансних властивостей нанодротів при низьких температурах дає розуміння про фундаментальні процеси магнітної взаємодії в таких наноманетиках.

Як досліджуваний матеріал були використані зразки масивів нанодротів з Co_xNi_{1-x} . Вони були приготовлені методом електроосадження всередині мембран з нанопористого анодованого оксиду алюмінію. Управління прикладеним потенціалом у процесі електроосадження дозволило контролювати процентний вміст кобальту (Co) в матеріалі. Детально процес виготовлення нанодротів розібраний в 23. Вигляд виготовленої структури масиву нанодротів наведено на рисунку 3.11.

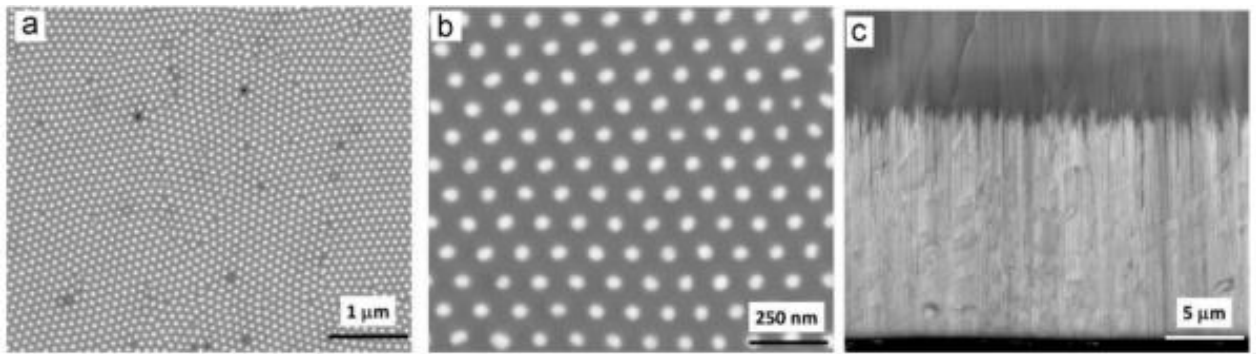


Рисунок 3.11 – Зображення SEM досліджуваного масиву нанодротів з $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$: (a) і (b) вигляд зверху, (c) вигляд у розрізі

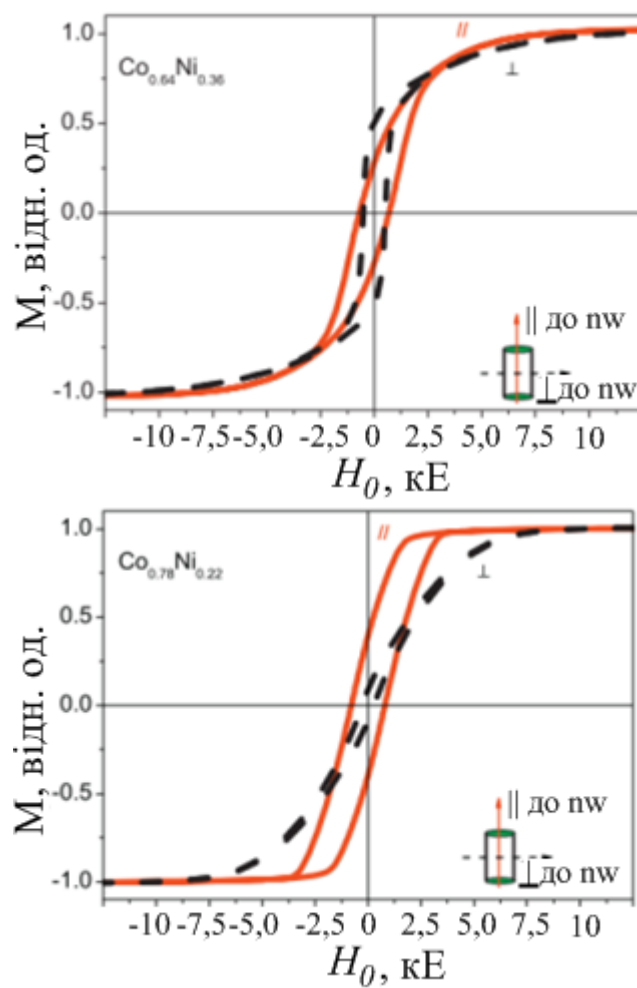
Порівняльний аналіз спектрів ФМР у нанодротах був проведений по двом температурам $T=300\text{ K}$ і $T=4,2\text{ K}$. Це дозволило зрозуміти вплив двох підрешіток Co і Ni на магнітні властивості нанодротів, а саме кристалографічної анізотропії Co і магнітопружної анізотропії Ni . Нижче у таблиці 3.2 наведені параметри досліджуваних зразків.

Таблиця 3.2 – Концентрація кобальту x і геометричні параметри зразків (діаметр нанодротів d і довжина нанодротів L).

$x, \%$	$d, \text{ нм}$	$L, \text{ мкм}$
90	44	12
78	50	21
64	51	14
56	41	15

Петлі гістерезису намагніченості $M(H_0)$ були зареєстровані для всіх зразків при кімнатній температурі в паралельній ($\parallel$) і перпендикулярній ($\perp$) орієнтаціях прикладеного до нанодротів магнітного поля H_0 . Як показано на рисунку 3.12, вигляд петель гістерезису намагніченості сильно залежить від процентного вмісту кобальту в зразках. Коерцитивна сила, отримана при полі

H_0 , прикладеному паралельно до вісей нанодротів, завжди більше, ніж коли поле H_0 , прикладено перпендикулярно, незалежно від величини x , що вказує на перевагу анізотропії форми. Крім того, коерцитивна сила і залишкова намагніченість, обміряні подовжньо нанодротам, збільшуються з x внаслідок зміцнення решітки Co. Це спостереження свідчить про збільшення магнітної анізотропії нанодротів.



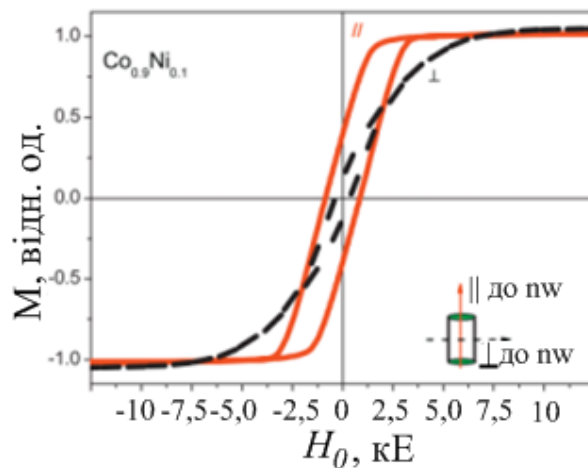


Рисунок 3.12 – Магнітні петлі гістерезису масивів $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ нанодротів для магнітного поля H_0 , прикладеного паралельно до поздовжньої осі нанодротів ($\parallel$ - суцільна лінія), і перпендикулярно ($\perp$ - пунктирна лінія) 23

Для кращого розуміння відносного внеску полів кристалографічної анізотропії, магнітопружної анізотропії та анізотропії форми в сумарне поле магнітної анізотропії масиву $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ нанодротів було проведено дослідження ФМР при двох температурах: $T=4,2$ К і $T=300$ К. На рисунку 3.13 наведені лінії поглинання, які отримані в експерименті [23,38] для зразків $\text{Co}_{0,64}\text{Ni}_{0,36}$ і $\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$ при кімнатній температурі.

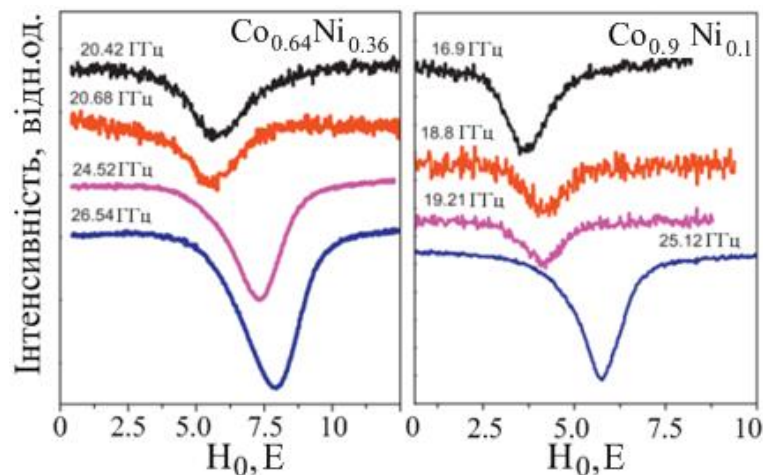


Рисунок 3.13 – Спектр поглинання в нанодротах $\text{Co}_{0,64}\text{Ni}_{0,36}$ (а) і $\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$ (б) при $T=300$ К

На рисунку 3.13 можна помітити, що збільшення x приводить до зниження резонансного значення поля H_0 . Крім того, відношення «сигнал-шум» збільшується зі збільшенням частоти. З аналізу графіка можна отримати сумарне поле анізотропії H_a і $\gamma/2\pi=3.07 \cdot 10^6$ Гц/Е для досліджених зразків [90,95]. Отримані значення сумарного поля магнітної анізотропії H_a , поля поверхневої анізотропії нанодротів H_S , поля магнітопружної анізотропії H_{me} та поля магнітної кристалографічної анізотропії H_K представлено в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Експериментальні і розрахункові значення магнітних полів анізотропії в масиві $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ нанодротів з різною концентрацією кобальту x .

x , %	M_S , emu/cm^3	H_S , Е	H_a , Е ($T=300$ К)	H_a , Е ($T=4,2$ К)	H_K , Е	H_{me} , Е ($T=4,2$ К)
90	1329	-5152	-2262	-1005	-2890	-1256
64	1101	-3393	-754	1256	-2639	-2010

З магнітних петель гістерезису, отриманих при кімнатній температурі (рисунок 3.12), видно, що сумарне поле магнітної анізотропії має виражене поле анізотропії форми H_{sh} . Крім того, при кімнатних температурах можна знехтувати полем магнітопружної анізотропії H_{me} .

На рисунку 3.14 показані залежності резонансної частоти піків ФМР від зовнішнього магнітного поля H_0 , що отримані за кімнатних і низьких температур для зразків $\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$ і $\text{Co}_{0,64}\text{Ni}_{0,36}$. З рисунку можна бачити аномальний зсув залежності резонансної частоти від зовнішнього магнітного при $\text{Co}_{0,64}\text{Ni}_{0,36}$. Аналіз такого зсуву пов'язаний в наступному.

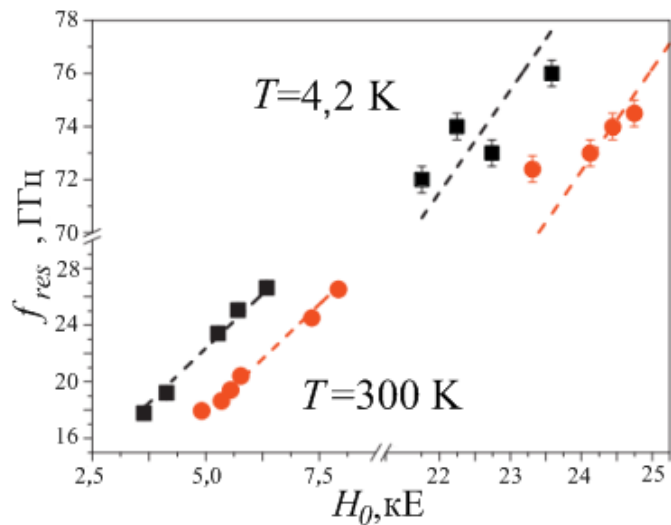


Рисунок 3.14 – Залежність резонансної частоти від зовнішнього магнітного поля в масиві нанодротів з $\text{Co}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$ (■) та $\text{Co}_{0,64}\text{Ni}_{0,36}$ (●) при $T=300$ K і $T=4,2$ K

Припускаючи, що H_{sh} не залежить від температури, знайдено H_a за умови, що поле H_0 орієнтоване вздовж короткої вісі нанодротів ($H_a \perp nw$), (таблиця 3.3). Величина поля анізотропії H_a , в основному, обумовлена дією поля кристалографічної анізотропії кобальту [96] і поля магнітопружної анізотропії Ni [97,98] і, таким чином, можна вважати, що за умови $H_0 \perp nw$ і температурою 4,2 K воно приблизно дорівнює сумі полів H_K кобальту і магнітопружної анізотропії H_{me} нікелю. Крім того, поле H_K змінюється з температурою незначно. Таким чином, беручи до уваги результати вимірювань спектрів ФМР при кімнатній і низкій температурах, можна оцінити поле H_{me} нікелю в нанодротах.

Як і слід було сподіватися, збільшення поля H_{me} відбувається зі збільшенням концентрації нікелю. Така дія магнітопружної анізотропії, що виникає при низкій температурі, відбувається внаслідок магнітопружного зв'язку між магнітострікційною і механічною напругою, викликаною більшою невідповідністю між коефіцієнтами теплового розширення мембрани масиву і нікелем [99-101]. Нещодавні дослідження в [18]

показують температурну залежність ефективного магнітного поля в масиві нанодротів з нікелю.

Таким чином, сумарне поле магнітної анізотропії масиву структурованого наноманетику включає у себе кілька компонентів: поле кристалографічної анізотропії, поле магнітопружної анізотропії, та поле анізотропії форми [102].

У масиві нанодротів $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ порівняльний аналіз спектрів ФМР при кімнатній і низькій температурах дозволив оцінити величини значимих магнітних анізотропій в нанодротах. Зміна в спектрах ФМР у нанодротах $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ є наслідком зміни сумарного поля магнітної анізотропії, яке за кімнатною і низькою температурами змінюється, в цілому, внаслідок суперпозиції полів кристалографічної анізотропії кобальту і магнітопружної анізотропії нікелю.

3.3.2 Особливості феромагнітного резонансу в масиві $\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$ нанодротів при $T=300\text{ K}$ і $T=4,2\text{ K}$

У попередньому пункті розглянута зміна спектрів ФМР у масиві $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ нанодротів зі зміною температури, де величина поля кристалографічної анізотропії більш значна у порівнянні із внутрішніми магнітними полями, що виникають у результаті температурних деформацій матеріалу. У даному пункті розглянуті нанодроти з підкладкою із алюмінію. Наявність підкладки в масиві нанодротів дозволяє досліджувати поля зовнішніх напруг і магнітопружної анізотропії, які у значній мірі впливають на спектри ФМР зі зміною температури [103]. Нанодроти з пермалою дозволяють щонайкраще досліджувати ці поля, тому що у даному матеріалі можна знехтувати незначним впливом поля кристалографічної анізотропії [42,104]. Експериментальні дослідження ФМР масиву нанодротів з $\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$

були проведені в діапазонах частот $f=8-12$ ГГц і $f=30-40$ ГГц при $T=300$ К, а також на частотах $f=70-80$ ГГц при $T=4,2$ К. В експерименті використовувалися НВЧ-модулі на відповідні робочі діапазони.

Зразок являв собою масив $\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$ (пермалой) нанодротів з гексагональною симетричною впорядкованою структурою. Така структура виготовлена способом електроосадження в нанопорах оксиду алюмінію на попередньо анодованій алюмінієм підкладці (рисунок 3.15). Відстань між центрами нанодротів становить $D = 105$ нм, діаметр $d=40$ нм.



Рисунок 3.15 – Графічне зображення масиву нанодротів у розрізі

Зразок був розташований у НВЧ-резонаторі таким чином, щоб було можливим провести вимірювання у двох орієнтаціях: нанодроти спрямовані уздовж зовнішнього магнітного поля H_0 , потім перпендикулярно H_0 . Експеримент проходив на фіксованих частотах де змінювалось лише зовнішнє поле H_0 (рисунок 3.16).

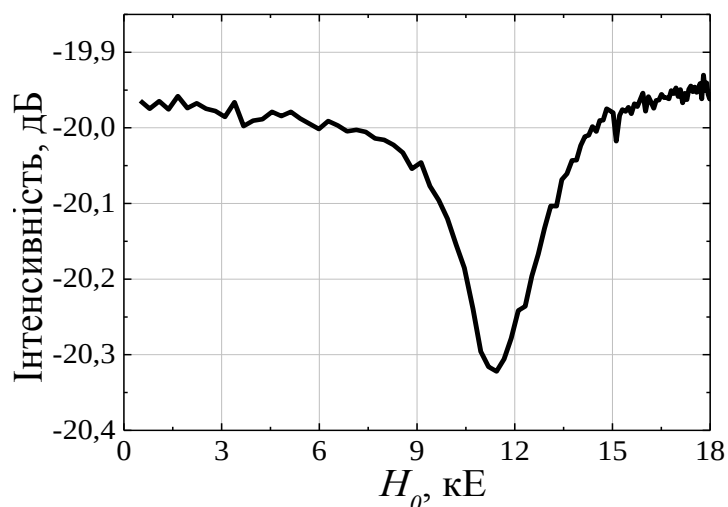


Рисунок 3.16 – Спектр феромагнітного резонансу в $\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$ нанодротах на частоті $f=36,0$ ГГц

У діапазоні частот $f=7-12$ ГГц точки піків ФМР розташовувалися поблизу розрахункової лінії ЕПР. Швидше за все, це свідчить про те, що намагніченість зразка при полях менш 6 кЕ була в ненасиченому стані, і одержати лінійну залежність резонансної частоти від магнітного поля не вдалося. Тому результати дослідження ФМР у діапазоні $f=7-12$ ГГц у роботі не представлені. Однак у магнітних полях більше 6 кЕ (відповідає розрахованому резонансу у діапазоні частот $f=30-40$ ГГц) намагніченість переходить у стан насичення. У цьому випадку спостерігалася лінійна залежність резонансної частоти f_{res} від магнітного поля H_0 . Експериментальні точки ФМР для орієнтацій H_0 перпендикулярно і паралельно нанодротам представлено на рисунку 3.17.

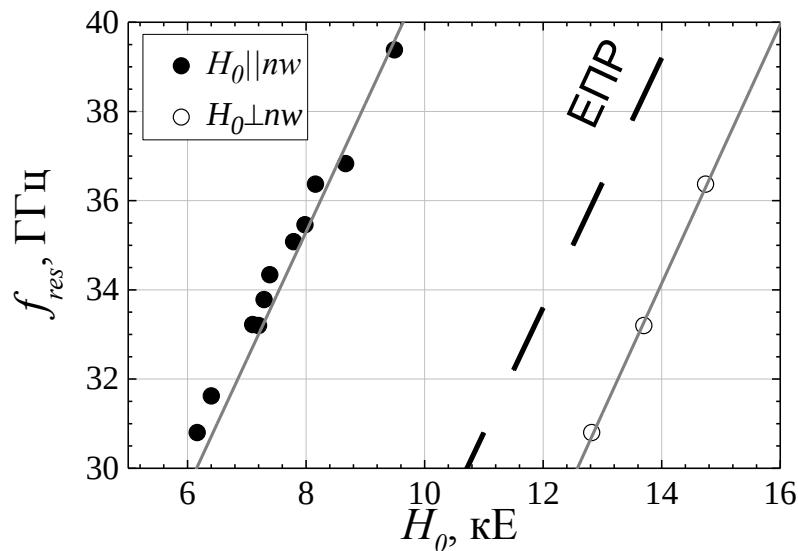


Рисунок 3.17 – Залежність резонансної частоти f_{res} від магнітного поля H_0 : $\vec{H}_0$ спрямовано уздовж $\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$ вісі нанодротів (nw) (●) і $\vec{H}_0$ спрямовано перпендикулярно до вісі нанодротів (○)

На рисунку 3.17 експериментальні точки значень піків ліній ФМР добре апроксимуються функцією (2.27). З експерименту знайдено сумарне поле магнітної анізотропії для даної структури $H_a=3974$ Е. Сума магнітних полів дипольної взаємодії і розмагнічуючого поля $H_{dip}+H_{dem}$ склала 3068 Е, а сума магнітних полів зовнішніх напружень і поверхневої анізотропії склала 906 Е. З кута нахилу апроксимаційної лінії (рисунок 3.17) визначено гіромагнітне відношення для дослідженого масиву нанодротів, яке склало $\gamma/2\pi \approx 2,87 \cdot 10^6$ Гц/Е. Можна помітити, що отримане значення γ менше ніж у макроскопічного зразка $\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$, що найбільш імовірно, пояснюється нанорозмірами структури [6,97].

Аналіз залежності спектрів ФМР, а саме резонансного значення поля $H_0=H_{res}$ від кута між полем $\vec{H}_0$ і віссю нанодротів, який проведено на фіксованій частоті $f=36,37$ ГГц (рисунок 3.18).

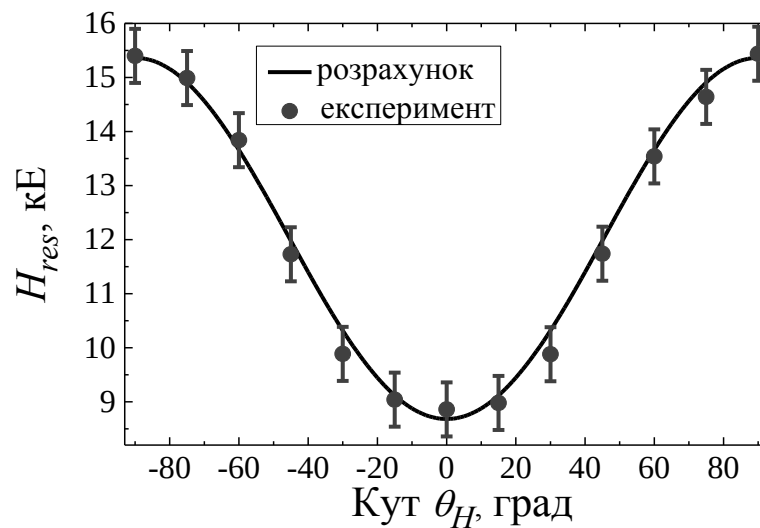


Рисунок 3.18 – Залежність резонансного поля H_{res} від кута між полем H_0 і віссю $\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$ нанодротів

Рисунок 3.18 показує, яким чином змінюється резонансне поле ФМР при повороті $\vec{H}_0$ на кут $\theta_H = 0.. \pm 90^\circ$ щодо найдовшої осі нанодротів. Видно добре узгодження експериментальних даних з даними, отриманими за виразом (2.27). Точки $\theta_H = 0^\circ$ і $\theta_H = \pm 90^\circ$ відповідають випадку, коли H_0 паралельно нанодротам і H_0 перпендикулярно їм відповідно (рисунок 3.18).

Поле сумарної магнітної анізотропії H_a у виразі (2.27) для дослідженого масиву нанодротів визначене в такий спосіб [97]:

$$H_a = H_{dem} + H_{dip} + H_s + H_e. \quad (3.11)$$

Суму розмагнічуючого поля H_{dem} і поля дипольної взаємодії H_{dip} можна записати таким чином [96,102,105]:

$$H_{dem} + H_{dip} = 2\pi M_s (1 - 3P), \quad (3.12)$$

де M_s – намагніченість насичення, P – фактор заповнення.

При вивченні магнітних структур, що містять матеріали з різними коефіцієнтами розширення, слід особливо звернути увагу на поле зовнішніх напружень. Це поле може давати значний вклад у значення сумарного поля магнітної анізотропії. Враховуючи особливості дослідженої структури, поле зовнішніх напружень включено у вираз (3.11), і визначене в такий спосіб:

$$H_e = \frac{2K_e}{M_s} \quad (3.13)$$

Константа анізотропії зовнішніх напружень K_e сильно залежить від температури. Як показано в [6], залежність K_e від температури визначається виразом:

$$K_e(T) = K_{e0} \left[1 - n(2n+1) \frac{Ms_0 - Ms(T)}{Ms_0} \right] \quad (3.14)$$

де n – порядок константи анізотропії (для пермалою $n=2$), Ms_0 – намагніченість насичення при 0 K. K_{e0} – константа анізотропії при 0 K, яка визначається виразом [6,18]:

$$K_{e0} = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma, \quad (3.15)$$

де λ_s – константа магнітострикції $\lambda_s = -35 \cdot 10^{-6}$; а напруження σ визначається як добуток модуля Юнга E_y і температурної деформації ε , яку можна знайти з різниці коефіцієнтів розширення матеріалів при різниці кімнатної (300 K) и гелієвої (4,2 K) температур:

$$\varepsilon = 295.8 \cdot (\alpha_{FeNi} - \alpha_{DM}), \quad (3.16)$$

де α_{FeNi} і α_{DM} – температурні коефіцієнти розширення матеріалів $Fe_{0,2}Ni_{0,8}$ нанодротів і мембрани з Al_2O_3 відповідно.

Як видно з (3.14), намагніченість насичення також залежить від температури. Як показано в роботі [101], залежність M_s від температури T можна виразити в такий спосіб:

$$M_s(T) = M_{s_0} \left[1 - s \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} - (1-s) \left(\frac{T}{T_c} \right)^p \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (3.17)$$

У виразі (3.17) для пермалою параметр $p=5/2$ [101], а параметр форми s визначається експериментально. Температура Кюрі $T_c=650$ К і намагніченість насичення при 0 К $M_{s0}=950$ Гс визначена з [6,101,106].

В експерименті за умов $T=4,2$ К зразок був розміщений на одному із дзеркал НВЧ-резонатора Фабрі–Перо низькотемпературного радіоспектрометра так, щоб вісі нанодротів (nw) розміщувались уздовж вектора зовнішнього магнітного поля ($H_0 || nw$), потім перпендикулярно ($H_0 \perp nw$) (рисунок 3.19).

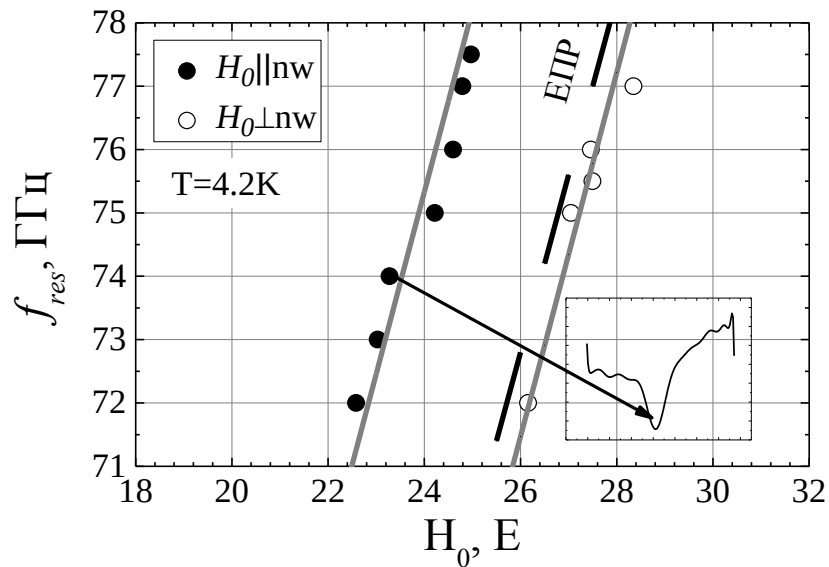


Рисунок 3.19 – Залежність резонансної частоти f_{res} від зовнішнього магнітного поля H_0 : $\vec{H}_0$ спрямовано уздовж осі нанодротів ($\bullet$) і $\vec{H}_0$ спрямовано перпендикулярно до вісі $\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$ нанодротів ($\circ$) при $T=4,2$ К

На рисунку 3.19 експериментальні точки піків ліній ФМР також апроксимовані виразом (2.27). Отримане з експерименту для $T=4,2$ К і обчислене за виразом (2.27) поле анізотропії становить $H_a=2163$ Е за умов намагніченості насичення $M_s=950$ Гс. Підставляючи значення $M_s(T)$ в (3.17), отримано параметр форми $s=1,5$. З експерименту при $T=4,2$ К визначене значення γ склало $\gamma=2,87 \cdot 10^6$ Гц/Е.

Несподіваним результатом є розбіжність між розрахунковим значенням H_a по формулі (2.27) і отриманим в експерименті у випадку, коли зовнішнє магнітне поле H_0 прикладене нормально до довгої осі нанодротів ($H_0 \perp nw$) при $T=4,2$ К. Така розбіжність обумовлена неврахуванням у виразі (3.16) коефіцієнта розширення алюмінієвої підкладки, притому, що його значення суттєво відрізняється від коефіцієнтів розширень матеріалів, що формують масив нанодротів. Схожі залежності отримано у багатьох роботах. Наприклад у [12] досліджена залежність спектрів ФМР плівок гексафериту барія від товщини підкладки.

3.3.3 Температурна залежність спектрів ФМР наночастинок Fe_3O_4 , отриманих різними методами синтезу

Експериментальне дослідження наночастинок при низьких температурах є важливим у визначенні їх електромагнітних властивостей. Особливо важливо знати зміни в спектрі магніторезонансного поглинання наночастинок зі зміною температури при використанні їх як поглинаючих покриттів.

Магнітні наночастинки можна синтезувати різними методами синтезу з різних матеріалів [27,71]. Розглядаючи наночастинки однакового складу, можна виявити, що методи синтезу впливають на їхні магнітні властивості. Такий вплив на сьогоднішній день досліджений недостатньо добре.

У якості об'єкта дослідження обрані наночастинки Fe_3O_4 ; методи синтезу [74] наведено в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Методи синтезу наночастинок Fe_3O_4 .

Зразок	Метод синтезу
№ 1 (<i>DEG</i>)	Осадження з діетиленгліколя при температурі 200°C
№ 2 (<i>Triton</i>)	Осадження в мікроемульсіях з використанням поверхнево-активної речовини (ПАР) <i>Triton x100</i>
№ 3 (<i>Cryo</i>)	Кріохімічний синтез
№ 4 (<i>Argon</i>)	Осадження з діетиленгліколю з наступною термообробкою в аргоні при 500 °C

Для досліджень магнітних спектрів ФМР у наночастинках у діапазоні температур $T = 77\text{--}300\text{ K}$ використаний спектрометр на базі векторного аналізатора кіл з набором кріомодулів, що описані в Розділі 2.

Зразок знаходився в контейнері, який розміщався у НВЧ-хвильоводі з поперечним перерізом $7,2 \times 3,4$ мм (рисунк 2.16). Контейнер у хвильоводі перебував між полюсами електромагніту разом з датчиком Хола. До кінців НВЧ-хвильовода через коаксіально-хвильовий перехід і з'єднувальні коаксіальні кабелі був підключений VNA. При значенні магнітного поля H_0 із кроком 200 Е проводилося безперервне сканування коефіцієнта проходження електромагнітної хвилі через досліджуваний зразок у діапазоні частот $f=22$ -40 ГГц.

У цьому випадку поле кристалографічної анізотропії H_K не входить в сумарне поле магнітної анізотропії H_a [85]. У конгломераті наночастинок вісі кристалографічної анізотропії кожної наночастинок в просторі розташовані хаотично, і в цілому для зразка даного типу анізотропії не виникає. Поле поверхневої анізотропії для наночастинок, яке також входить в H_a визначається наступним чином [30,85]:

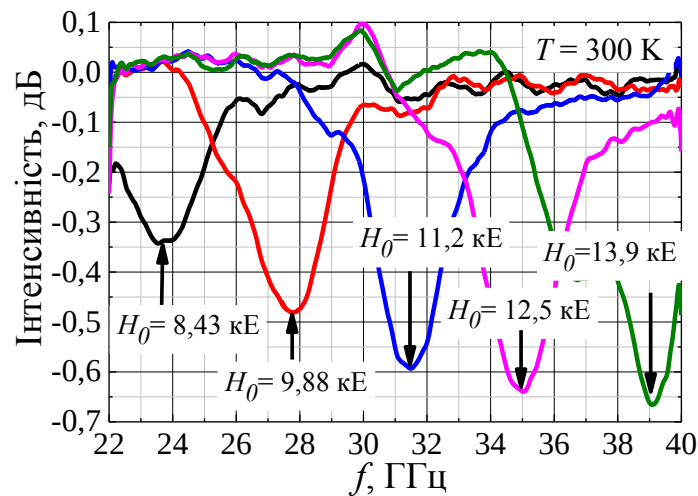
$$H_S = \frac{2K_S}{M_S d_{aver}} \quad , \quad (3.18)$$

де K_S – константа поверхневої анізотропії, d_{aver} – середній діаметр наночастинок. Крім того, близьке сусідство наночастинок потребує також врахування поля дипольної взаємодії H_{dip} між ними у вигляді доданка в полі H_a . Поле H_{dip} можна визначити як $H_{dip} \sim PM_S$ [86], де P – коефіцієнт заповнення магнетиком одиниці об'єму. Необхідно взяти до уваги, що зі зниженням температури магнітного матеріалу починає збільшуватися внесок поля магнітопружної анізотропії H_{me} . Остаточно для досліджених наночастинок поле H_a можна записати наступним чином:

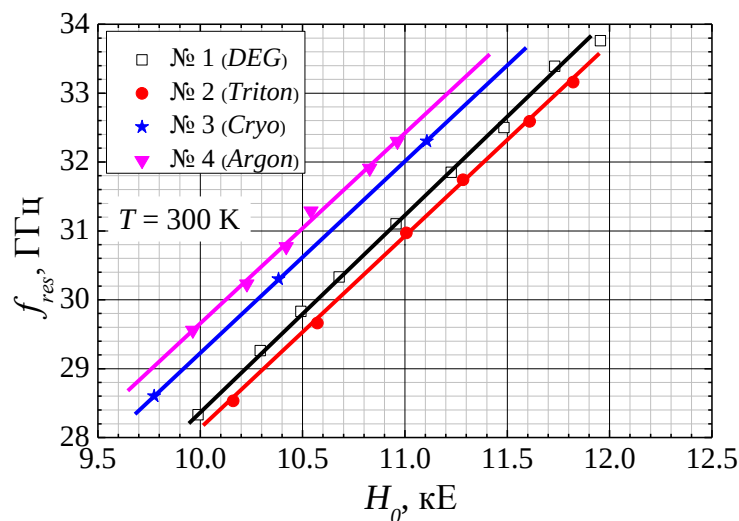
$$H_a = H_S + H_{dip} + H_{me} \quad . \quad (3.19)$$

Поля, обумовлені (3.12), (3.13) і (3.18) мають залежність від температури [107], тому H_a в (3.19) є функцією температури.

На рисунку 3.20а представлені лінії ФМР для зразка № 2 (*Triton*). Аналогічні залежності демонструють зразки № 1, 3, 4. Відзначимо, однак, що для всіх зразків при рівних величинах поля H_0 і при $T = 300$ К значення f_{res} відрізнялися (рисунк 3.20б).



(a)



(б)

Рисунок 3.20 – Лінії ФМР для зразка № 2 (*Triton*) (a) і залежності f_{res} від H_0 у зразках наночастинок Fe_3O_4 (б) за умов $T = 300$ К 40

З експерименту були знайдені величини полів анізотропії H_a зразків, намагніченість M зразків отримана магнітометричним методом. Варто відзначити, що магнітні властивості наночастинок залежать від їхнього діаметра [25,107] і форми [84]. У свою чергу, діаметр наночастинок регулюється методом синтезу [27]. Тому разом з величинами H_a і M у таблиці 3.5 зазначений середній діаметр наночастинок d .

Таблиця 3.5 – Середній діаметр наночастинок d , H_a і M для досліджуваних зразків ($T = 300$ K)

	№ 1 (<i>DEG</i>)	№ 2 (<i>Triton</i>)	№ 3 (<i>Cryo</i>)	№ 4 (<i>Argon</i>)
d , нм	6.9	11.2	11	25
H_a , Е	156	48	449	587
M , Гс	231	289	344	457

З рисунка 3.20б видно, що зі збільшенням діаметра наночастинок (таблиця 3.5) частота f_{res} при фіксованому полі H_0 збільшується. Це свідчить про збільшення поля H_a і намагніченості M . Відзначимо, що незважаючи на практично однаковий розмір наночастинок № 2 (*Triton*) і № 3 (*Cryo*), величина резонансного поля (а значить і H_a) у них суттєво відрізняється. Це пов'язане з особливостями методу синтезу наночастинок № 2. Найбільше імовірно, що речовина *Triton* x100 у даному зразку створює немагнітну оболонку навколо наночастинки, яка перешкоджає утворенню конгломерату [25]. Тому величина поля H_{dip} у зразку № 2 мала і нею можна знехтувати.

Підставляючи експериментальні дані у вираз (3.19), знайдена величина K_S , яка при $T = 300$ K для всіх зразків склала $K_S = -6,94 \cdot 10^{-5}$ ерг/см².

Температурне дослідження спектрів ФМР в Fe_3O_4 наночастинках проведене в такий спосіб. Хвильовід зі зразком перебував у ємності з рідким азотом (рисунок 2.16). Дослідження динаміки спектрів ФМР у наночастинках при $T=77\text{-}300\text{ K}$ було проведено в магнітному полі з величиною $H_0 = 10,5\text{ кЕ}$, щоб f_{res} і ширина лінії $df_{1/2}/\gamma = dH_{1/2}$ резонансного піка перебували в досліджуваному діапазоні частот $f=22\text{-}40\text{ ГГц}$. Охолодження зразка здійснювалося в нульовому полі. Апроксимація резонансних піків проведена за прикладом [36,37]. За результатами експерименту побудовані графіки залежності резонансної частоти f_{res} (рисунок 3.21а) і ширини піка поглинання $dH_{1/2}$ (рисунок 3.21б) від температури.

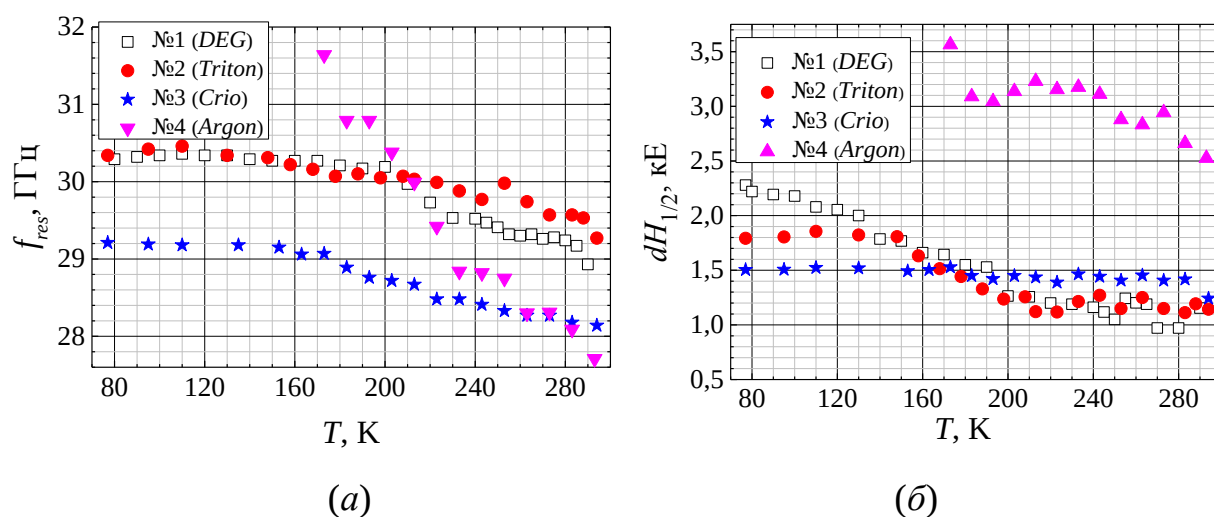


Рисунок 3.21 – Залежність резонансної частоти f_{res} (а) і ширини напіввисоти резонансної лінії $dH_{1/2}$ (б) від температури для Fe_3O_4 наночастинок

На рисунку 3.21 помітна відмінність між спектрами зразків у температурній зміні як для f_{res} , так і для $dH_{1/2}$. Ця відмінність обумовлена основним фактором – методом синтезу, а саме набором факторів, що впливають на магніторезонансні властивості [27], і як наслідок, величиною намагніченості і полем зовнішніх напружень. Наприклад, у зразку № 4

(Argon) через великий розкид діаметра наночастинок ширина лінії на напіввисоті $dH_{1/2}$ і резонансна частота f_{res} виявляються значно більшими в порівнянні з іншими зразками (рисунок 3.21). Відзначимо, що в зразку № 3 ширина лінії ФМР у всьому вимірюваному температурному діапазоні не змінюється. Цей результат можна пояснити конкуренцією між дипольною взаємодією і полем зовнішніх напружень, які залежать від температури.

Таким чином, для всіх зразків у температурному діапазоні 77-300 К сумарне поле анізотропії H_a має складну температурну залежність. Це пов'язане як з намагніченістю M , яка є функцією температури, так і з полем магнітопружної анізотропії H_{me} , внесок якого в H_a є значним при температурах нижче 220 К.

ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 3

У розділі 3 проведений детальний аналіз температурної залежності спектрів ФМР у наномагнетиках з різними розмірними параметрами. У якості розмірних параметрів були використані товщина наноплівки d і середня відстань між наночастинками r .

Із залежності резонансної частоти від зовнішнього магнітного поля, отриманої для плівок пермалою з товщиною $d=2-100$ нм, визначено вид функції ефективної намагніченості від d . Показано, що при рівних значеннях зовнішнього магнітного поля резонансна частота зменшується при зменшенні товщини плівки. Така поведінка, насамперед, обумовлена полем поверхневої анізотропії і полем анізотропії форми. А саме, обидва поля зі зменшенням товщини отримують більший внесок у порівнянні із внутрішніми полями, що переважають в об'ємному феромагнетику.

Для забезпечення варіації відстані між наночастинками r використані багатоатомні спирти: моно-, три-, поліетиленгліколь. З експерименту виявлено, що в наночастинках AFe_2O_4 (A – Fe, Zn, Co) ширина лінії і резонансна частота для всіх досліджених зразків збільшуються з r . Показано, що в дослідженому діапазоні резонансна частота, як функція від відстані r , змінюється нелінійно. Аналіз результатів ряду експериментів дозволяє стверджувати, що дане явище, найбільш імовірно, пов'язано зі зміною відносних внесків полів диполь-дипольної взаємодії, поверхневої анізотропії, а також обмінної взаємодії в сумарне поле магнітної анізотропії наночастинок.

Для дослідження температурної залежності магніторезонансних спектрів поглинання в магнетиках обрані масиви Co_xNi_{1-x} нанодротів і $Fe_{0,2}Ni_{0,8}$ з підкладкою, а також наночастинки Fe_3O_4 .

Зміна спектрів ФМР при $T=300$ К і $T=4,2$ К у масиві нанодротів з Co_xNi_{1-x} , як двовимірної структури (тобто без підкладки), здійснене варіацією концентрації кобальту. Показано, що з ростом концентрації кобальту поле кристалографічної анізотропії нанодротів зростає. Напроти, з ростом концентрації нікелю зростає їхнє поле магнітопружної анізотропії. Таким чином, вибір співвідношення кобальту і нікелю визначає відповідні магнітні властивості масиву нанодротів, і як наслідок, визначає температурну залежність резонансної частоти лінії ФМР.

Вивчення ФМР у нанодротах з $Fe_{0,2}Ni_{0,8}$ показало, що температурна зміна сумарного поля магнітної анізотропії залежить не тільки від вибору матеріалів нанодротів і мембрани, але і від підкладки, разом з якою масив формує тривимірну структуру. У випадку, коли зовнішнє магнітне поле прикладене перпендикулярно до вісі нанодротів (за умов $T=4,2$ К) резонансна частота лінії ФМР у досліджуваному зразку виявилася меншою у порівнянні з розрахунковими значеннями.

Досліджені температурні залежності ФМР у наночастинках одного складу (Fe_3O_4). Показана відмінність у спектрах ФМР в наночастинках, які синтезовані різними методами. Знайдено, що ширина лінії у досліджених наночастинок Fe_3O_4 , що синтезовано кріохімічним методом, не залежить від температури. Даний ефект, пов'язаний з тим, що синтез кріохімічним методом відбувається при низьких температурах, що найімовірніше, впливає на поле магнітопружної анізотропії наночастинок.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальну задачу по визначенню в широкому діапазоні температур особливостей ФМР у перспективних об'єктах для мікро- і нанoeлектроніки: наноплівках, масивах нанодротів, наночастинках. Основні висновки роботи можуть бути сформульовані в такий спосіб.

Розроблено спеціалізовану комп'ютерну програму, за допомогою якої здійснено чисельне моделювання ліній поглинання ФМР і ЕПР та проведено їх порівняльний аналіз. Вперше показано, що лінію поглинання ФМР і ЕПР можна вважати сформованою за час, який на два порядки менше часу встановлення стаціонарного стану прецесії магнітного моменту за моделями Ландау–Ліфшиця та Блоха.

Для експериментальних досліджень наноманетиків здійснено модернізацію методики реєстрації ФМР/ЕПР. Вперше в схемі модуляції магнітного поля як синхродетектор застосовано аудіокодек комп'ютера. Розроблена спеціалізована програма, яка оброблює корисний сигнал, яких надходить з аудіокодека. Це дозволило збільшити чутливість реєструючої апаратури на порядок. Оцифровка виміряного сигналу і його подальше Фур'є-перетворення дали можливість усунути шуми промислових частот. Така модернізація дозволила замінити ряд стандартних вимірювальних пристроїв одним компактним блоком. Крім того, розробка додаткових низькотемпературних НВЧ-модулів для VNA-ESR-спектрометра забезпечила можливість проведення досліджень в рамках дисертаційної роботи в діапазоні температур 77-300 К на частотах 8-40 ГГц.

За допомогою модернізованої методики реєстрації ФМР/ЕПР експериментально досліджено залежність ФМР від розмірних параметрів магнетиків і температури. Було вивчено вплив розмірних параметрів на

спектри ФМР, а саме товщини наноплівки пермалою і відстані між наночастинками Fe_3O_4 . Визначено, що зі зменшенням товщини наноплівки пермалою при рівних значеннях зовнішнього магнітного поля пік резонансу зсувається в область менших частот. Зміна резонансної частоти як функції від товщини плівки наочно демонструє перехід від електромагнітних властивостей об'ємного (тривимірного) матеріалу до електромагнітних властивостей двовимірного матеріалу при зменшенні товщини плівки.

Дослідження ФМР в наночастинках у суспензії з багатоатомними спиртами показало, що ширина лінії та її резонансна частота збільшуються з відстанню між наночастинками. Виявлено, що резонансна частота як функція відстані між наночастинками носить нелінійний характер в досліджуваному діапазоні відстаней. Показано, що найбільш імовірною фізичною причиною такого ефекту є зміна відносних внесків полів диполь-дипольної взаємодії, поверхневої анізотропії та обмінної взаємодії в сумарне поле магнітної анізотропії наночастинок.

У якості наноматеріалів для дослідження температурних залежностей магнітних властивостей були використані нанодропи $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ з двовимірною структурою і $\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$ з тривимірною структурою, а також наночастинки Fe_3O_4 різних методів синтезу.

Дослідження масивів нанодротів з $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ як двовимірної структури дозволило визначити умову, за якої величина сумарного поля магнітної анізотропії нанодротів збільшується зі зменшенням температури. В результаті, резонансні піки ФМР зсуваються в область менших частот. Навпаки, для концентрації кобальту $x = 0,64$ ($\text{Co}_{0,64}\text{Ni}_{0,36}$), резонансні піки ФМР зсуваються в область високих частот, що викликане внеском в сумарне поле магнітної анізотропії полів кристалографічної анізотропії та магнітопружної анізотропії.

Знайдено, що температурна залежність сумарного поля магнітної анізотропії масиву нанодротів з $\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$ при наявності підкладки визначається не тільки коефіцієнтами розширення матеріалів нанодротів і мембрани, в якій вони розміщені, а й залежать від коефіцієнта розширення підкладки, на якій вони були вирощені. Даний висновок підтверджено експериментами при $T=4,2$ К, в яких лінії ФМР в досліджуваному зразку виявляються зсунутими в область менших частот в порівнянні з розрахунковими значеннями для масиву нанодротів з $\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$ без підкладки.

Вперше показано, що ширина лінії ФМР в наночастинках Fe_3O_4 , синтезованих кріохімічним методом, не змінюється в широкому діапазоні температур. Найбільш ймовірною причиною цього ефекту є компенсація внесків полів диполь-дипольної взаємодії між наночастинками і поля магнітопружної анізотропії наночастинок.

Автор висловлює подяку науковому керівникові д.ф.-м.н., чл.-кор. НАН України Тарапову С. І. за сприяння у виконанні дисертаційної роботи, д.ф.-м.н. Белецькому М. М. за цінні зауваження при оформленні роботи, д.ф.-м.н. Каказею Г. Н. і д.х.н., академіку Белоусу О. Г. за надані зразки для досліджень, а також усьому колективу відділу радіоспектроскопії ІРЕ ім. О. Я. Усикова НАН України за співробітництво.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Poole C. Electron Spin Resonance: A comprehensive treatise on experimental techniques. New York : Dover Publications, 1997. 810 p.
2. Bloch F. Nuclear induction // Phys. Rev. 1946. V. 70, N 7,6. P. 460-474.
3. Хёрд К. М. Многообразие видов магнитного упорядочения в твердых телах // УФН. 1984. Т. 142, № 2. С. 331-355.
4. Вонсовский С. В. Ферромагнитный резонанс. М. : Физматлит, 1961. 343 с.
5. Магниторезонансные свойства манганита $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.15, 0.225, 0.3, 0.45, 0.6$) / Т. В. Калмыкова, С. В. Недух, С. Ю. Полевой [та ін.] // Физика низких температур. 2015. Т. 41, № 4. С. 355-362.
6. Вонсовский С. В. Магнетизм. М. : Наука, 1971. 1032 с.
7. Гуревич А. Г. Магнитные колебания и волны. М. : Физматлит, 1994. 464 с.
8. Гуревич А. Г. Ферриты на сверхвысоких частотах. М. : Физматгиз, 1960. 408 с.
9. Суху Р. Магнитные тонкие плёнки. Москва : Мир, 1967. 423 с.
10. Structural first-order transformation in $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$: ESR study / D. M. Polishchuk, A. I. Tovstolytkin, E. Fertman [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2012. V. 324, N 24. P. 4225-4230.
11. Structural phase transition in $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ perovskite: Elastic, magnetic, and lattice anomalies and microscopic mechanism / E. Fertman, E. Syrkin, V. Lykah [et al.] // AIP Advances. 2015. V. 5, N 7. 077189 (10 p).
12. Ferromagnetic resonance in epitaxial films of uniaxial barium hexaferrites / I. V. Zavislyak, V. I. Kostenko, T. G. Chamor, L. V. Chevnyuk // Technical Physics. 2005. V. 50, N 4. P. 520-522.
13. Zavislyak I. V., Popov M. A., Solovyova E. D. [et al.] Dielectric-ferrite film heterostructures for magnetic field controlled resonance microwave components // Materials Science and Engineering B. 2015. V. 197. P. 36-42.

14. Исследование эффективной намагниченности насыщения наноразмерных плёнок пермаллоя методом сверхвысокочастотного ферромагнитного резонанса / А. С. Вакула, С. В. Недух, С. Ю. Полевой [и др.] // Радиотехника. 2013. Вып. 175. С. 78-81.
15. Rocio Y. D. Modeling of macroscopic anisotropies due to surface effects in magnetic thin films and nanoparticles. Madrid : Universidad Autonoma de Madrid, 2011. 164 p.
16. Kittel C. Theory of ferromagnetic resonance absorption // Phys. Rev. 1948. V. 73, N 2. P. 155-166.
17. Springer handbook of nanotechnology / M. S. Dresselhaus, Y. M. Lin, O. Rabin. New York : Springer, 2004. 1222 p.
18. Thermal evolution of magnetic interactions in Ni nanowires embedded in polycarbonate membranes by ferromagnetic resonance / A. Ghaddar, F. Gieraltowska, F. Gloaguen [et al.] // Acta Physica Polonica A. 2009. V. 116, N 6. P. 1039-1043.
19. Sinha O., Banerjee S. S. Stress controlled magnetic properties of Cobalt nanowires // arXiv.org. 2011. 1106.1965. URL. <https://arxiv.org/abs/1106.1965>
20. Arrays of Ni nanowires in alumina membranes: magnetic properties and spatial ordering / M. Vazquez, M. Hernandez-Velez, A. Pirota [et al.] // Eur. Phys. J. B. 2004. V. 40. P. 489-497.
21. Nanowires - fundamental research / C. A. Ramos, E. C. Vassallo Brigneti, E. Biasi [et al.] // ed. Abbass Hashim. Rijeka: Intech, 2011. 564 p.
22. Tannous C., Ghaddar A., Gieraltowski J. Angular Preisach analysis of Hysteresis loops and FMR line shapes of ferromagnetic nanowire arrays // arXiv.org. 2013. 1306.2216. URL : <https://arxiv.org/abs/1306.2216>.
23. Study of magnetoelastic and magnetocrystalline anisotropies in $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ nanowire arrays / A. Moskaltsova, M. P. Proenca, A. Vakula [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. V. 374. P. 663-668.

24. Влияние особенностей синтеза наночастиц $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ на их свойства / С. А. Солопан, А. В. Еленич, А. И. Товстолыткин [и др.] // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2014. Т. 12, № 1. С. 189-198.
25. Магнитные свойства и параметры структуры наноразмерных порошков оксидных ферримагнетиков, полученных методом механохимического синтеза из солевых систем / Е. П. Найден, В. И. Журавлёв, В. И. Итин [и др.] // Физика твёрдого тела. Т. 50, № 5. С. 857-863.
26. Maaz K., Hasanain S., Ceylan A. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles prepared by wet chemical route // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2007. V. 308, N 2. P. 289-295.
27. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков // 2005. Т. 74, № 6. С. 539-574.
28. Butcher J. C. Numerical methods for ordinary differential equations. New York : John Wiley & Sons, 2008. 463 p.
29. A planar photonic crystal-based resonance cell for ferromagnetic resonance spectrometer / A. A. Girich, M. A. Miliaiev, S. V. Nedukh [et al.] // Telecommunications and Radio Engineering. 2014. V. 75, N 8. P. 749-755.
30. Microwave spectra of ZnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , and Fe_3O_4 nanoparticles suspended with mono-, tri-, and polyethylene glycol / A. G. Anders, A. S. Vakula, S. I. Tarapov, A. G. Belous // Telecommunications and Radio Engineering. 2016. V. 75, N 20. P. 1849-1855.
31. Вакула А. С. Ферромагнитный резонанс в гексагональном массиве нанопроволок из пермаллоя в нанопорах оксида алюминия с подложкой из алюминия // Радиотехника. 2014. Вып. 178. С. 67-70.
32. Вакула А. С., Тарапов С. И. Угловая зависимость спектров ФМР одномерных магнитных кристаллов в СВЧ диапазоне / 5 міжнародна наукова конференція "Функциональная база нанoeлектроники" : матеріали

- наук.-практ. конф. з міжнар. участю (м. Харків-Кацивелі, 30 вересня - 5 жовтня 2012 р.). Харків-Кацивелі, 2012. С. 85-88.
33. Simulation of the electron spin resonance peak shape for magnetic nanopowder formed by particles of different diameters / T. Kalmykova, A. Vakula, S. Nedukh [et al.] // *Functional Materials*. 2016. V. 23, N 4. P. 618-623.
 34. Вакула А. С., Недух С. В., Тарапов С. И. Эволюция линии поглощения электронного магнитного резонанса // *Радиотехника*. 2014. Вып. 177. P. 105-108.
 35. Spectral investigation of magnetite nanoparticles interaction with charged drugs / A. Vakula, E. Berezhnyak, N. Gladkovskaya [et al.] // 9th International Kharkiv Symposium on Physics and Engineering of Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves : materials of sci.-pract. symp. with int. part. (Kharkiv, 21-24 June 2016). Kharkiv, 2016. A-31 (3 p).
 36. Simulation of the Electron Magnetic Resonance peak shape for Fe_3O_4 nanopowder / T. Kalmykova, A. Vakula, S. Nedukh [et al.] // 9th International Kharkiv Symposium on Physics and Engineering of Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves : materials of sci.-pract. symp. with int. part. (Kharkiv, 21-24 June 2016). Kharkiv, 2016. E-17 (3 p).
 37. Форма линии магнитного резонанса в нанопорошке, свормированной сферическими гранулами / Т. Калмыкова, А. Вакула, С. Недух [и др.] // 8-а міжнародна наукова конференція "Функциональная база наноэлектроники" : матеріали наук.-практ.конф. з міжнар. участю (м. Харків, 28 вересня - 2 жовтня 2015 р.). Харків, 2015. с. 35-37.
 38. Magnetoiresonance study of Co-Ni nanowires array / A. Vakula, A. Moskaltsova, T. Kalmykova [et al.] // International Young Scientists Forum on Applied Physics : materials of sci.-pract. forum with int. part. (Dnipropetrovsk, 22 September - 02 October 2015). Dnipropetrovsk, 2015. MMM-8 (3 p).

39. Vakula A. S., Polevoy S. Y., Nedukh S. V. Ferromagnetic resonance at the temperature 4,2 K in the array of $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ nanowires localized in nanopores alumina / Young Science Conference : materials of sci.-pract. conf. with int. part. (Kharkiv, 2-6 December 2013). Kharkiv, 2013. 4 p.
40. Вакула А. С., Чернышёв Б. В. СВЧ ферромагнитный резонанс в нанопорошках Fe_3O_4 / 19-й міжнародний молодіжний форум "Радиоэлектроника и молодёжь в XXI веке" : матеріали наук.-практ. конф. з міжнар. участю (м. Харків, 20-22 квітня 2015 р.). Харків, 2015. Т. 1. С. 11-12.
41. Вакула А. С. Температурное изменение в СВЧ-диапазоне магнитных свойств нанопорошков Fe_3O_4 , синтезированных разными методами // Радиофизика и электроника. 2015. № 3. С. 62-65.
42. Ferromagnetic resonance in hexagonal arrays of $\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}$ nanowires at temperatures 300 K and 4.2 K / A. S. Vakula, S. V. Nedukh, S. Y. Polevoy [et al.] // Telecommunications and Radio Engineering. 2017. V. 76, N 4. P. 327-333.
43. Комплекс для исследования наноразмерных магнетиков методом сверхвысокочастотного электронного парамагнитного резонанса / А. С. Вакула, С. В. Недух, С. И. Тарапов, С. Ю. Полевой // Радиотехника. 2014. Вып. 176. С. 187-190.
44. Vakula A., Varavin A., Vasilyev A. Improvement of electron spin resonance technique by the scanning resonant frequencies method International / Young Scientists Conference on radiophysics, electronics, photonics and biophysics : materials of sci.-pract. conf. with int. part. (Kharkiv, 14-17 October 2014). Kharkiv, 2014. SSR&NM-15 (1 p).
45. Vakula A. S., Polevoy S. Y. Technique for Electron Spin Resonance registration based on audio card synchrodetector / International Kharkov Symposium on Physics and Engineering of Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves,

- Workshop on Terahertz Technologies and Radiospectroscopy of Complex Media, Workshop on Complex Conductivity and Wave Symmetry of Fe-Based Superconductors : materials of sci.-pract. symp. with int. part. (Kharkiv, 29-28 June 2013). Kharkiv, 2013. WT-22 (3 p).
46. Вакула А. С., Полевой С. Ю. Программная реализация статистического усреднения экспериментальных спектров электронного парамагнитного резонанса / 17-й міжнародний молодіжний форум "Радиоелектроніка і молодёжь в ХХІ веке" : матеріали наук.-практ.фор. з міжнар. участю (м. Харків, 22-24 квітня 2013 р.). Харків, 2013. С. 271-272.
 47. Уильямс С., Аливисатос П. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. Москва : Мир, 2002. 292 с.
 48. Андриевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы: учеб. пособие. Москва : Академия, 2005. 192 с.
 49. Вересов А., Путляев В., Третьяков Ю. Достижения в области керамических биоматериалов // Российский химический журнал. 2000. Т. 44, № 6. С. 32-45.
 50. Gucerli E. S., Gogotsi Y., Kuznetsov V. Nanoengineered nanofibrous materials. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 2004. 330 p.
 51. Никифоров В. Н. Медицинские применения магнитных наночастиц // Известия академии инженерных наук им. А.М. Прохорова. 2013. Т. 1, № 3. С. 23-34.
 52. Hafeli U., Schott W., Teller J. Scientific and clinical applications of magnetic carriers. New York : Springer, 1997. 610 p.
 53. Lu H., Yang J., Deng L. Thickness effects on microwave magnetic properties of FeCoBSi films deposited on flexible substrate // Piers Online. 2010. V. 2, N 6. P. 105-108.

54. Magnetic and structural characterization of CoNiCr thin film media / S. L. Duan, K. R. Mountfield, J. O. Artman [et al.] // Journal De Physique. 1988. V. 12, N 49. P. 2003-2004.
55. Ferromagnetic resonance study of thickness-dependent magnetization / Y. Yao, D. Hung, Y. Chen [et al.] // J. Appl. Phys. 2007. V. 101, Iss. 9. 09C104 (3 p).
56. Diaz de Sihues M., Durante-Rinco C. A., Fermin J. R. A ferromagnetic resonance study of NiFe alloy thin films // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2007. V. 316. P. 462-465.
57. Киттель Ч. Введение в физику твёрдого тела. Москва : Мир, 1977. 791 с.
58. Geometry dependent magnetic properties of Ni nanowires embedded in self-assembled arrays / A. S. Samardaka, E. V. Sukovatitsinaa, A. V. Ogneva [et al.] // Physics Procedia. 2011. N 22. P. 549-556.
59. Hansen M., Morup S. Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1999. N 203. P. 214-246.
60. Найден Е. П., Журавлев В. А., Политов М. В. Магнитные свойства наноразмерных порошков гексаферритов // Вестник Томского государственного университета. 2003. № 278. С. 70-72.
61. Uhlmann D., Teowee G., Boulton J. The future of sol-gel science and technology // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 1997. V. 8, N 1-3. P. 1083-1091.
62. X-ray characterization of nanocrystalline Ni₃Fe / P. Bose, S. Bid, S. Pradhan [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. 2002. V. 343, N 1-2. P. 192-198.
63. Landau L. D., Lifshits E. M. On the theory of the dispersion of magnetic // Phys. Zeitsch. der Sow. 1935. V. 113, N 8. P. 153-169.
64. Tarapov S. I., Machekhin Y. P., Zamkovoy A. S. Magnetic resonance for optoelectronic materials investigating. Kharkov : Collegium, 2008. 147 p.
65. Chipara M., Skomski R., Kirby R. Ferromagnetic resonance on Ni nanowire arrays // J. Mater. Res. 2011. V. 26, N 17. P. 2169-2174.

66. Nibarger J., Lopusnik R., Celinski Z. Variation of magnetization and the Lande g-factor with thickness in Ni-Fe films // *Applied Physics Letters*. 2003. V. 83, N 1. P. 93-95.
67. Ebels U., Duvail J., Wigen P. Ferromagnetic resonance studies of Ni nanowire arrays // *Phys. Rev. B*. 2014. V. 6414, N 14. 144421 (6 p).
68. Springer handbook of nanotechnology / M. S. Dresselhaus, Y. M. Lin, O. Rabin [et al.] New York : Springer, 2010. 1964 p.
69. Gavrilov S. P., Tarapov S. I., Vertiy A. A. Evolution of electromagnetic field in resonator with the nonlinear paramagnetic filling // *Journ. of Infrared and Millimeter Waves*. 1996. V. 17, N 10. P. 1719-1731.
70. Ахиезер А. И., Барьяхтар В. Г., Пелетминский С. В. Спиновые волны. Москва : Наука, 1967. 368 с.
71. Synthesis and Properties of AFe_2O_4 ($A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$) Nanoparticles Produced by Deposition from Diethylene Glycol Solution / O. V. Yelenich, S. O. Solopan, V. V. Trachevskii, A. G. Belous // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2013. V. 58, N 8. P. 901-905.
72. Yelenich O. V., Solopan S. O., Belous A. G. Polyol Synthesis and Properties of AFe_2O_4 Nanoparticles ($A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$) with Spinel Structure // *Solid State Phenomena*. 2013. V. 200. P. 149-155.
73. Солопан С. О., Фатєєв є. Д., Білоус А. Г. Особливості синтезу слабкоагломерованих наночастинок Fe_3O_4 з мікроемульсій // *Укр. хим. журн.*. 2012. Т. 78, № 5. С. 3-7.
74. Yelenich O. V., Solopan S. O., Kolodiazhnyi T. V. Synthesis of iron oxide nanoparticles by different methods and study of their properties // *Solid State Phenomena* . 2015. N 230. P. 108-113.
75. Калмыкова Т. В. Магниторезонансные исследования гранулированных низкоразмерных наноструктур. Харьков : дис. канд. физ.-мат. наук, 2009. 138 с.

76. Федорков Б. Г., Телец В. А. Микросхемы ЦАП и АЦП: функционирование, параметры, применение. Москва : Энергоатомиздат, 1990. 320 с.
77. Нефедов А. В. Интегральные микросхемы и их зарубежные аналоги. Москва : РадиоСофт, 2000. 512 с.
78. Tarapov S. I., Golik A. V. Top-loading high power dilution refrigerator for radiophysical studies at $T=0.1$ K // International journal of infrared and millimeter waves. 1991. V. 4, N 3. P. 583-589.
79. Боровик С. Е., Мильнер А. С., Еременко В. В. Лекции по магнетизму. Харьков : Издательство Харьковского Университета, 1972. 248 с.
80. Seavey M. H., Tannenwald P. E. Linewidth and relaxation processes for the main resonance in the spin-wave spectra of Ni-Fe alloy films // J. Appl. Phys. 1958. V. 29, N 292. P. 3060-3068.
81. Seavey Jr. M. H., Tannenwald P. E. Ferromagnetic resonance in ultra-thin films / J. P. Nibarger, R. Lopusnik, Z. Celinski // Journal of Applied Physics. 1958. V. 29, N 3. P. 292-294.
82. Hansen M., Frandsen C., Morup S. Magnetic interactions between nanoparticles // Beilstein J. Nanotechnol. 2010. N 1. P. 182-190.
83. Магнитные свойства наночастиц Fe_3O_4 , полученных жидко- и твердофазным синтезом / П. П. Горбик, В. Н. Мищенко, Н. В. Абрамов [и др.] // Поверхность. 2009. Т. 16, № 1. С. 1-12.
84. Effect of nanoparticles agglomeration on electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A=Sr, Ba) nanopowder and ceramic solid solutions / S. O. Solopan, O. I. V'yunov, A. G. Belous [et al.] // Solid State Sciences. 2012. V. 14. P. 501-505.
85. Magnetic resonance of ferrite nanoparticles: evidence of surface effects / F. Gazeau, J. Bacri, F. Gendron [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1998. N 168. P. 175-187.

86. Haase C., Nowak U. Role of dipole-dipole interactions for hyperthermia heating of magnetic nanoparticle ensembles // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 85, N 4. 045435 (5 p).
87. Clinical experiences with magnetic drug targeting: a phase I study with 4'-epidoxorubicin in 14 patients with advanced solid tumors / A. Lubbe, C. Bergemann, H. Riess [et al.] // *Cancer Research*. 1996. V. 56, N 20. P. 4686-4693.
88. Bozorth R. M. *Ferromagnetism*. New York : Wiley-IEEE Press, 1993. 992 p.
89. Ферромагнитный резонанс кобальтовых наночастиц в полимерной оболочке / Р. Б. Моргунов, А. И. Дмитриев, Г. И. Джардималиева [и др.] // *Физика твердого тела*. 2007. Т. 49, № 8. С. 1436-1441.
90. Stoner E. C., Wohlfarth E. P. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1948. V. 240, N 826. P. 599-642.
91. Binding of actinocin antibiotics to polyphosphate matrix / E. B. Kruglova, T. V. Bolbukh, N. A. Gladkovskaya [et al.] // *Biopolym. Cell*. 2005. V. 21, N 4. P. 358-364.
92. Synthesis, properties and biomedical applications of magnetic nanoparticles / P. Tartaj, M. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer [et al.] // *Handbook of magnetic materials*. 2006. N 16. P. 403-482.
93. Structure of water-based magnetic liquids by small-angle X-ray scattering / A. V. Nagorny, V. I. Petrenko, M. V. Avdeev [et al.] // *Rom. Journ. Phys*. 2016. V. 61, N 3-4. P. 483-490.
94. Peculiarities of DNA-proflavine binding under different concentration ratios / E. G. Bereznyak, N. A. Gladkovskaya, A. S. Khrebtova [et al.] // *Biophysics*. 2010. N 54. P. 574-580.
95. Controlled changes in the microstructure and magnetic anisotropy in arrays of electrodeposited co nanowires induced by the solution pH / D. Darques, A.

- Encinas, L. Vila, L. Piraux // J. Phys. D: Appl. Phys. 2004. V. 37, N 10. P. 1411-1416.
96. Temperature dependent magnetization in Co-base nanowire arrays: role of crystalline anisotropy / L. Vivas, M. Vazquez, V. Vega [et al.] // J. Appl. Phys. 2012. V 111, N 7. 07A325 (3 p).
 97. Leitao D., Ventura J., Sousa C. Insights into the role of magnetoelastic anisotropy in the magnetization reorientation of magnetic nanowires // Phys. Rev. B. 2011. V 84, N 1. 014410 (7 p).
 98. Probing the quality of Ni filled nanoporous alumina templates by magnetic techniques / S. T. Sousa, D. C. Leitao, M. P. Proenca [et al.] // J. Nanosci. Nanotechnol. 2012. V 12, N 9. P. 7486-7490.
 99. Ababei G., Popa A., Lupu N. Ferromagnetic resonance of NiFe/Cu multilayered nanowires // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2011. V. 13, N 4. P. 405-408.
 100. Size effect and surface tension measurements in Ni and Co nanowires / K. Pirola, E. Silva, D. Zanchet [et al.] // Phys. Rev. B. 2007. V 76, N 73. 233410 (4 p).
 101. Kuzmin M. D. Shape of temperature dependence of spontaneous magnetization of ferromagnets: quantitative analysis // Phys. Rev. Lett. 2005. V 94, N 10. 107204 (4 p).
 102. In-plane and out-of-plane uniaxial anisotropies in rectangular arrays of circular dots studied by ferromagnetic resonance / G. Kakazei, P. Wigen, K. Guslienko [et al.] // J. Appl. Phys. 2003. V 93, N 10. P. 8418-8420.
 103. Thermal stability and reduction of iron oxide nanowires at moderate temperatures / A. Paolone, M. Angelucci, S. Panero [et al.] // Beilstein J. Nanotechnol. 2014. V. 5. P. 323-328.

104. Magnetic properties of FeNi nanowire arrays assembled on porous aao template by ac electrodeposition / P. Wang, L. Gao, L. Wang, R. Murakami // International Journal of Modern Physics B. 2010. V. 24, N 15,16. P. 2302-2307.
105. Ramos C., Vasallo Brigneti E., Vazquez M. Self-organized nanowires: evidence of dipolar interactions from ferromagnetic resonance measurements // Physica B: Condensed Matter. 2004. V. 354, N 1-4. P. 195-197.
106. Arnold H. D., Elmen G. W. Permalloy, a new magnetic material of very high permeability // Bell System Technical Journal. 1923. V. 2, N 3. P. 101-111.
107. Исхаков О. Л., Крикуненко Р. И. Магнитные порошки и магнитные суспензии. Казань : Конспект лекций : Казан. гос. технол. ун-т, 2002. 28 с.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Исследование эффективной намагниченности насыщения наноразмерных плёнок пермаллоя методом сверхвысокочастотного ферромагнитного резонанса / А. С. Вакула, С. В. Недух, С. Ю. Полевой [и др.] // Радиотехника. 2013. Вып. 175, С. 78-81.
2. Вакула А. С. Ферромагнитный резонанс в гексагональном массиве нанопроволок из пермаллоя в нанопорах оксида алюминия с подложкой из алюминия // Радиотехника. 2014. Вып. 178. С. 67-70.
3. Вакула А. С. Температурное изменение в СВЧ-диапазоне магнитных свойств нанопорошков Fe_3O_4 , синтезированных разными методами // Радиофизика и электроника. 2015. № 3. С. 62-65.
4. Microwave spectra of ZnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , and Fe_3O_4 nanoparticles suspended with mono-, tri-, and polyethylene glycol / A. G. Anders, A. S. Vakula, S. I. Tarapov, A. G. Belous // Telecommunications and Radio Engineering. 2016. V. 75, N 20. P. 1849-1855.
5. Simulation of the electron spin resonance peak shape for magnetic nanopowder formed by particles of different diameters / T. Kalmykova, A. Vakula, S. Nedukh [et al.] // Functional Materials. 2016. V. 23, N 4. P. 618-623.
6. Study of magnetoelastic and magnetocrystalline anisotropies in $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$ nanowire arrays / A. Moskaltsova, M. P. Proenca, A. Vakula [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. V. 374. P. 663-668.
7. Вакула А. С., Недух С. В., Тарапов С. И. Эволюция линии поглощения электронного магнитного резонанса // Радиотехника. 2014. Вып. 177. Р. 105-108.
8. Комплекс для исследования наноразмерных магнетиков методом сверхвысокочастотного электронного парамагнитного резонанса / А. С. Вакула, С. В. Недух, С. И. Тарапов, С. Ю. Полевой // Радиотехника. 2014. Вып. 176. С. 187-190.
9. Вакула А. С., Полевой С. Ю. Программная реализация статистического усреднения экспериментальных спектров электронного парамагнитного резонанса / 17-й міжнародний молодіжний форум "Радиоелектроніка і молодёжь в ХХІ веке" : матеріали наук.-практ.фор. з міжнар. участю (м. Харків, 22-24 квітня 2013 р.). Харків, 2013. С. 271-272.
10. Vakula A. S., Polevoy S. Y. Technique for Electron Spin Resonance registration based on audio card synchrodetector / International Kharkov Symposium on Physics and Engineering of Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves, Workshop on Terahertz Technologies and Radiospectroscopy of Complex Media, Workshop on Complex Conductivity and Wave Symmetry of Fe-Based Superconductors : materials of sci.-pract. symp. with int. part. (Kharkiv, 29-28 June 2013). Kharkiv, 2013. WT-22 (3 p).

11. Vakula A., Varavin A., Vasilyev A. Improvement of electron spin resonance technique by the scanning resonant frequencies method International / Young Scientists Conference on radiophysics, electronics, photonics and biophysics : materials of sci.-pract. conf. with int. part. (Kharkiv, 14-17 October 2014). Kharkiv, 2014. SSR&NM-15 (1 p).
12. Spectral investigation of magnetite nanoparticles interaction with charged drugs / A. Vakula, E. Bereznyak, N. Gladkovskaya [et al.] // 9th International Kharkiv Symposium on Physics and Engineering of Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves : materials of sci.-pract. symp. with int. part. (Kharkiv, 21-24 June 2016). Kharkiv, 2016. A-31 (3 p).
13. Simulation of the Electron Magnetic Resonance peak shape for Fe_3O_4 nanopowder / T. Kalmykova, A. Vakula, S. Nedukh [et al.] // 9th International Kharkiv Symposium on Physics and Engineering of Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves : materials of sci.-pract. symp. with int. part. (Kharkiv, 21-24 June 2016). Kharkiv, 2016. E-17 (3 p).
14. Форма лінії магнітного резонанса в нанопорошці, свормированной сферическими гранулами / Т. Калмыкова, А. Вакула, С. Недух [и др.] // 8-а міжнародна наукова конференція "Функциональная база нанoeлектроники" : матеріали наук.-практ.конф. з міжнар. участю (м. Харків, 28 вересня - 2 жовтня 2015 р.). Харків, 2015. с. 35-37.
15. Magnetoresonance study of Co-Ni nanowires array / A. Vakula, A. Moskal'tsova, T. Kalmykova [et al.] // International Young Scientists Forum on Applied Physics : materials of sci.-pract. forum with int. part. (Dnipropetrovsk, 22 September-02 October 2015). Dnipropetrovsk, 2015. MMM-8 (3 p).
16. Вакула А. С., Тарапов С. И. Угловая зависимость спектров ФМР одномерных магнетных кристаллов в СВЧ диапазоне / 5 міжнародна наукова конференція "Функциональная база нанoeлектроники" : матеріали наук.-практ. конф. з міжнар. участю (м. Харків-Кацивелі, 30 вересня - 5 жовтня 2012 р.). Харків-Кацивелі, 2012. С. 85-88.
17. Vakula A. S., Polevoy S. Y., Nedukh S. V. Ferromagnetic resonance at the temperature 4,2 K in the array of $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ nanowires localized in nanopores alumina / XIII Kharkiv Young Scientists Conference On Radiophysics, Electronics, Photonics And Biophysics : materials of sci.-pract. conf. with int. part. (Kharkiv, 2-6 December 2013). Kharkiv, 2013. 4p.
18. Вакула А. С., Чернышёв Б. В. СВЧ ферромагнитный резонанс в нанопорошках Fe_3O_4 / 19-й міжнародний молодіжний форум "Радиоeлектроника и молодёжь в XXI веке" : матеріали наук.-практ. конф. з міжнар. участю (м. Харків, 20-22 квітня 2015 р.). Харків, 2015. Т. 1. С. 11-12.