

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ШПИЛЬКА ДЕНИС ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 537.611, 537.81, 538.955

ДИСЕРТАЦІЯ

**МАГНІТНІ ТА МАГНІТОТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ
НИЗЬКОРОЗМІРНИХ ФОРМ КАРБОНУ, МОДИФІКОВАНИХ МЕТАЛАМИ**

104 – Фізика та астрономія

10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

_____ *Д.О. Шпилька*

Науковий керівник

Мацуї Людмила Юріївна, доктор
фізико-математичних наук, професор

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Шпилька Д.О. Магнітні та магнітотransпортні властивості низькорозмірних форм карбону, модифікованих металами. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 104 Фізика та астрономія. Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2025.

У дисертаційній роботі представлено дослідження магнітних та магнітотransпортних властивостей низькорозмірних форм карбону, модифікованих металами. Досліджено вплив структури та морфологічного складу карбонових наноструктур та магнітної фази на магнітні та магнітотransпортні характеристики. Для визначення закономірностей прояву особливостей магнітоопору було обрано низку вуглецевих наноструктур, одностінних та багатостінних вуглецевих нанотрубок (БНТ) та графітових нанопластинок (ГНП), модифікованих магнітними металами Fe, Co, Ni різної концентрації та фазового складу.

У роботі досліджувалась структура, багатостінних вуглецевих нанотрубок (БВНТ) різної структурної досконалості. Результати дослідження рентгенострукторного аналізу та інфрачервоної спектроскопії вказують на наявність у зразку БВНТ низької структурної досконалості значної кількості дефектів, у зразку БВНТ високої структурної досконалості спостерігається певне впорядкування між графітовими шарами та відсутність металу каталізатора. Експериментально визначено, що для даних БВНТ проявляються ефекти слабкої локалізації та взаємодії носіїв заряду.

З аналізу рентгенограми БВНТ, модифікованих залізом низької концентрації, визначено, що високоінтесивна 002 графітова лінія відповідає міжплощинній відстані $d_{002} = 0.344$ нм карбону, також виявлено ряд ліній, що відповідають Fe_3C , $\gamma\text{-Fe}$, Fe_3O_4 . Методами електронної мікроскопії та термомагнітометрії, визначено присутність у

внутрішній порожнині БВНТ, частинок заліза розміром 10-15 нм та довжиною 120-140 нм. Дослідження залежностей магнітоопору від магнітного поля, вказують на наявність гігантського та анізотропного магнітоопорів при кімнатних температурах, в той же час, зниження температури до 77 К призводить до зникнення даних ефектів та прояву ефекту слабкої локалізації носів заряду.

У роботі досліджено структуру одностінних ВНТ, модифікованих нікелем. Аналіз даних рентгеноструктурного аналізу, електронної мікроскопії та термомагнітометрії вказує на відсутність багатшарової вуглецевої фази та пристуність у внутрішній порожнині частинок нікелю діаметром до 1,5 нм. Проведені дослідження магнітоопору, об'ємного зразка одностінних ВНТ синтезованих з використанням нікелю як каталізатора, показали присутність ефекту асиметричного магнітоопору у наведених структурі.

Дослідження структурно-морфологічного складу БВНТ, модифікованих залізом та кобальтом високої концентрації, проводилися методами рентгеноструктурного аналізу, електронної мікроскопії та термомагнітометрії. ВНТ, модифіковані залізом масової концентрації 29% та 20%, являють собою багатостінні ВНТ, міжплощинна відстань між шарами графіту яких складає 0.342 нм, ВНТ містять частинки оксидів заліза FeO і Fe_2O_3 , карбиду заліза Fe_3C та $\alpha\text{-Fe}$ у внутрішній порожнині, на кінцях трубок 8 нм та 6 нм, відповідно. ВНТ, модифіковані кобальтом масової концентрації 30%, являють собою БВНТ, міжплощинна відстань між шарами графіту яких складає 0.34 нм, у внутрішній порожнині, на кінцях трубок, містить частинки кобальту та оксиду кобальту, розміром 10 нм. Дослідження залежностей магнітоопору від магнітного поля зразків БВНТ, модифікованих залізом мас. концентрації 29% та БВНТ, модифікованих кобальтом мас. концентрації 30%, проводилося в діапазоні температур від 4.2 К до кімнатних температур. Аналіз результатів магнітоопору, БВНТ, модифікованих кобальтом мас. концентрації 30%, вказує на наявність комбінації ефектів гігантського магнітоопору (ГМО) та анізотропного магнітоопорів.

Для зразків БВНТ, модифікованих залізом, мас. концентрації 20%, експериментальними дослідженнями магнітоопору встановлено, наявність ефектів асиметричного та анізотропного магнітоопорів.

Структура зразків БВНТ та ГНП, декорованих одночасно двома металами досліджувались методами рентгеноструктурного аналізу, скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсної спектроскопії. Загальною рисою для даних зразків є рівномірне розміщення металевої фази по поверхні та по краях вуглецевої фази. Зразок БВНТ, декорованих залізом та нікелем містить фазу FeNi_3 , розміром 20-40 нм, зразок БВНТ, декорованих кобальтом та залізом, містить фази Co , $\alpha\text{-Fe}$, FeO розміром 20-30 нм, зразок БВНТ, декорованих кобальтом та нікелем, містить частинки магнітної фази розміром 10-40 нм. Зразок ГНП, декорованих нікелем та залізом, для яких міжплощинна відстань вуглецевої фази складає 0,355 нм, структура добре впорядкована та має послідовність укладання АВАВ, містить частинки фази Ni та $\alpha\text{-Fe}$ розміром 40-60 нм. Для БВНТ та ГНП, декорованих $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$, наявний прояв ефекту гігантського магнітоопору. Для БВНТ, декорованих $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$ та $\text{Ni}_{20}\text{Co}_{80}$, магнітні частинки яких знаходяться в суперпарамагнітному стані, реалізується анізотропний ефект.

У роботі досліджувалась структура та магнітотransпорт масиву орієнтованих БВНТ. Результати рентгеноструктурного аналізу, електронної мікроскопії та термомагнітометрії показали масив, що БВНТ містить у внутрішній порожнині наночастинки $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3C , Fe_2O_3 розміром близько 15 нм. Для даних БВНТ при повздовжній орієнтації вимірювання магнітоопору спостерігається прояв ефекту гігантського магнітоопору.

Ключові слова: багатостінні вуглецеві нанотрубки, одностінні вуглецеві нанотрубки, графітові нанопластинки, гігантський магнітоопір, асиметричний магнітоопір, анізотропний магнітоопір.

SUMMARY

Shpylka D.O. Magnetic and magnetotransport properties of low-dimensional forms of carbon modified with magnetic metals. – Qualification scientific work in the form of a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the field of knowledge 10 Natural Sciences in the specialty 104 Physics and Astronomy. Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 2025.

The dissertation presents a study of the magnetic and magnetotransport properties of low-dimensional forms of carbon modified with magnetic metals. The influence of the structure and morphological composition of carbon nanostructures and the modifying magnetic phase on the magnetic and magnetotransport characteristics was investigated. To determine the regularities of the manifestation of magnetoresistance features, a wide range of carbon nanostructures, single-walled and multi-walled carbon tubes (CNT) and graphite nanoplates (GNP) modified with magnetic brooms Fe, Co, Ni of different concentrations and phase compositions were selected.

The work investigated the structure of unmodified multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) of different structural perfection. The results of X-ray structural analysis and infrared spectroscopy indicate the presence of low structural perfection, a significant number of defects and the presence of catalyst metal in the MWCNT sample, while in the MWCNT sample of high structural perfection there is a certain ordering between graphite layers and the absence of catalyst metal. It was experimentally determined that for these MWCNTs, the effects of weak localization and interaction of charge carriers are manifested.

Analysis of the X-ray diffraction pattern of low-concentration iron-modified MWCNTs determined that the highly intense 002 graphitization line corresponds to the interplanar distance $d_{002} = 0.344$ nm of carbon, and a number of lines corresponding to Fe_3C , $\gamma\text{-Fe}$, Fe_3O_4 were also detected. The presence of iron particles 10-15 nm in size and 120-140 nm in length in the internal cavity of MWCNT was determined by electron microscopy and

thermomagnetometry . Studies of the dependences of magnetoresistance on the magnetic field indicate the presence of giant and anisotropic magnetoresistance at room temperatures, at the same time, lowering the temperature to 77 K leads to the disappearance of these effects and the manifestation of the effect of weak localization of charge carriers.

The structure of single-walled CNTs modified with nickel has been studied in the work. Analysis of X-ray diffraction, electron microscopy and thermomagnetometry data indicates the presence of a multilayer carbon phase and the presence of nickel particles with a diameter of up to 1.5 nm in the internal cavity. Magnetoresistance studies of a bulk sample of single-walled CNTs synthesized using nickel as a catalyst have shown the presence of the asymmetric magnetoresistance effect in the given structure.

Studies of the structural and morphological composition of MWCNT modified with high concentrations of iron and cobalt were carried out by X-ray structural analysis, electron microscopy and thermomagnetometry. The structure of MWCNT modified with iron with a mass concentration of 29% and 20% is a multi-layered CNT, the interplanar distance between the graphite layers of which is 0.342 nm, contains particles of iron oxides FeO and Fe₂O₃ , iron carbide Fe₃C and α -Fe in the internal cavity, at the ends of the tubes and in the interplanar space with a size of 8 nm and 6 nm, respectively. The structure of MWCNT modified with cobalt with a mass concentration of 30% consists of MWCNT with an interplanar distance between the graphite layers of 0.34 nm in the internal cavity, at the ends of the tubes and in the interplanar space with a size of 10 nm there are particles of cobalt and cobalt oxide. The study of the dependences of the magnetoresistance on the magnetic field, samples of MWCNT modified with iron with a mass concentration of 29% and MWCNT modified with cobalt with a mass concentration of 30%, in the temperature range from 4.2 K to the diamond temperatures, indicates the presence of a combination of the effects of GMR and anisotropic magnetoresistance. For samples of MWCNT modified with iron with a mass concentration of 20%, experimental studies of magnetoresistance have established the presence of the effects of asymmetric and anisotropic magnetoresistance.

The structure of the samples of MWCNT and GNP decorated simultaneously with two metals was studied by X-ray structural analysis, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy. A common feature for these samples is the uniform distribution of the modifying phase on the surface and edges of the carbon phase. The sample of MWCNT modified with iron and nickel contains the FeNi_3 phase with a size of 20-40 nm, the sample of MWCNT modified with cobalt and iron contains the phases Co, α -Fe, FeO with a size of 20-30 nm, the sample of MWCNT modified with cobalt and nickel contains particles of the magnetic phase with a size of 10-40 nm. The GNP modified with nickel and iron, the interplanar distance of the carbon phase is 0.355 nm, the structure is well ordered and has the stacking sequence ABAB, contains particles of the Ni and α -Fe phases with a size of 40-60 nm. For MWCNT and GNPs decorated with $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$, there is a manifestation of the giant magnetoresistance effect. For MWCNT decorated with $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$ and $\text{Ni}_{20}\text{Co}_{80}$, which are in a superparamagnetic state on the surface of the MWCNT, an anisotropic magnetoresistive effect is realized.

The structure and magnetotransmission of the MWCNT array were studied in the work. The results of X-ray structural analysis, electron microscopy and thermomagnetometry showed that the MWCNT array contains nanoparticles in the internal cavity α -Fe, Fe_3C , Fe_2O_3 with a size of about 15 nm. For these MWCNT, when measuring magnetoresistance in the longitudinal orientation, the manifestation of the giant magnetoresistance effect is observed.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes, single-walled carbon nanotubes, graphite nanoplatelets, giant magnetoresistance, asymmetric magnetoresistance, anisotropic magnetoresistance.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

у яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Ovsienko, I. v., Len, T. A., Matzui, L. Yu., Normand, F. le, Tsaregradskaya, T. L., Saenko, G. v., & **Shpylka, D. O.** (2021). Intercalated multiwall carbon nanotubes with cobalt: structure and properties. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1–12. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1861525>
2. Ovsienko, I. v., Tsaregradskaya, T. L., **Shpylka, D. O.**, Matzui, L. Y., Saenko, G. v., Ritter, U., Len, T. A., & Prylutsky, Y. I. (2021). Magnetoresistance of Carbon Nanotubes Filled by Iron. *Proceedings of the 2021 IEEE 11th International Conference “Nanomaterials: Applications and Properties”, NAP 2021*, 1–5. <https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568395>
3. **Shpylka, D. O.**, Ovsienko, I. v., Len, T. A., Matzui, L. Y., Trukhanov, S. v., Trukhanov, A. v., & Yakovenko, O. S. (2022). The features of the magnetoresistance of carbon nanotubes modified with Fe. *Ceramics International*, 48(14), 19789–19797. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.253>
4. **Shpylka, D.**, Ovsienko, I., Len, T., Syvolozhskyi, O., Matzui, L., Mirzoiev, I., Tsaregradskaya, T., & Saenko, G. (2022). Magnetoresistance of Graphite Nanoplatelets Simultaneously Modified with Nickel and Iron. *2022 IEEE 12th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, TPNS02-1-TPNS02-6. <https://doi.org/10.1109/NAP55339.2022.9934152>
5. **Shpylka, D.**, Ovsienko, I., Len, T., Matzui, L., Prylutsky, Yu. I., & Tsaregradskaya, T. (2023). Asymmetric Magnetoresistance of Single-Walled Carbon Nanotubes Filled by Nickel. *2023 IEEE 13th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, TPNS01-1-TPNS01-6. <https://doi.org/10.1109/NAP59739.2023.10310929>

6. **Shpylka, D. O.**, Ovsiienko, I. v., Len, T. A., Matzui, L. Yu., Prylutsky, Y. I., Mirzoiev, I., & Tsaregradskaya, T. L. (2023). *Transport Properties of Surface-Modified Single-Walled Carbon Nanotubes* (pp. 51–73). https://doi.org/10.1007/978-3-031-42704-6_5
7. Zaiats, D., **Shpylka, D.**, Ovsiienko, I., & Matzui, L. (2024). Magnetoresistance of nanocarbon structure modified by NiFe. *Bulletin of Taras Shevchenko National University of Kyiv. Series: Physics and Mathematics*, 2, 89–95. <https://doi.org/10.17721/1812-5409.2024/2.14>

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. Ovsiienko I.V., Marinin O.D., Len T.A., **Shpylka, D.O.**, Matzui L.Yu., Prylutsky Yu.I., Mirzoiev I.G., Berkutov I. B., Ritter U. Angular dependence of magnetoresistance of filled with iron carbon nanotubes. International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2020) 2020, 26-29 August, Lviv, Ukraine. Abstract book. P. 126
2. I. V. Ovsiienko, T. A. Len, L. Yu. Matzui, F. Le Normand, T. L. Tsaregradskaya, G. V. Saenko., **Shpylka, D.O.** Two stage intercalation of multiwall carbon nanotubes with cobalt. International conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM – 12). June 1-5, 2020, Kamianets-Podilskyi, Ukraine. Conference abstract, p. 147.
3. Len T.A., Ovsiienko I.V., Marinin O.D., Matzui L.Yu., Prylutsky Yu.I., **Shpylka D.O.** The magnetoresistance of single wall carbon nanotubes modified by nickel. The 21-th Young Scientists Conference "Optics and High Technology Material Science (SPO-2020). September 25-26, 2020, Kyiv, Ukraine. Abstract book p.104.
4. **Shpylka D.O.**, Ovsiienko I.V., Len T.A., Matzui L.Yu., Trukhanov Alex.V. Magnetoresistance of modified by cobalt carbon nanotubes International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2021) 2021, 25-28 August, Lviv, Ukraine. Abstract book. P. 39.

5. I. V. Ovsiienko, **D.O. Shpylka**, L. Yu. Matzui, T. A. Len, T. L. Tsaregradskaya, G. V. Saenko, Yu.I. Prylutsky, Uwe Ritter Magnetoresistance of carbon nanotubes filled by iron. 2021 IEEE 11th International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2021). 11th International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2021) Odesa, Ukraine, Sept. 5-11, 2021
6. Shpylka D.O., Ovsiienko I.V., Len T.A., Matzui L.Yu., Prylutsky Yu.I. Tsaregradskaya T.L, Mirzoiev I.G., "Transport properties of surface modified single-walled carbon nanotubes", International research and practice conference Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2022) 2022, 25-27 August, Lviv, Ukraine. Abstract book. P. 26
7. Ovsiienko I.V., Len T.A., Matzui L.Yu., **Shpylka D.O.**, Naumova D.D. "Transverse resistivity of acceptor graphite intercalation compounds" International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2022) 2022, 25-27 August, Lviv, Ukraine. Abstract book. P. 25
8. **D. Shpylka**, I. Ovsiienko, T. Len, O. Syvolozhskyi, L. Matzui, I. Mirzoiev, "Magnetoresistance of nanocarbon structures modified with nickel and iron", International Advanced Study Conference on Condensed Matter and Low Temperature Physics "CM & LTP". Charkiv, Ukraine, June 2022
9. **Shpylka D.O.**, Ovsiienko I.V., Len T.A., Matzui L.Yu., Naumova D.D. Effect of phase transitions on the electrical conductivity of graphite intercalation compound with bromine. International research and practice conference Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2023) 2023, 16-19 August, Bukovel, Ukraine. Abstract book. P.57.
10. **Shpylka, D.**, Ovsiienko, I., Len, T., Matzui, L., Prylutsky, Yu. I., & Tsaregradskaya, T. Asymmetric Magnetoresistance of Single-Walled Carbon Nanotubes Filled by Nickel. *2023 IEEE 13th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2023)*

11. **Shpylka D.O.**, Ovsienko I.V., Len T.A., Matzui L.Yu., Zaiats D.O. Magnetic and magnetotransport properties of nanocarbon structures modified by cobalt. International research and practice conference Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2024) 1-24 of August 2024, Uzhhorod, Ukraine
12. Zaiats D. , Ovsienko I. , **Shpylka D.**, Len T. , Matzui L. , Mirzoev I. , Beliayev Ye. Magnetoresistance of carbon nanotubes modified by NiFe, CoFe and CoNi. International research and practice conference Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2024) 1-24 of August 2024, Uzhhorod, Ukraine

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗАНЧЕНЬ.....	16
ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1. МЕТОДИ МОДИФІКАЦІЇ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ ФОРМ КАРБОНУ, МЕТАЛАМИ ТА ЇХ ВПЛИВ НА МАГНІТНІ ТА МАГНІТОТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ.....	24
1.1. Методи модифікації вуглецевих нанотрубок.....	24
1.2. Магнітні та магнітотранспортні властивості вуглецевих нанотрубок	33
1.3. Методи модифікації графенових нанопластинок та вплив структурних змін на властивості графену	42
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР, МОДИФІКОВАНИХ МЕТАЛАМИ	49
2.1. Методи отримання низькорозмірних вуглецевих наноструктур, вихідних та модифікованих металами	49
2.1.1. Методи отримання багатостінних вуглецевих нанотрубок з різною структурною досконалістю	49
2.1.2. Методи отримання БВНТ, модифікованих залізом низької концентрації... ..	50
2.1.3. Методи отримання одностінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих нікелем низької концентрації	50
2.1.4. Методи отримання багатостінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих магнітними металами високої концентрації	50
2.1.5. Методи отримання БВНТ, модифікованих двома металами одночасно.....	51
2.1.6. Методи отримання графітових нанопластинок, модифікованих двома металами одночасно	51
2.1.7. Методи отримання масиву орієнтованих багатостінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих залізом.....	52
2.2. Структурно-морфологічний аналіз вуглецевих нанотрубок різної структурної досконалості та вуглецевих наноструктур, модифікованих металами	52
2.2.1. Структурно-морфологічний аналіз багатостінних вуглецевих нанотрубок з різною структурною досконалістю	52
2.2.2. Структурно-морфологічний аналіз багатостінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих залізом низької концентрації.....	57

2.2.3. Структурно-морфологічний аналіз одностінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих нікелем	59
2.2.3. Структурно-морфологічний аналіз багатостінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих магнітними металами високої концентрації	61
2.2.4. Структурно-морфологічний аналіз багатостінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих двома металами одночасно	63
2.2.5. Структурно-морфологічний аналіз графітових нанопластинок, модифікованих двома металами одночасно	68
2.2.6. Структурно-морфологічний аналіз масиву орієнтованих багатостінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих залізом.	69
2.3. Методи дослідження та аналіз параметрів магнітної фази, низькорозмірних вуглецевих структур.	72
2.3.1. Аналіз магнітної сприйнятливості багатостінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих залізом низької концентрації	73
2.3.2. Аналіз магнітної сприйнятливості одностінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих нікелем	74
2.3.2. Аналіз магнітної сприйнятливості багатостінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих металами високої концентрації	75
2.3.3. Аналіз магнітної сприйнятливості масиву багатостінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих залізом	77
2.4. Методи виготовлення об'ємних зразків нанорозмірних вуглецевих матеріалів та вимірювання електро- та магнітоопору	80
2.4.1. Виготовлення об'ємних зразків	80
2.4.2. Методика вимірювання електроопору	81
2.4.3. Методика вимірювання магнітоопору	82
2.4.4. Методика вимірювання магнітоопору масиву багатостінних вуглецевих нанотрубок	83
2.5 Висновки до розділу	84
РОЗДІЛ 3. МАГНІТООПІР ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК З РІЗНИМ СТУПЕНЕМ СТРУКТУРНОЇ ДОСКОНАЛОСТІ	86
3.1. Електроопір об'ємних зразків вуглецевих нанотрубок з різним ступенем структурної досконалості	86

3.2. Магнітоопір об'ємних зразків БВНТ з різним ступенем структурної досконалості.....	90
3.3. Слабка локалізація і взаємодія носіїв заряду	94
3.4. Висновки до розділу	102
РОЗДІЛ 4. МАГНІТООПІР ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР, МОДИФІКОВАНИХ МАГНІТНОЮ ФАЗОЮ.....	103
4.1. Багатостінні вуглецеві нанотрубки, модифіковані металами низької концентрації.....	110
4.1.1. Багатостінні вуглецеві нанотрубки, модифіковані залізом низької концентрації.....	110
4.1.2. Багатостінні вуглецеві нанотрубки, модифіковані нікелем низької концентрації.....	117
4.2. Багатостінні вуглецеві нанотрубки, модифіковані магнітними металами високої концентрації.....	120
4.2.1. Багатостінні вуглецеві нанотрубки, модифіковані залізом високої концентрації.....	120
4.2.2. Багатостінні вуглецеві нанотрубки, модифіковані кобальтом високої концентрації.....	128
4.3. Вуглецеві карбонові низькорозмірні матеріали модифіковані двома магнітними металами одночасно.....	133
4.3.1. Багатостінні вуглецеві нанотрубки, декоровані Ni та Fe	133
4.3.2. Багатостінні вуглецеві нанотрубки, декоровані Co та Fe.....	136
4.3.3. Багатостінні вуглецеві нанотрубки, декоровані Ni та Co.....	137
4.3.4. Графітові нанопластики, модифіковані Ni та Fe.....	143
4.4. Висновки до розділу.....	144
РОЗДІЛ 5. МАГНІТООПІР МАСИВУ ОРІЄНТОВАНИХ БАГАТОСТІННИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК, ЗАПОВНЕНИХ ЗАЛІЗОМ	147
5.1. Магнітоопір вздовж осі багатостінних вуглецевих нанотрубок	147
5.2. Магнітоопір перпендикулярно осі багатостінних вуглецевих нанотрубок	149
5.3. Висновки до розділу	154
ВИСНОВКИ.....	155
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	158

ДОДАТКИ.....	174
--------------	-----

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗАНЧЕНЬ

ГНП	–	Графітові нанопластины
ВНТ	–	Вуглецеві нанотрубки
БВНТ	–	Багатостінні вуглецеві нанотрубки
ОВНТ	–	Одностінні вуглецеві нанотрубки
ГМО	–	Гігантський магнітоопір
АМО	–	Анізотропний магнітоопір
FC	–	Охолодження в зовнішньому магнітному полі
ZFC	–	Охолодження без зовнішнього магнітного поля
УФО	–	Ультрафіолетове опромінення
ЕДС	–	Енергодисперсійна спектроскопія
ПЕМ	–	Просвічуюча електронна мікроскопія

ВСТУП

Актуальність теми. Інформаційні технології є однією з важливих тем 21 століття. Оскільки закон Мура поступово втрачає свою дію, звичайна електроніка на основі заряду в найближчому майбутньому закінчиться. Розробка альтернативних високошвидкісних і малоенергоємних інформаційних технологій є гостро необхідною. Було запропоновано багато нових рішень, таких як: молекулярна електроніка, наноелектроніка, спінтроніка та квантово-інформаційні методи, серед яких спінтроніка є однією з найбільш перспективних. У 1990-х роках термін «спінтроніка» був створений для позначення технологій, які використовують квантово-механічну властивість електрона, відому як «спін», що має лише два квантових стани: спін-вгору і спін-вниз. Щоб не відставати від постійно зростаючого обсягу даних, наше суспільство різко збільшило ємність для їх зберігання. Пристрої пам'яті одночасно зменшилися в розмірах. Частково це зростання ємності зберігання даних при менших розмірах полегшує перенесення та обмін онлайн-матеріалами, такими як музика і фотографії, на мобільних пристроях. Цю галузь досліджень і технологій часто називають спінтронікою, оскільки значна частина цього технологічного прориву стала можливою завдяки контролюванню спінового ступеня свободи електронів у схемах.

Після відкриття ефекту гігантського магнітоопору у 1980-х роках дослідження в галузі спінтроніки набули стрімкого розвитку. Однією з новітніх технологій, яка дозволить наноелектронним пристроям наступного покоління мати більше пам'яті та обчислювальних можливостей, використовуючи при цьому менше електроенергії, є спінтроніка. Такі пристрої використовують ступінь свободи, який мають спіни електронів та/або дірок, що також можуть взаємодіяти з їхніми орбітальними моментами. Спіною поляризацією в цих пристроях керують або магнітні шари, що діють як спін-поляризатори чи спін-поляризатори/аналізатори, або спін-орбітальний зв'язок. Дослідження вуглецевих матеріалів зосереджені на вуглецевих нанотрубках і

графені. Хоча вуглець існує в різних алотропних формах, ці дві речовини мають низьку розмірність і високу кристалічну чистоту, що відкриває двері для кількох незвичайних квантових ефектів. Інжекція та транспорт спіну у вуглецевих матеріалах, таких як вуглецеві нанотрубки, графен, фулерен та органічні матеріали, називаються «спінтронікою на основі вуглецю». Вони можуть демонструвати сильне довгострокове магнітне впорядкування і мають широке застосування при введенні магнітних моментів. Крім того, застосування повністю вуглецевих матеріалів можуть скоротити попит на важливі матеріали, що використовуються в напівпровідниковому секторі (наприклад, індій та галій).

Необхідно осмислити історію магнітного зв'язку та вдосконалити цю важливу характеристику для створення нових і значно покращених спінтронних пристроїв. Водночас традиційні дослідження гібридів чистого вуглецю та магнітних металів, продовжують стрімко розвиватися.

При створенні композитів з регульованими магнітними характеристиками вуглецеві компоненти є важливими, оскільки вони слугують шаблонами для магнітних одиниць. Різні види вуглецевих наноматеріалів використовуються для екранування та стабілізації інкапсульованих магнітних частинок шляхом формування комірок з високою когезією. Для правильного розуміння спінтроніки на основі вуглецю дуже важливо оцінити останні дослідження в цій галузі.

Вважається, що матеріали на основі вуглецю, особливо графен і вуглецеві нанотрубки, є кращим вибором ніж традиційні метали і напівпровідники, з точки зору їх великих відстаней спінової релаксації. Спіновий струм може проходити макроскопічні відстані в графені та вуглецевих нанотрубках завдяки слабким спін-орбітальним і надтонким зв'язкам у вуглецевих матеріалах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційне дослідження є частиною наукової роботи, що проводиться на кафедрі загальної фізики фізичного факультету КНУ імені Тараса Шевченка в лабораторії «Фізичне

матеріалознавство твердого тіла». Роботу було виконано в рамках держбюджетної теми: №21БФ051-02 «Абсорбційні матеріали на основі карбоновмісних оболонкових структур для мікрохвильового діапазону електромагнітного випромінювання» (№ держ. реєстрації 0121U112085, 2021-2023рр.).

Мета і завдання дослідження. Експериментально та теоретично встановити вплив структурно-морфологічного складу низькорозмірних карбонів та їх модифікованих металами форм на закономірності формування механізмів магнітоопору. Для досягнення мети планується виконати наступні завдання:

- детально вивчити структурно-морфологічні характеристики вихідних та модифікованих магнітними металами нанорозмірних карбонових структур, типу, характеру розподілу та концентрації магнітної фази.
- експериментально дослідити електро- та магнітоопір різних типів низькорозмірних карбонових наноструктурних матеріалів, експериментально виявити взаємозв'язок між типом низькорозмірних карбонових наноструктурних матеріалів, типом модифікуючого металу, характером розподілу, концентрацію та розмірами металевих частинок та електро- та магнітоопором в широкому температурному діапазоні та магнітних полів.
- встановити вплив типу низькорозмірних карбонових наноструктурних матеріалів, типу модифікуючого металу, характеру розподілу, концентрації та розмірів металевих частинок на механізми формування магнітоопору.

Об'єкт дослідження: структура, електричні та магнітні властивості вуглецевих наноструктур модифікованих металами.

Предмет дослідження: особливості магнітних та магнітотransпортних властивостей вуглецевих наноструктур внаслідок модифікації металами.

Методи дослідження: скануюча, просвічуюча електронна мікроскопія (Mira3, Vega 3 Tescan); інфрачервона спектроскопія (Spectrum BX FT-IR, Perkin Elmer), рентгенівська дифрактометрія (DRON-4-07); дослідження температурних

залежностей електропровідності на постійному струмі 4-зондовим методом; дослідження температурних залежностей магнітоопору; магнітна сприйнятливість вимірювалась методом Фарадея у високотемпературному інтервалі, польові та температурні залежності намагніченості вимірювалися на вібраційному магнетометрі (LDJ-9500, LDJ Electronics, Troy, MI 48099, USA).

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Показано, що для систем з одностінних ВНТ та модифікуючої магнітної фази, розміри частинок якої співставні з товщиною стінок одностінних ВНТ, присутній ефект асиметричного магнітоопору, основними критеріями прояву якого є магнітна неоднорідність зразка та наявність нанорозмірних частинок магнітної фази, які спричинюють існування холівської поперечної напруги вздовж зразка.
2. Модифікація магнітними металами БВНТ, феромагнітними частинками, що знаходяться у внутрішній порожнині БВНТ, призводить до виникнення гістерезису в залежностях магнітоопору від магнітного поля, який пов'язується з проявом гігантського магнітоопору, що має місце в шаруватих або кластерних системах, які складаються з магнітних та немагнітних матеріалів, та спричинений спінзалежним розсіюванням носіїв заряду в БВНТ на магнітних моментах атомів магнітної фази.
3. Для БВНТ, модифікованих одночасно декількома феромагнітними домішками з різними коерцитивними силами і різною магнітною орієнтацією, ефект гігантського магнітоопору спостерігається при різних взаємних орієнтація магнітного поля та струму через зразок, причому антипаралельна орієнтація магнітних моментів феромагнітних фаз досягається за рахунок різної коерцитивної сили.
4. Встановлено, що модифікація одночасно феромагнітними та антиферомагнітними домішками БВНТ, є наслідком прояву ефекту гігантського магнітоопору. Причому даний ефект може спостерігатися тільки нижче температури Нееля для антиферомагнітної фази, у той же час антипаралельна орієнтація магнітних моментів феромагнітної та антиферомагнітної фаз зумовлена обмінною анізотропією.

5. Показано, що за умови розміщення магнітної домішки у внутрішній порожнині БНТ у суперпарамагнітному стані, прояв гігантського магнітоопору є суттєво меншим, ніж у випадку модифікації феромагнітними домішками, при цьому в магнітоопорі проявляється асиметричний та анізотропний магнітоопір.
6. Експериментально виявлені ефекти гігантського та анізотропного магнітоопору, у графітових нанопластинках модифікованих одночасно двома металами. Прояв даних ефектів вказує на те, що для модифікованих магнітними домішками шаруватих нанокарбонових структур має місце взаємодія носіїв заряду в графітових шарах з магнітними моментами атомів модифікуючих металів.
7. Показано, що внутрішня структура масиву орієнтованих заповнених у внутрішній порожнині магнітною фазою БВНТ відповідає умовам реалізації в ній як повздовжнього, так і поперечного гігантського магнітоопору. Величина повздовжнього гігантського магнітоопору (магнітоопір вздовж осі БВНТ) перевищує поперечний магнітоопір (в напрямку перпендикулярно осі БВНТ) в ~ 250 разів, що пояснюється низькою провідністю масиву орієнтованих БВНТ в напрямку перпендикулярно осі БВНТ.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлений в роботі взаємозв'язок між типом і концентрацією магнітних домішок, а також фізичними властивостями вуглецевих наноструктур дозволить розробити наукове підґрунтя для впровадження технологічних процесів одержання вуглецевих наноструктур, модифікованих магнітними металами з наперед заданими характеристиками. Практичне значення одержаних результатів визначається комплексним характером проведених досліджень вуглецевих наноструктур, що можуть бути застосовані для створення матеріалів із регульованим набором фізичних параметрів. Результати даної роботи можуть бути враховані при розробленні спінових транзисторів, фільтрів, елементів пам'яті і датчиків на основі ефекту магнітоопору.

Особистий внесок здобувача. Дисертант брав активну участь у всіх етапах наукового дослідження. Автор роботи самостійно проводив аналіз літературних джерел по темі дисертації. Постановка мети та завдань дослідження, вибір матеріалів і методів дослідження було здійснено в результаті спільної роботи з науковим керівником Мацуї Л. Ю. Здобувач особисто проводив експериментальні вимірювання електроопору і магнітоопору, що наведені в роботі. NiFe, FeCo та CoNi було отримано за участю м.н.с. А. В. Вакалюк у лабораторії хімічного факультету КНУ. Автор особисто опрацював результати вимірювань та приймав активну участь в їх обговоренні та аналізі. Здобувач брав безпосередню участь у написанні та оформленні публікацій за темою роботи. Обговорення отриманих даних та інтерпретація результатів проводились разом із співавторами.

Апробація матеріалів дисертації. Результати дисертаційного дослідження доповідались на наукових семінарах кафедри загальної фізики Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Крім того, основні результати роботи були представлені на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях: «International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2021)» (м. Львів, Україна, 2021 р.); «International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2022)» (м. Львів, Україна, 2022 р.); IEEE 13th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” (IEEE NAP-2023) (м. Братислава, Словачина 2023); IEEE 12th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” (IEEE NAP-2022) (м. Краків, Польща, 2022); IEEE 11th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” (IEEE NAP-2021) (м. Одеса, Україна, 2021); «International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2023)» (м. Поляниця, Україна, 2023 р.); «International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2024)» (м. Ужгород, Україна, 2024 р.);

Публікації. За результатами дисертаційного дослідження опубліковано 19 наукових робіт, з них 7 статей у наукових фахових виданнях та 12 тез доповідей конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатку. Загальний обсяг дисертації становить 177 сторінки, у тому числі 134 сторінок основного тексту. Дисертація містить 8 таблиць, 68 рисунків, бібліографію, яка включає 117 посилань на праці вітчизняних і зарубіжних авторів та 1 додаток.

РОЗДІЛ 1. МЕТОДИ МОДИФІКАЦІЇ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ ФОРМ КАРБОНУ, МЕТАЛАМИ ТА ЇХ ВПЛИВ НА МАГНІТНІ ТА МАГНІТОТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ

1.1. Методи модифікації вуглецевих нанотрубок

На сьогоднішній день існує безліч методів для наповнення та декорування вуглецевих нанотрубок, вибір яких здебільшого залежить від типу вуглецевих нанотрубок (ВНТ) (одношарові або багатшарові, окремі трубки або пучки/масиви) та матеріалу наповнювача, а також його фізичних властивостей. Внутрішні об'єми вуглецевих нанотрубок можуть бути наповнені за допомогою методів у рідкій, твердій або паровій фазі. Таким чином, розчинність, температура плавлення і кипіння, а також температура розкладання є важливими параметрами, які необхідно враховувати під час процесу синтезу.

Розглянемо два основні підходи до синтезу модифікованих наноструктур на основі вуглецю: *in-situ*, коли ріст вуглецевих нанотрубок і процес наповнення здійснюються в рамках одного і того ж процесу, та *ex-situ*, або пост-ростовий, коли наповнення або декорування проводиться окремо після синтезу вуглецевих нанотрубок.

Синтез *in-situ* (поєднаний ріст і заповнення)

Синтез модифікованих ВНТ може здійснюватися переважно двома методами росту: хімічним осадженням з пари в присутності каталізатора і дуговим розрядом [1, 2]. У другому випадку, процес синтезу потребує каталізатора (часто металу) для контролю кінетики реакції (розкладу прекурсора, діаметру трубок тощо) і прекурсору вуглеводню, який представляє собою джерело вуглецю для утворення стінок ВНТ (для чистих трубок часто використовують додаткове джерело вуглеводню). Весь процес сильно залежить від специфічних експериментальних умов, за яких каталізатор, необхідний для ініціювання росту стінок вуглецю, втиснутий і вмонтований всередину трубок. Цей підхід принципово обмежений матеріалами, які

є каталізаторами для вуглецю (перехідні метали, такі як нікель, кобальт і залізо), хоча також були зафіксовані деякі дослідження по інкапсуляції інших матеріалів [3]. Використання органометалічних сполук, що містять ці метали, є підходящим для синтезу (Fe, Co, Ni)-модифікованих ВНТ, феромагнітна природа цих каталізаторів також дозволяє синтез феромагнітних наночастинок/нанопровідників, інкапсульованих у ВНТ [4], виготовлення яких в іншому випадку не було б простим. Низька розчинність металоценів (фероцен, кобальтцен і нікельцен) призводить до утворення метастабільних карбідів, що робить ці каталізатори досить ефективними. Заповнення сплавами (т.е. Fe-Co) також можливе шляхом змішування, наприклад, порошків фероцену і кобальтцену [5] або шляхом розчинення обох сполук у толуолі до росту вуглецевих нанотрубок [6].

У випадку ВНТ, вирощених методом дугового розряду, стандартна процедура росту дещо змінюється так, щоб графітовий анод міг також містити порошок модифікуючого матеріалу, цього можна досягти як змішуванням порошку безпосередньо з графітовим порошком, так і заповненням отвору в графітовій мішені. Потім процес росту проводиться аналогічно синтезу вихідних ВНТ. Один з недоліків цієї техніки полягає в тому, що через підвищені температурні градієнти, які утворюються всередині камери, досягти ефективності та контролю процесу заповнення важко, порівняно, наприклад, з методами осадження з газової фази (CVD). Присутність сірки в камері сприяє більш ефективному заповненню в процесах дугового розряду [7, 8]. Однак методи дугового розряду зазвичай не підходять для синтезу феромагнітних нанотрубок (крім кількох винятків [9]), оскільки ці метали мають тенденцію утворювати тверdotільні краплі С-металів, які інкапсульовані у вигляді карбиду всередині трубок або викидаються з зони плазми, щоб потім ініціювати ріст нових пустих трубок.

У випадку модифікованих ВНТ, безсумнівно, цікаво дослідити процес, що призводить до комбінованого росту, для якого потрібно пояснити не лише

формування вуглецевої оболонки, але й реалізацію заповнення *in situ*, останнє представляє собою додаткове обмеження на весь процес синтезу. У дослідженні [10] запропонували метод зростання з відкритим кінцем, як показано на рисунку 1.1(a), разом із існуванням двох різних швидкостей зростання.

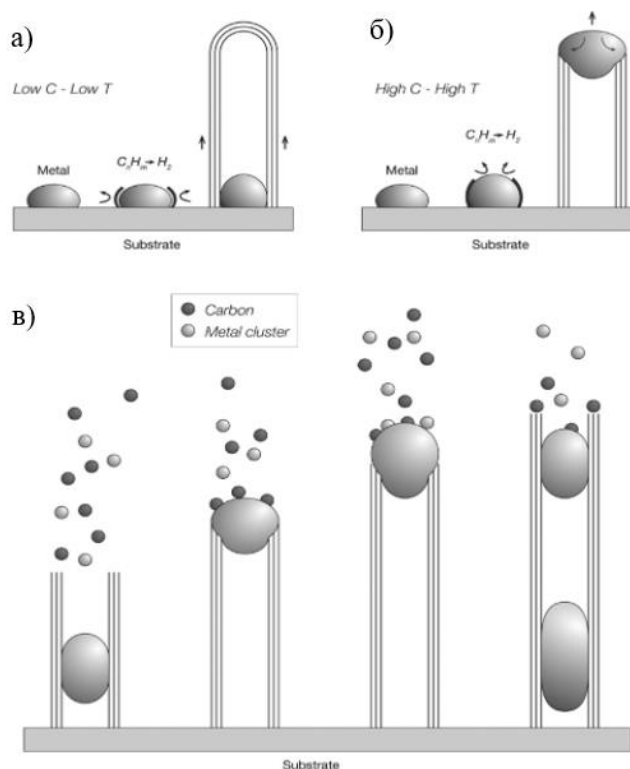


Рис. 1.1. (а) Ріст на основі та (б) на основі вершини. (в) Комбінований підхід, що передбачає можливу комбінацію механізмів росту основи та верхівки[13].

Перший етап, в якому каталізатор відривається від субстрату, і гідрокарбонати ініціюють формування стінки (фаза повільного зростання з відкритими краями ВНТ), за яким слідує падіння каталізатора на вже ініційовану і зростаючу трубку, ставши таким чином новим місцем для нуклеації та зростання (фаза швидкого зростання вуглецевих стінок). Цей двоетапний механізм зростання веде до остаточного включення металевого каталізатора всередину внутрішнього об'єму трубки. На цьому етапі важливо зазначити, що відкриті краї ВНТ є необхідною умовою для здійснення процедури заповнення, при цьому дозволяючи продовження процесу зростання стінки. У цьому контексті Лі та колеги запропонували, що закриття країв трубки може

бути заблоковане так званим механізмом "скутерного руху", при якому рухомий металевий кластер навколо відкритого кінця запобігає закриттю країв ВНТ [11].

З іншого боку, також було запропоновано, що *in-situ* зростання заповнених металом нанотрубок може бути зумовлене механізмом з основою з відкритим краєм [12], як показано на рис. 1.2. б), де заповнення є результатом накопичення залізних нанокластерів, що падають на відкритий край і, якщо діаметр дозволяє, дифундують всередину внутрішнього об'єму трубки. Запропоновано комбінований підхід [13], оснований на двох раніше описаних механізмах (рис. 1.2. в). На самому початку спостерігається зростання з основи, а потім зростання з краю, з припущенням, що частинки каталізатора плавають: це може відповідним чином описати синтез вуглецевих нанотрубок, заповнених металом. Цей "змішаний" підхід також надає певне розуміння просторового розподілу металевих частинок і кластерів всередині ВНТ, а також появи несподіваних особливостей, таких як вигини та гілки, які часто спостерігаються в цих випадках [14, 15].

У роботі [16] запропонували модифікований метод хімічного осадження з паровою плазмою, що активується мікрохвилями, при якому додаткове джерело міді (у формі стрижня) вводиться в камеру під час процесу зростання. Зміна довжини мідних електродів дозволяє добре контролювати концентрацію мідних кластерів у плазмі, як тільки плазма запалюється, атомні кластери міді вивільняються з мідних електродів. Кількість мідних кластерів залежить від густини плазми та площі поверхні електрода Си, що забезпечує хороший контроль концентрації кластерів Си. Однак складно безпосередньо кількісно визначити, а отже, і контролювати, щільність кластерів у плазмі під час процесу зростання.

Заповнення *ex-situ*(модифікація після вирощення)

Як вже згадувалося, техніка заповнення вуглецевих нанотрубок вимагає обов'язкової наявності відкритих кінців; отже, якщо вирощені трубки вже не є відкритими, необхідні процедури відкриття кінців перед тим, як почати заповнення.

Видалення кінців трубок можна здійснити переважно двома способами: термічно в окислювальному середовищі (повітря або кисень) або хімічно, за допомогою кислот, здатних окислювати поліароматичний вуглець [17]. Ці методи є досить ефективними для відкриття ОВНТ, а також БВНТ, проте мають певні недоліки.

У випадку рідинного методу, окислювальний процес залишає осад, який має тенденцію вкривати трубку, що обмежує подальші обробки (тобто заповнення). Отже, окислення в газовій фазі є зазвичай переважним варіантом, також завдяки простоті самого процесу: термічна обробка при температурі приблизно 400 °С в печі, де конвекція сприяє руху окислювального газу і створює отвори в трубках. В обох випадках (рідинний і газовий фазі) і для всіх видів нанотрубок, через екстремальну міцність зв'язків вуглець-вуглець у графеновій решітці, що формує стінки, процес відкриття країв трубки часто починається на дефектних ділянках (насправді, закриті краї часто мають пентагони і гептагони, що відповідають за кривизну кришки).

Для процедур заповнення та декорування доступні різні методи, які в основному залежать від матеріалів та типів трубок. Запропоновані підходи з використанням аналітичної хімії для виготовлення заповнених вуглецевих нанотрубок. Дослідники [10] використовували ОВНТ, виготовлені методом лазерної абляції, після відкриття та очищення кислотною обробкою, вуглецеві нанотрубки переносять у колбу з насиченим розчином хлориду заліза (FeCl_3) та піддають ультразвуковому очищенню протягом кількох хвилин. Довгі години перемішування (48 годин) та ретельне промивання в хлорводневій кислоті (HCl), а також багаторазове центрифугування у дистильованій воді були критично важливими для отримання розчину трубок, заповнених FeCl_3 . Нагрівання до 600 К в повітрі розкладає хлорид заліза на залізо і хлор [18], таким чином залишаючи вуглецеві нанотрубки заповненими залізом. Крім того, Ін і колеги [19] використовували укорочені та відкриті БВНТ з використанням суміші концентрованих сірчаної та нітратної кислот, а потім ультразвукового очищення, фільтрації та ретельного промивання, на які суперпарамагнітні

наночастинки були сильно прикріплені шляхом розкладу фероцену при 425 °C протягом 2 годин, таким чином отримуючи БВНТ заповнені залізом [20].

Заповнення вуглецевих нанотрубок також може бути досягнуто з газової фази: пар модифікуючого матеріалу вводиться у вакуумну колбу, яку нагрівають до температури пароутворення, або сублімації (або трохи вище) модифікуючого матеріалу. В умовах високого парціального тиску пар починає конденсуватися і під дією капілярної сили прагне дифундувати до внутрішнього об'єму трубки, коли система охолоджується. Метод газової фази є простим шляхом для виготовлення модифікованих ВНТ, з потенціалом для високої швидкості заповнення, високої чистоти та однорідності модифікуючого матеріалу. Його можна застосовувати як до ОВНТ, так і до БВНТ [21, 22, 23]. Деякі обмеження в термінах модифікуючих матеріалів пов'язані з експериментальними умовами, такими як температура пароутворення та сублімації, яка не повинна перевищувати $\sim 1000-1200$ °C, щоб зменшити ефект ущільнення відкритих нанотрубок (ефект графітизації стає значним при цих температурах і вище) та будь-яку реакцію з вуглецем, що забезпечує ефективний процес заповнення, і у випадку сполук процес обмежений матеріалами, які випаровуються/сублімують без розкладу. Хоча ці аспекти потрібно враховувати, метод газової фази має величезний потенціал для впровадження процедури заповнення у виробництво гібридних вуглецевих нанотрубок у великому масштабі.

Заповнення рідкою фазою надзвичайно залежить від фізичної взаємодії між модифікуючою рідиною та ВНТ, що зазвичай регулюється законом Юнга-Лапласа для капілярного зволоження. Якщо використовувати розчинник, зволоження не є великою проблемою, оскільки поверхневі натяги найбільш часто використовуваних розчинників менші за 80 мН/м. З іншого боку, в'язкість безумовно є ще одним параметром, який слід враховувати при використанні цього синтетичного методу. Крім того, для матеріалів, що є сильними окисниками (наприклад, CrO_3), запропоновано двоступеневий процес [24], в якому спочатку сирий матеріал

заповнюється всередину ВНТ за допомогою капілярної дії [25], а потім заповнення перетворюється у бажаний оксид за допомогою специфічних процедур відпалу.

У випадку вуглецевих нанотрубок, модифікованих наночастинками кобальту, заповнення можна легко досягти, розподіливши ВНТ у попередньо приготовленій суспензії, що містить олеїнову кислоту разом із комплексом стеарату кобальту, а потім довівши всю суміш до термічного розкладу (318 °C) [26]. Рисунок 1.2 показує зображення, отримані за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії при різних збільшеннях, окремих вуглецевих нанотрубок, заповнених кобальтовими частинками діаметром ≈ 50 нм, які вказані темнішими та світлішими ділянками на зображеннях, залежно від використовуваної техніки детекції.

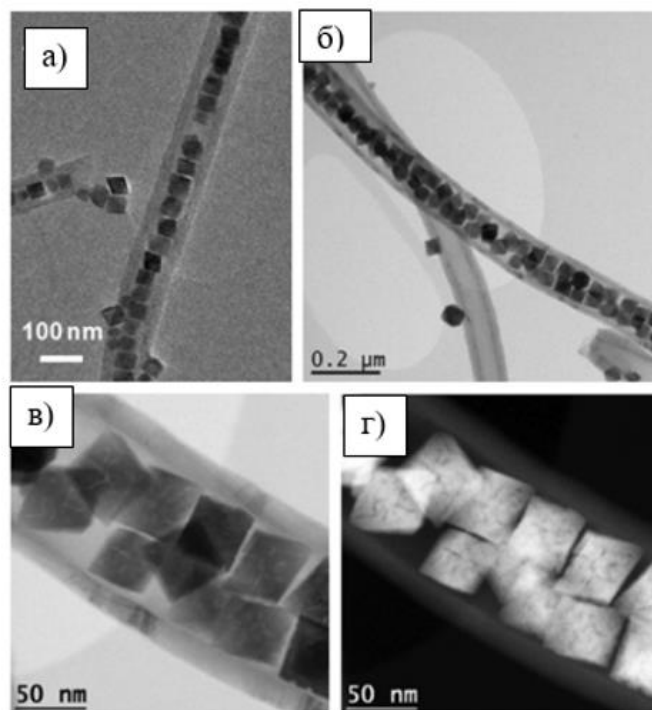


Рис. 1.2. ТЕМ зображення наночастинок кобальту з різною щільністю наповнення внутрішнього об'єму вуглецевої нанотрубки (а і б). STEM-BF високої роздільної здатності(в) та (г)STEM-HAADF наночастинок оксиду кобальту(D), інкапсульованих всередині ВНТ[26].

Ці експериментальні умови призводять до високого рівня заповнення трубок (близько 90%), а також до високої щільності заповнення 60% мас. (в кожній окремій трубці). Крім того, наночастинки та металеві агломерати можна вирощувати і/або наносити безпосередньо на поверхні ВНТ за допомогою ковалентного з'єднання через органічні фрагменти [27, 28, 29]. Запропоновані різні обробки для полегшення та сприяння подальшому прикріпленню металевих наноструктур до ВНТ. Обробка вуглецевих нанотрубок плазмою кисню має загальний ефект розриву зв'язків вуглець-вуглець, створюючи численні дефектні ділянки на поверхні трубки, які потім діють як переважні місця для прикріплення атомів і формування кластерів [30, 31]. Дослідження показали, що обробка плазмою кисню в холодному, низьконапірному плазмовому реакторі сприяє декоруванню золотими наночастинками [32] шляхом термічного випаровування [33], як показано на рисунку 1.3.

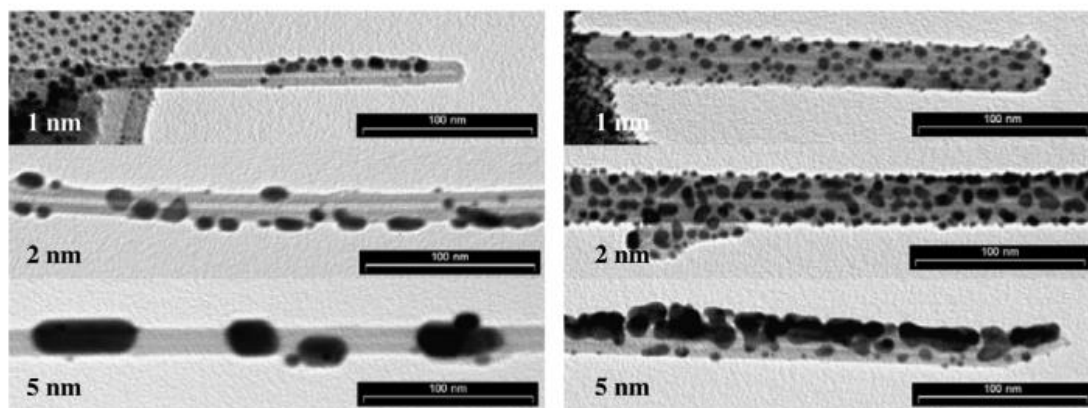


Рис. 1.3. ТЕМ зображення різних покриттів Au на (ліворуч) первинних і (праворуч) БВНТ, оброблених кисневою плазмою.

Дослідження різних типів плазми [34] показали ключову роль кисню у сприянні адгезії та підвищенні кількості наночастинок, що декорують поверхню трубки. Дослідники використовували атмосферу плазми аргону як передобробку, а потім розпилювали колоїдний розчин (золоті, платинові та рутенієві наночастинки) на трубки, досягаючи гладкого та охайного покриття поверхні. Цей підхід є дуже

простим, надійним та ефективним і має перевагу в досягненні як активації поверхні, так і процесу нанесення на поверхню в одному етапі. Потенційно його також можна адаптувати та налаштувати для масштабного виробництва модифікованих ВНТ.

Декорування вихідних БВНТ можна досягти, розподіляючи їх у розчині нітрату кобальту (0,5-1,0 мас. %), потім ультразвуковим очищенням у ванні та перемішуванням для полегшення дисперсії нанотрубок. Повторення цього процесу кілька разів призводить до отримання БВНТ, заповнених наночастинками кобальту. Якщо частинки потрібно окислювати, розчин можна дегідратувати і відпалювати в повітрі при 300 °C [35]. Цей підхід є дуже простим і потенційно може бути успішно застосований для різних типів наночастинок (як металевих, так і металевих оксидів). Металеві наноструктури також можуть бути вбудовані в/на ВНТ за допомогою електрохімічних методів, які використовують різні струм та напругу між двома електродами (робочим і контрольним), що спричиняє хімічну реакцію на межі електронного провідника (електрод, що складається з металу або напівпровідника) та іонного провідника (електроліт). Цей підхід можна застосовувати як до окремих трубок, так і до масивних систем, таких як пучки та масиви.

У роботі [36] продемонстрували дуже простий і дешевий метод декорування ОВНТ, попередньо вирощених методом CVD на підкладках Si/SiO₂. Вуглецева нанотрубка є катодом, тоді як додатковий срібний електрод використовується як анод. Використовуючи дистильовану воду як електроліт, прикладена напруга між двома терміналами викликає вивільнення іонів Ag з анода і примушує їх рухатися до катода (трубок), де відбувається процес відновлення. Іони срібла потім накопичуються на трубці, утворюючи кластери на поверхні ВНТ. Цю процедуру, а отже, покриття трубки, можна налаштувати, регулюючи розмір електродів, відстань між електродами та прикладені струм та напругу між електродами, досягаючи точного контролю за кількістю срібного покриття. Цей підхід також успішно застосовується у випадку великих пучків ОВНТ [37], де декорування поверхні у вирівняних масивах може бути

отримано шляхом занурення масиву вже вирощених ОВНТ в розчин хлорплатинової кислоти. Таким чином, іони платини з позитивним зарядом наносяться селективно на поверхні контактних площин ОВНТ.

Для БВНТ, вирощених в матриці з анодованого алюмінію (АА) [38], успішно було запропоновано виготовлення електродів на основі БВНТ для використання в якості катода (БВНТ були покриті металом з одного боку і закриті з іншого боку, щоб залишити частину незаповненою). Потім масив БВНТ занурюється в електроліт, де трубка та нанесений металевий шар формують масив розширених електродів, з лише внутрішнім обсягом кожної трубки, що контактує з електролітом. При прикладенні напруги між електродом БВНТ і електродом еталоном, металеві іони направляються до БВНТ, заповнюючи трубку. Однією з переваг використання вуглецевих нанотрубок, вирощених у матриці, є те, що заповнення є селективним, оскільки вставка обмежується лише внутрішнім обсягом кожної трубки. У порівнянні з електролітичними [39] та сол-гелевими методами [40], електролітичне осадження в матриці нанопор забезпечує можливість контролю складу заповнюючого матеріалу та використаного металу, просто модифікуючи склад електроліту.

Атомний шаровий осад (ALD) може бути використаний для заповнення вуглецевих нанотрубок, вирощених у матриці [41]. ALD полягає у повторному осадженні тонких шарів з двох різних парових реагентів, що має перевагу точного контролю над швидкістю росту та конформним покриттям на 3D структурах. Дослідники повідомили про виготовлення магнітних нанотрубок у матриці за допомогою ALD, базуючись на трьох етапах: чергування експозиції до метал-органічного прекурсора, води та водню [42].

1.2. Магнітні та магнітотранспортні властивості вуглецевих нанотрубок

Завдяки низькій спин-орбітальній взаємодії і великій довжині дифузії спинів (> 100 нм), зумовленій ідеальною π -електронною системою, ВНТ вважаються дуже

перспективними і викликають великий інтерес для застосування в спінтроніці на основі ВНТ. Існує два типи ВНТ: одностінні ВНТ (ОВНТ) та багатостінні ВНТ (БВНТ). ВНТ, що містять магнітні матеріали, здатні утворювати ідеальне середовище для спінового транспорту, оскільки електронний транспорт в них є одновимірним і балістичним з довгим часом спінової релаксації і слабкими спінорбітальними ефектами. Навіть чисті ВНТ, які є немагнітними матеріалами, характеризуються гігантським магнітоопором (ГМО) [43, 44]. З іншого боку, очевидно, що модифікація ВНТ може призвести до значних відмінностей в їх електронній структурі та інших різних властивостях [45]. Завдяки дуже великій анізотропії магнітної форми, введення магнітних фаз в ВНТ може забезпечити реальний підхід до досягнення стабілізації магнітного порядку проти теплових флуктуацій в системах з надзвичайно зменшеними розмірами. Очікується, що феромагнітні (ФМ) нанокластери матимуть набагато кращі магнітні властивості, ніж об'ємні метали, завдяки своїй однодоменній природі [46] і є дуже перспективними для виготовлення спінтронних пристроїв. Тому бажано виробляти ВНТ не тільки з магнітним матеріалом всередині трубок певним контрольованим способом, але і з подальшою модифікацією за допомогою певних видів магнітної домішки. Окрім геометричної переваги квазіодновимірного дизайну ВНТ, вуглецеві оболонки можуть забезпечити ефективний захист від окислення.

У роботі [47] вивчали магнітні властивості вирощених і відпалених БВНТ з вбудованими наночастинками заліза при кімнатній температурі ($T \approx 300$ K) і нижче кімнатної температури ($T \approx 5$ K) для дослідження гістерезису магнітної поведінки. Вимірювання анізотропії також проводили шляхом автоматизованого обертання зразка, тому магнітне поле прикладали як паралельно, так і перпендикулярно до осі трубки. На рисунку 1.4 зображено петлі гістерезису вирощених та відпалених БВНТ модифікованих залізом.

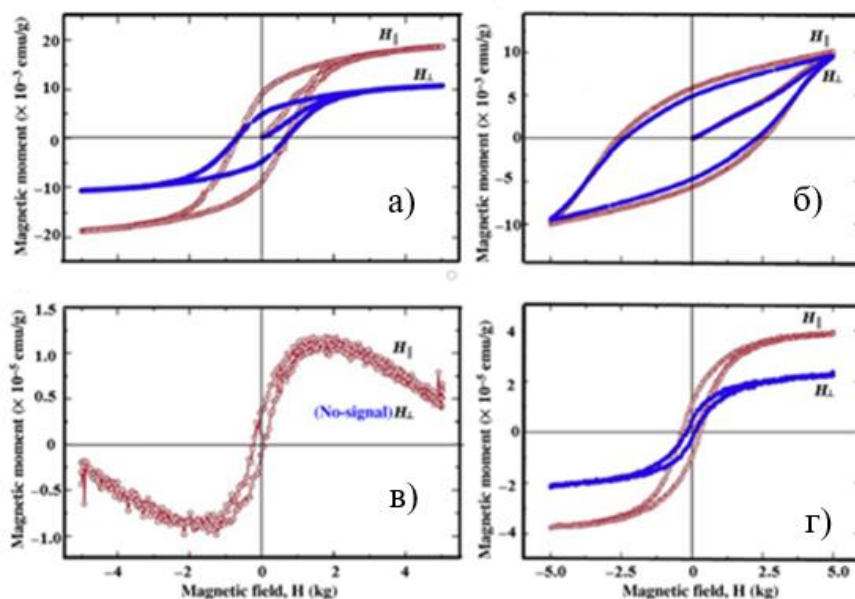


Рис. 1.4. Петля магнітного гістерезису, при 300 К, коли магнітне поле прикладається перпендикулярно та паралельно до (а) вирощених та (б) після відпалу БВНТ та при 5 К, (в) вирощені та (г) після відпалу БВНТ.

З рис. 1.4 а) видно, що після прикладання магнітного поля, паралельного осі трубки, існує взаємодія між феромагнітними (ФМ) і анти-ФМ матеріалами у відпалених БВНТ, тому коерцитивність не є симетричною. Поведінка ФМ, очевидно, зменшується, коли магнітне поле прикладається перпендикулярно до осі трубки. Спостерігається, що БВНТ демонструють значно вищу коерцитивність ≈ 750 Ое, ніж його об'ємний аналог (об'ємний Fe $\approx 0,9$ Ое), що свідчить про його потенційне використання як низькорозмірного магнітного носія з високою щільністю запису.

Магнітний момент відпалених ВНТ майже в 10^4 рази нижчий, ніж у вирощених зразків, а намагніченість, поступово зменшується при індукції магнітного поля понад 2000 Ое, що пов'язано з діамагнітним внеском. Дослідники переконані, що зникнення ФМ-поведінки пов'язане з утворенням карбідів і оксидів Fe певного складу при високотемпературному відпалі або зі збільшенням ширини забороненої зони. Коерцитивність (H_c) вирощеного зразка значно перевищує (≈ 750 Ое) коерцитивність об'ємного зразка Fe ($\approx 0,9$ Ое) і масивів нанодротів Ni/Co [48], і є порівнянною зі

значеннями, отриманими в інших джерелах [49]. Ці результати є обнадійливими для різних технологічних застосувань і свідчать про вищу магнітну стабільність. На додаток до структури та вирівнювання нанотрубок, два інші фактори відповідають за значне збільшення значень H_c : по-перше, добре відомо, що H_c збільшується зі збільшенням намагніченості та зменшенням розміру елементів [50]. Вбудовані наночастинки заліза, знайдені у внутрішній порожнині БВНТ, дещо менші, ніж типовий домен розміру, який може бути намагнічений когерентним обертанням. Відзначено, що якщо розмір елемента або частинки стає порівняним з шириною доменної стінки (для Fe це ~ 40 нм), то H_c починає падати з розміром елемента і магнітний гістерезис також зменшується, що видається цілком можливим для відпалених БВНТ. Крім того, збільшення відношення поверхні до об'єму наночастинок робить їх чутливими до взаємодії з сусідніми магнітними матеріалами. По-друге, великі анізотропії форми нанотрубок можуть впливати на інкапсульовані наночастинки Fe, як показано на рис. 1.4 а). Цікаво бачити, що хоча петлі гістерезису виглядають подібними для паралельних і перпендикулярних напрямків для вихідних БВНТ, при найнижчих зареєстрованих температурах (~ 5 K), вони значно відрізняються для відпалених БВНТ, що свідчить про високу магнітну анізотропність частинок заліза в БВНТ, як показано на рис. 1.4 в) і 4 г). Коерцитивність значно зростає при низькій температурі (~ 5 K) і становить майже 2600 Ое для вирощених БВНТ і ~ 320 Ое для відпалених БВНТ. Відпалені БВНТ демонструють високу анізотропну поведінку при цій низькій температурі (~ 5 K), яку можна побачити на рис. 1.4 г). Насправді, форма анізотропії допомагає стабілізувати магнітний порядок проти теплових флуктуацій у низьковимірних системах. Однак, якщо частинки Fe, що використовуються для зародження нанотрубки, досить малі, скажімо, менше 20 нм, частинки будуть являти собою єдиний домен і демонструватимуть дуже високу одновісну анізотропію, зумовлену напруженням нанотрубки і її формою. У роботі [51] отримали високу коерцитивну силу і високу квадратуру петлі в масиві ВНТ,

наповненому наночастинками заліза, що може становити інтерес для магнітного запису, а також для застосування в магнітоелектронних сенсорах. У роботі [52] вивчалися магнітні характеристики ОВНТ, модифікованих наночастинками Fe, і порівнювали їх з чистими ОВНТ при кімнатній температурі (300 K) і нижче кімнатної температури (~ 5 K). Виявлено, що ОВНТ, модифіковані наночастинками заліза, мають вищу намагніченість. Щоб краще зрозуміти магнітну поведінку наповнених Fe ОВНТ. Праведно вимірювання намагніченості при охолодженні в нульовому полі (ZFC) та при охолодженні в не нульовому полі (FC). Було помічено, що в модифікованих залізом ОВНТ спостерігається різке зниження кривої FC при температурі близько 25 K, що відповідає існуванню малих магнітних частинок у суперпарамагнітному стані. Для кривих ZFC зі збільшенням температури намагніченість зростає, оскільки магнітний момент термічно активується вздовж напрямку магнітного поля. Для модифікованих залізом ОВНТ пік температури блокування (температура переходу T_{b5} з ФМ в суперпарамагнітний стан) можна спостерігати на кривій ZFC при температурі близько 94 K. На відміну від цього, пік T_{b5} можна ідентифікувати при температурі, близькій до кімнатної, 255 K для чистих ОВНТ. Це схоже на магнітну поведінку модифікованих залізом БВНТ, що свідчить про наявність великих магнітних частинок у випадку ОВНТ. Безсумнівно, наведені вище результати показують очевидну різницю між чистими і наповненими залізом ОВНТ, а суперпарамагнітні властивості наповнених залізом ОВНТ можна спостерігати завдяки малому розподілу наночастинок заліза за розмірами всередині ОВНТ.

У роботі [53] вивчалися магнітні властивості наночастинок Fe, захоплених на кінцях ВНТ в температурному діапазоні 5 K – 360 K, і виявили, що ВНТ є високочастотними за своєю природою. Частинок Fe знаходяться у феромагнітному стані при температурі Кюрі набагато вищу за 350 K. Намагніченість була виміряна в магнітному полі перпендикулярно і паралельно до площини плівки, і було виявлено,

що ВНТ мають високу анізотропію за своєю природою. Вони отримали різні магнітні параметри, а саме, відношення MO/M_s і коерцитивне поле H_c з петель гістерезису $M-H$ і спостерігали, що ці параметри монотонно зменшуються з підвищенням температури, що може бути пов'язано з рухом доменних стінок в частинках. У цьому дослідженні також було отримано $H_c \sim 2.5$ kOe, що є дуже корисним для наступного покоління носіїв запису високої густини. Ще однією перевагою частинок на кінчиках нанотрубок є те, що стінки нанотрубок діють як немагнітний поділ, що є важливим для високомагнітних носіїв запису для усунення дипольної взаємодії між сусідніми частинками. Дуже важливо відзначити, що щільність числа трубок є одним з основних факторів, що визначають щільність запису на носії. У роботі [54] вивчали намагніченість легованих азотом багатостінних нітрогенізованих вуглецевих нанотрубок (Б-НВНТ), функціоналізованих хлором, в атмосфері кисневої плазми. Було виявлено, що при кімнатній температурі нефункціоналізовані Б-НВНТ мають діамагнітну поведінку, тоді як Б-НВНТ, функціоналізовані хлором і киснем, відповідно, мають парамагнітну і ФМ поведінку. Петля магнітного гістерезису $M-H$ Б-НВНТ, отриманих при 300 K і 5 K, показана на рис. 5 1. а).

Поведінка спектральних характеристик однозначно вказує на чисту діамагнітну поведінку, хоча нанотрубки мають внесок сильних магнітних частинок Fe як каталізатора в НВНТ. У роботі [55] спостерігали подібну діамагнітну поведінку БВНТ на основі заліза після відпалу при дуже високій температурі ~ 2500 °C. Дослідники стверджували, що феромагнітна поведінка змінилася на діамагнітну через повне випаровування частинок каталізатора Fe з ВНТ при такому високотемпературному відпалі. Вони також спостерігали синтез діамагнітної поведінки для ВНТ з використанням немагнітного ренію (Re) як каталізатора. Науковці припустили, що діамагнітна поведінка ВНТ може бути зумовлена наявністю немагнітних зв'язків, що домінують над каталізатором Fe в структурі ВНТ. Крім того, функціоналізовані киснем ВНТ демонструють сильну петлю гістерезису ФМ-поведінки (протилежна

тенденція для чистих ВНТ), на відміну від нефункціоналізованих ВНТ, як показано на рис. 2С. У роботі [56] спостерігали петлю гістерезису для інтерфейсу ядра наночастинок заліза, пасивованих киснем. У випадку оброблених хлорною плазмою ВНТ, петлі гістерезису на рис. 2Б не схожі ні на чисті ВНТ, ні на ВНТ:О, а є інтерфазою цих двох (діа- та феро-), що вказує на можливість парамагнітної поведінки. Крім того, вони навіть очікували, що ці зміни магнітної поведінки відбуваються через утворення різних зв'язків з вуглецевим/азотним/Fe каталізатором в процесі функціоналізації хлором/киснем/плазмою.

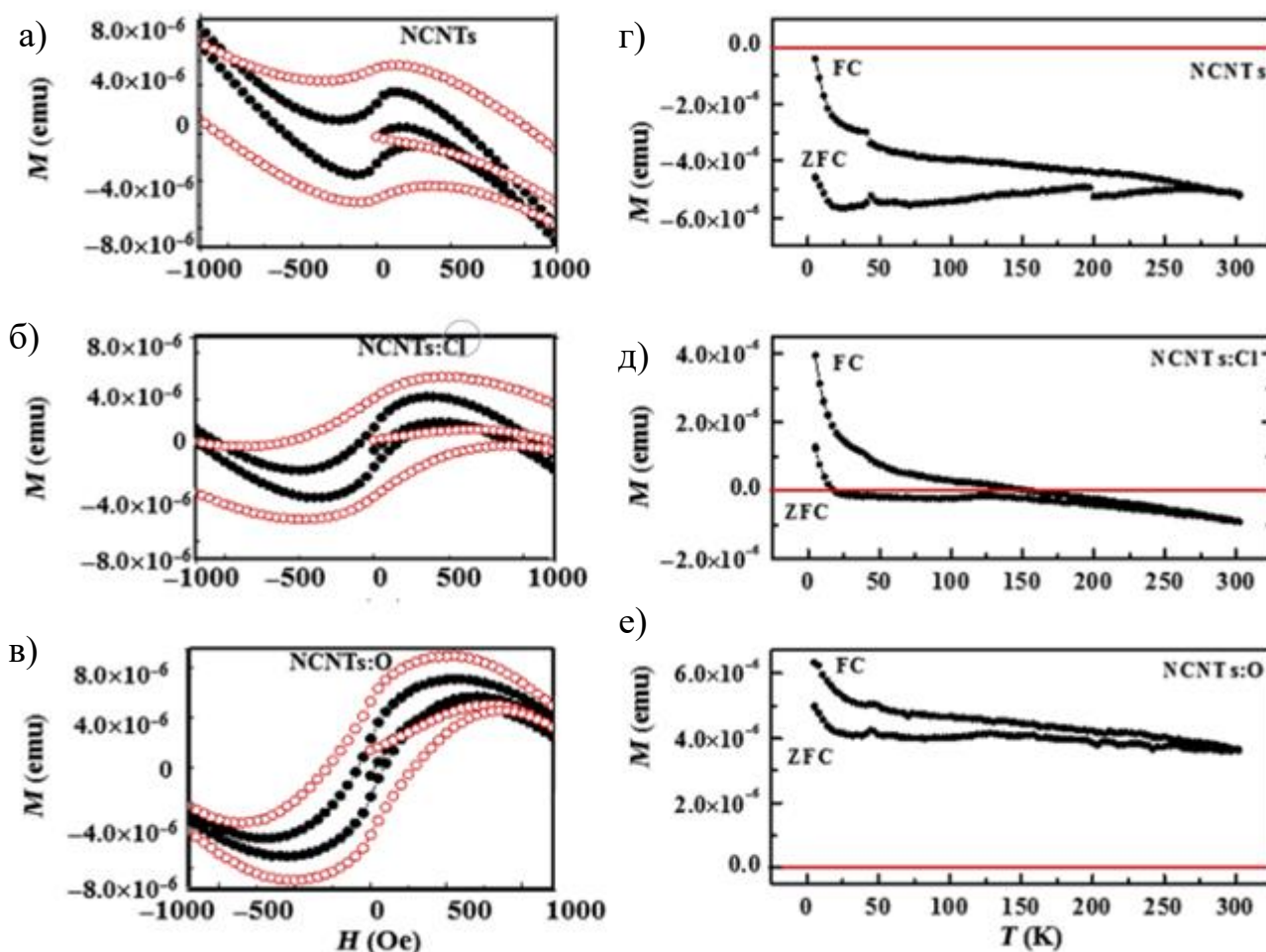


Рис. 1.5. Петля гістерезису (а) Б-НВНТ, (б) Б-НВНТ, функціоналізованих хлором, і (в) Б-НВНТ, функціоналізованих киснем (чорна суцільна кулька та червона порожниста кулька знаходяться при 300 К та 5 К відповідно). FC і ZFC,

$M(T)$ залежності (г) Б-НВНТ, (д) Б-НВНТ, функціоналізовані хлором, і (е) Б-НВНТ, функціоналізовані киснем [55].

Дослідники також вивчали теплову залежність намагніченості Б-НВНТ:Cl/O із залежною від температури намагніченістю за допомогою методу охолодження в нульовому полі (ZFC) і охолодження в не нульовому полі (FC) в прикладеному магнітному полі 1000 Oe в діапазоні температур від 5 K до 300 K. Виявлено, що крива ZFC поступово відхиляється від кривої FC зі зниженням температури при ~ 255 K коли прикладена магнітна напруженість становить 1000 Oe. При подальшому охолодженні на графіку ZFC з'являється пік з центром у точці ~ 45 K для Б-НВНТ і Б-НВНТ:O, але не для Б-НВНТ:Cl. Ці змінні температурні магнітні дані Б-НВНТ і Б-НВНТ:O чітко вказують на те, що Fe/НВНТ демонструють ФМ поведінку нижче кімнатної температури, що пояснюється некомпенсованими поверхневими спіновими станами або ФМ кластерами Fe, хоча крива M-H нефункціоналізованих Б-НВНТ, показана на рис. 1.5 а), є повністю діаманітною за поведінкою. Вважається, що ФМ характеристика Fe/ Б-НВНТ:O походить від ФМ кластерів Fe з утворенням різних зв'язків з вуглецем/азотом і некомпенсованими поверхневими спіновими станами. У випадку Б-НВНТ:Cl криві ZFC і FC збігаються до ~ 200 K, як показано на рис. 1.5 г), при вимірюванні в прикладеному магнітному полі 1000 Oe, яке розщеплюється нижче цієї температури. Подібну поведінку відбувалася в пасивованих киснем наночастинках Fe. У цьому випадку анти-ФМ характер Fe_2O_3 був у виникненні низькотемпературної необоротності. Ця низькотемпературна намагніченість фази ФМ пов'язана з тим фактом, що за найнижчої температури та після процесу ZFC моменти магнітної частинки Fe не повністю узгоджуються з прикладеним полем. Крім того, на графіку ZFC у Б-НВНТ:Cl не спостерігається гістерезис. У випадку ВНТ:O виявлено, що крива ZFC поступово відхиляється від кривих FC зі зниженням температури приблизно на 300 K, як показано на рис. 1.5 е), при вимірюванні в прикладеному магнітному полі 1000 Oe. Подібну поведінку

спостерігали дослідники у роботі [57] для наноструктур CoO/ВНТ ядро-оболонка, коли вони вимірювалися в прикладеному магнітному полі 100 Ое між 2 К і 300 К. При подальшому охолодженні також спостерігається, що залежність магнітного гістерезису ZFC демонструє вершину з центром приблизно ~ 45 К, а дані FC послідовно зростають, вказуючи на поведінку ФМ при цій температурі порівняно з Б-НВНТ та Б-НВНТ:Cl. Вважається, що поведінка ФМ у Б-НВНТ:O походить від кластерів Fe та некомпенсованих поверхневих спінових станів через утворення різних зв'язків з вуглецем/азотом/Fe каталізатором. Коерцитивні сили H_c , для Fe/ВНТ і Co/ВНТ становлять приблизно кілька 100 Ое. Ni/ВНТ демонструє дуже низьку H_c , майже імітуючи суперпарамагнітний тип поведінки. Однак у таких випадках дані про намагніченість, ймовірно, міститимуть внески як Ni, так і Fe [58]. Копіроліз камфори з нікельценом, як показано на цьому малюнку, дозволяє утворювати Ni/ВНТ без такої неоднозначності в магнітних даних. Ці ВНТ можна синтезувати шляхом систематичного варіювання параметрів синтезу, і можливо отримати самоорганізовані структури наповнених ВНТ із вузьким розподілом по діаметру та довжині та зниженою щільністю залишкових частинок. Метал/ВНТ можна використовувати як шаблон для формування оксид/ВНТ, який може бути корисним для багатьох застосувань у спінтроніці, магнітооптиці та в енергетичному секторі. У роботі [59] вивчали магнітні властивості композитів БВНТ суперпарамагнітних наночастинок оксиду заліза (CH₃COO) при низькій температурі, експериментах ZFC і FC. ZFC показує блокування на ~ 110 К. Композит БВНТ CH₃COO демонструє своєрідне ФМ-упорядкування вище кімнатної температури через ФМ-взаємодію, що впливає з кластеризації суперпарамагнітних частинок у обмеженому об'ємі БВНТ. У роботі [60] досліджували поведінку намагніченості наночастинок нікелю, нанесених вертикально вирівняних ВНТ для спінтронного застосування магнітного тунельного переходу (МТП). Для дослідження магнітних властивостей польову залежність намагніченості вимірювали за допомогою надпровідного квантового інтерфейсного пристрою. Вони

помітили, що вертикально вирівняні ВНТ демонструють ФМ-поведінку з петлею гістерезису при 2 К і 300 К відповідно. Намагніченість насичення, коерцитивна сила і залишкова намагніченість для обох температур були отримані з петель гістерезису. Значення намагніченості насичення і коерцитивної сили для вертикальних вуглецевих нанотрубок з нанесеними наночастинками нікелю показує зниження від 5,3 до 4,4 emu/g і 395 до 115 Oe, відповідно, зі збільшенням температури, що вказує на характерну поведінку ФМ. Щоб краще зрозуміти магнітну поведінку БВНТ нанесеними наночастинками нікелю, вимірювали намагніченості ZFC і FC. Для вимірювання ZFC зразок БВНТ, декорований наночастинками нікелю, спочатку охолоджується від 300 К до 2 К у нульовому магнітному полі. З іншого боку, для вимірювань FC зразок охолоджується в магнітному полі (25 G) від 300 К до 2 К, а потім намагніченість вимірюється в циклі нагрівання, утримуючи поле. Температурна залежність вимірювань ZFC і FC під прикладеним магнітним полем 25 G для БВНТ з нанесеними наночастинками нікелю, які демонструють основні особливості поведінки ФМ. Пік температури блокування T_n (температура переходу від ФМ до суперпарамагнітного стану) можна спостерігати на кривій ZFC на ~ 44 К. Низьке значення T_n прямо узгоджується з меншим розміром наночастинок нікелю, випадково нанесених на БВНТ.

1.3. Методи модифікації графенових нанопластинок та вплив структурних змін на властивості графену

Графен, що складається з одного шару атомів вуглецю, активно досліджується завдяки своїм надзвичайним структурним та електронним властивостям, що відкривають численні поточні та потенційні можливості для застосування в електронних пристроях. Ріст, легування або адсорбція металевих наночастинок та інших неорганічних/органічних сполук на його поверхні можуть змінювати, покращувати та маніпулювати магнітними та електронними властивостями графену. Якщо ці частинки мають магнітні властивості, то весь наноккомпозит також може їх

мати, відкриваючи нові можливості та застосування для утворених гібридних нанокompозитів.

Композити з графеном, переважно, досліджуються для деяких типових металів з феромагнітними властивостями(в залежності від температури), таких як залізо, кобальт чи нікель. Серед теоретичних досліджень взаємодії металів з поверхнею графену, методи Монте-Карло, які вивчають наслідки розміщення магнітного атома поруч із вакансією в графеновому листі [61, 62]. Крім того, для дослідження властивостей наноструктур типу C_{60} -M-G (M: Ti, Cr, Mn, Fe або Ni; G: графен) використовувалась теорія функціонала густини (DFT) [63]. У цій роботі, зокрема, було встановлено, що наноструктура C_{60} -Cr-G з високим спіном є стабільнішою за її аналог з низьким спіном. Структури, що містять різні метали, можуть відрізнятися. Наприклад, на поверхні графену C_{60} -Ti розміщений симетрично, тоді як для інших металів фрагменти C_{60} -M вигинаються та є не рівними в кожному композиті (Рис. 1.6).

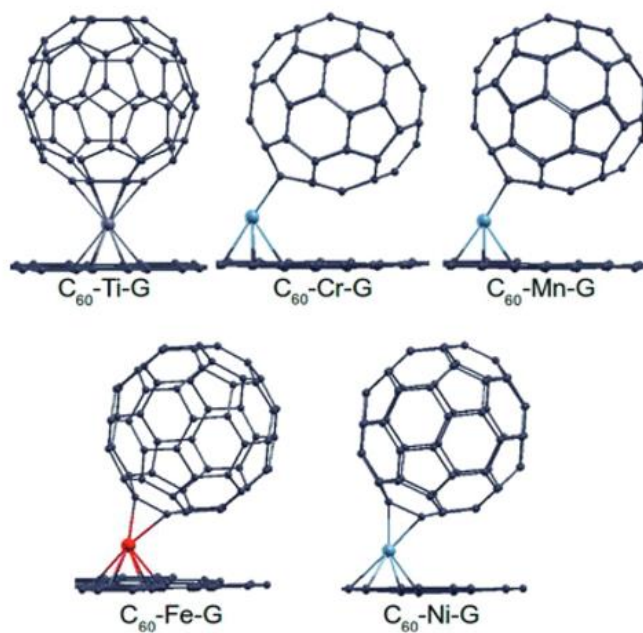


Рис. 1.6. Наноструктури C_{60} -M-G.[63]

Автори припустили, ґрунтуючись на розрахунках, що фрагмент C_{60} -M є гнучким. Важливо, що прикріплення C_{60} до поверхні M-G енергетично вигідніше, ніж

декорування графену комплексами C_{60} -метал. Також були проведені дослідження DFT для композитів Co-G (дефект вакансії кобальту [64] або окремий атом Co, вбудований у вакансію в нанострічку графену з візерунком "armchair" [65]). У цьому випадку було виявлено, що введення металевої домішки, зумовлює магнітні властивості в утвореному композиті.

Декілька публікацій були присвячені кобальт-графеновим наноккомпозитам. Досліджуючи одиничні атоми Co на графені та їхні магнітні властивості за допомогою скануючої тунельної мікроскопії з спектроскопією збудження спінів, при адсорбції водню, були ідентифіковані три різні водневі види (Рис. 1.7) [66], чия магнітна поведінка значно відрізняється від властивостей самого елемента кобальту.

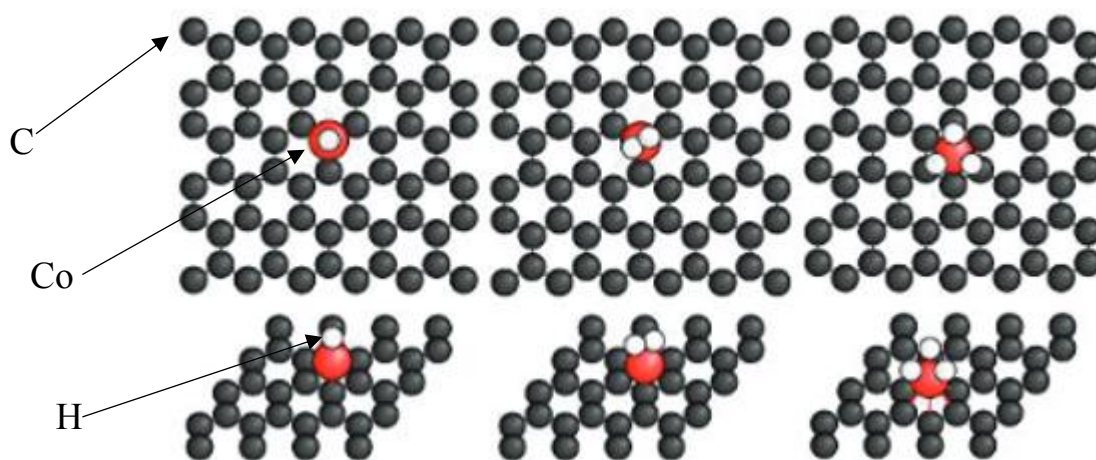


Рис. 1.7. Вид зверху та збоку атомних структур комплексів $CoH(n = 1, 2 \text{ та } 3)$.

Було запропоновано, що через взаємодію орбіталей Co-G велика магнітна анізотропія виникає через сильні ефекти лігандного поля. Серія досліджень вивчала інтеркаляцію кобальту між графеном за допомогою різних методів. Таким чином, шари кобальту, інтеркальовані між графеном, характеризуються поєднанням рентгенівського магнітного кругового дихроїзму та фотоемісії [67]. Зокрема, було встановлено індукований магнітний момент у графеновому шарі, орієнтований

антипаралельно до моменту кобальту. Магнітне впорядкування було виявлено навіть при інтеркаляції більш ніж одного шару. У пов'язаному дослідженні [68] графен з інтеркальованим кобальтом був вивчений за допомогою розрахунків DFT та спін-поляризованої скануючої тунельної мікроскопії. Було виявлено, що сильний зв'язок між кобальтом і графеном призводить до великої рифленості в межах патерну Муаре, який виникає через невідповідність решіток між графеном і Co на Ir(111).

Крім того, нанометрові плівки кобальту були осажені на графен і досліджувалися за допомогою оже-спектроскопії та спін-поляризованої низькоенергетичної електронної мікроскопії [69]. У результаті було виявлено, що верхній шар графену сприяє перпендикулярній магнітній анізотропії в плівці Co. Також було з'ясовано, що енергія магнітної анізотропії значно більша для інтерфейсу графен/Co, ніж для вільної металевої поверхні. Щодо інтеркаляції металів, на відміну від кобальту, інтеркаляція Fe в графеноксид (GO) призвела до утворення магнітних гібридів GO/Fe₃C [70]. Частинки карбиду заліза були інкапсульовані в графітову оболонку, що захищає їх від агрегації.

Серед інших теоретичних досліджень на тему Co/GNP нанокompозитів, додавання одиничного шару Co на графен призвело до феромагнітного впорядкування з перпендикулярним вирівнюванням до графенового листа [71], згідно з даними, отриманими за допомогою релятивістської теорії функціонала густини на рівні узагальненої апроксимації градієнта. Ці властивості є перспективними для магнетизму в 2D системах, незважаючи на експериментальні труднощі у створенні регулярних структур з одного шару цього металу на графені. Крім того, окислювальний стан кобальту, разом з можливим окисненням металу в реальних умовах, є також важливим. Так, спектральні дані XPS для композитів графен/Co, отримані з CoCl₂, розведеного в етанолі, та сильно розщепленого графіту, показали два набори ліній 2p_{3/2,1/2}, що належать частково окисленим і металевим атомам Co [72].

Формування цього захисного оксидного шару запобігає глибокому окисленню металевого кобальту.

Іншим прикладом є комбінація методів автоспалювання та золь-гелю, що призвело до утворення нанокompозиту Co-G, виготовленого з GO, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ та лимонної кислоти як прекурсора [73]. Спочатку готували золь-гель, а потім піддавали автоспаленню в атмосфері Ar при 300 °C за рахунок дії утворених відновників H_2 і CH_4 . У сформованому нанокompозиті наночастинки Co (діаметром близько 10 нм) рівномірно розподілені на поверхні графену. Ту ж саму техніку можна застосувати для нанесення Ni, Cu, Ag і Bi на поверхню графену. Піроліз також використовувався, наприклад, у випадку кобальтфталоціаніну (CoPc), для виготовлення органічних металевих/графенових композитів [74]. CoPc здатний диспергувати кобальт і його оксид на графенових листах завдяки π -взаємодіям між ними в умовах піролізу або окислення. Нанокompозити Co_3O_4 /графен показали відмінні характеристики зберігання літію, включаючи хорошу здатність до циклічної роботи, високу продуктивність на швидкостях і високу оборотну ємність. Було запропоновано, що композити на основі CuO, Fe_2O_3 та інших металів або металокислотних з'єднань з графеном можна також виготовляти таким чином.

Знебарвлення органічних барвників, таких як Acid Yellow, є одним із класичних застосувань графенових композитів кобальту та інших магнітних металів. Наночастинки кобальту (розмір близько 30 нм), закріплені на графенових листах, були протестовані на гетерогенне окислення фарбувального забруднювача Orange II пероксимоносульфатом (PMS) у водних розчинах [75]. Порівняно з чистим кобальтом, включення наночастинок Co в графенові листи призвело до набагато вищої каталітичної активності для розкладання Orange II. Ця робота показує важливість використання наночастинок інших металів, а не заліза, для дезактивації органічних забруднювачів.

У випадку з нікелем графен або композити GO не настільки поширені в порівнянні з кобальтом або залізом. Сам нікель використовується як основа для виготовлення графену, наприклад, методом CVD CH_4 , що призводить до малodefектного синтезу двошарового графену на випарених полікристалічних нікелевих плівках [76]. Метод CVD також дозволяє отримати нікель, покритий декількома шарами графену, в результаті чого поверхня стає стабільною на повітрі [77]. Таким чином можна виготовити пасивовані графеном (проти окислення) феромагнітні електроди, які підходять для спінових пристроїв (а саме спін-поляризовані електроди, стійкі до окислення, як показано на малюнку 6). Крім CVD, графен або гібриди GO з нікелем були отримані й іншими методами, наприклад, вирощеними на графеновому муарі на Rh(111) при 150 K [78]. Ці процеси декорування графену наночастинками нікелю можуть включати одночасне відновлення GO в процесі синтезу композитів GO/Ni [79], зокрема одночасне відновлення GO та іонів нікелю одноетапним методом далекого інфрачервоного випромінювання [80]. Крім того, наночастинки нікелю були нанесені на графен шляхом легко масштабованого та відтворюваного прямого електрохімічного осадження [81]. Графен, модифікований магнітними наночастинками нікелю, з м'якими магнітними та провідними властивостями, який ефективно поглинав мікрохвильове випромінювання, краще ніж чистий графен. Гібриди заліза/графену (або заліза/GO) дуже добре вивчені і разом з іншими залізовмісними наноструктурами (оксидами заліза та їх комбінаціями із залізом, як $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$), безсумнівно, є центром магнітного поля метал/графен. Гібриди можна отримати декількома способами, як класичними хімічними, так і екологічними. Таким чином, сфокусоване сонячне випромінювання, як екологічний хімічний метод, було застосовано для виготовлення тривимірних наночастинок металу/оксиду металу, диспергованих на двовимірному ультратонкому графені шляхом одночасного відновлення та процесу ексfolіації [82]. Ця процедура дозволила вставляти наночастинки між надтонкими шарами графену. Ці дисперговані графенові

композити з наночастинок металу та оксиду металу можуть мати потенційне застосування в сферах охорони навколишнього середовища, пристроях перетворення, датчиках зберігання енергії та гетерогенному каталізі.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНИЙ АНАЛІЗ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР, МОДИФІКОВАНИХ МЕТАЛАМИ

В даному розділі буде наведено методи отримання низькорозмірних вуглецевих наноструктур (ГНП та ВНТ), модифікованих магнітними металами (Ni, Co, Fe). Описано методи та результати дослідження структури та фазового складу обраних зразків, викладено методи вимірювання температурної залежності опору та магнітоопору (при температурах 4.2 К та кімнатної температури).

2.1. Методи отримання низькорозмірних вуглецевих наноструктур, вихідних та модифікованих металами

Для дослідження структурно-фазового впливу на магнітні та магнітотransпортні властивості низькорозмірних форм карбону було обрано ряд композитів: БВНТ різної структурної досконалості, БВНТ та ОВНТ модифіковані магнітними металами, низької концентрації; БВНТ модифіковані магнітними металами, високої концентрації; ГНП та БВНТ модифіковані двома магнітними металами одночасно; орієнтовані БВНТ модифіковані залізом.

2.1.1. Методи отримання багатостінних вуглецевих нанотрубок з різною структурною досконалістю

Для дослідження впливу структурної дефектності на магнітотransпортні властивості БВНТ було обрано два зразки різної структурної досконалості.

БВНТ низької структурної досконалості були отримані методом каталітичного розпаду вуглеводню в присутності нікелю як каталізатора. Зразок містить БВНТ діаметром ~ 50 нм і довжиною до 10 мкм, приблизно 15 % фаз невіпорядковано вуглецю та ~ 5 % частинок металевого каталізатора.

БВНТ високої структурної досконалості були отримані методом каталітичного розкладання вуглеводню в присутності нікелевих частинок як каталізатора, а потім

очищені термохімічним методом. (ВНТ відмиваються в розчинах сильних кислот (сірчана, азотна) для переведення металів у водному розчинні солі та відпалюються при температурі ~ 550 °С для вигорання неупорядкованою карбонової фази). Довжина БВНТ становить до 10 мкм, а діаметр ~ 50 нм. Крім того, зразок може містити невелику кількість неупорядкованої вуглецевої фази ($\sim 1\%$).

2.1.2. Методи отримання БВНТ, модифікованих залізом низької концентрації

Для дослідження впливу низької концентрації магнітних металів на магнітотранспортні властивості було обрано зразки багатостінних ВНТ, модифікованих залізом, низької концентрації. Отримані методом піролізу бензолу в трубчатій кварцовій пічці при температурі 800 - 950 °С з одночасною модифікацією їх залізом. Як джерело заліза використовувався фероцен. Концентрація заліза в ВНТ складала 1% мас., 2% мас. та 6% мас.

2.1.3. Методи отримання одностінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих нікелем низької концентрації

Синтез ОВНТ був здійснений за допомогою методу дугового розряду з використанням графітових електродів в атмосфері гелію (700 мбар). В аноді був висвердлений отвір, і всередину було впресовано порошок каталізатора (графіт, 1% Y_2O_3 , 4,2% NiO). Дуговий розряд склав 150 А. Отримані ОВНТ обробляли потоком гарячої соляної кислоти (протягом 8 годин) для видалення домішок, таких як аморфний вуглець і металеві частинки каталізатора.

2.1.4. Методи отримання багатостінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих магнітними металами високої концентрації

Вплив високої концентрації магнітних металів на магнітотранспортні властивості нанокарбонових матеріалів досліджувався у БВНТ, модифікованих залізом, 29 та 20 масових відсотка та БВНТ, модифікованих кобальтом, 30 масових

відсотка. БВНТ були отримані методом розпаду СО в присутності каталізатора. Модифікація БВНТ було проведено методом відновлення металу з водносолевого розчину[83].

2.1.5. Методи отримання БВНТ, модифікованих двома металами одночасно

Для дослідження структурно-морфологічного впливу БВНТ модифікованих двома металами одночасно магнітних металів на магнітотранспорт були обрані БВНТ декоровані 60 мас.% $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$, 60 мас.% $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$, 60 мас. % $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$. Суміш порошків чистих металів, наприклад 1 г Ni та 4 г Co розчинялася у 50 мл 65 об. % HNO_3 і кип'ятиться із висхідним холодильником на піщаній бані протягом 30 хв. Коли обидва метали повністю розчинилися, розчин нітрату охолоджувався до 293 К. Відповідна маса БВНТ просочувалась розчином нітрату (60 мас. % металів на БВНТ). Отриманий розчин висушувався на піщаній бані, до випаровування залишків розчинника. Залишки розчинника випаровувались при 100 °С протягом 4 год у порцеляновій посудині. Наступний етап висушування в муфелі при 350 °С протягом 4 год з отриманням суміші порошків Co_2O_3 і NiO. Відновлення отриманих оксидів до металевого Ni–Co проводилося струменем газової суміші (50 об. % H_2 – 50 об. % He) при температурі 300 °С протягом 2 год при атмосферному тиску.

2.1.6. Методи отримання графітових нанопластинок, модифікованих двома металами одночасно

Процес підготовки модифікованих ГНП включав кілька етапів. Спочатку був створений водний розчин солі, що містить нітрати відповідних металів, шляхом розчинення металів у концентрованій азотній кислоті, підтримуючи співвідношення 80 мас.% нікелю до 20 мас.% заліза. На другому етапі ГНП просочували розчином солі цього металу протягом 20 годин. Після цього ГНП висушували, щоб видалити будь-який залишковий водний розчин. На третьому етапі солі металів на поверхні ГНП

відновлювали за допомогою воднево-гелієвої газової суміші (50 об.% H_2 і 50 об.% He) протягом 2 годин при атмосферному тиску та температурі 573 К. Ця обробка призвела до модифікованих ГНП із загальною масовою концентрацією металу 60%, що включає 80% мас. нікелю та 20% мас. заліза.

2.1.7. Методи отримання масиву орієнтованих багатостінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих залізом

Для дослідження магнітотранспорт в масиві БВНТ модифікованих залізом були обрані БВНТ, отримані методом каталітичного піролізу бензолу в присутності 40% мас. фероцену в пічці трубчатого типу при температурах 800 - 950 °С. Фероцен виступав як, в ролі каталізатора, так і в ролі модифікуючої фази. Масив орієнтованих БВНТ вирощувався на кремнієвій підкладці, опісля зразок оброблявся кислотою для видалення кремнієвої підкладки.

2.2. Структурно-морфологічний аналіз вуглецевих нанотрубок різної структурної досконалості та вуглецевих наноструктур, модифікованих металами

Для дослідження структурно-морфологічних характеристик низькорозмірних форм карбону та модифікуючої фази, було застосовано ряд методів, а саме: рентгеноструктурний аналіз, для цього використовувався автоматизований рентгенівський дифрактометр DRON-4-07 з Ni ($\lambda = 0.165791$ нм), Co ($\lambda = 0.179156$ нм) та Fe K_α ($\lambda = 1.93735$ А) трубками; дослідження інфрачервоних спектрів ІЧ-спектрометр Spectrum BX FT-IR, робоча частота 4000-400 cm^{-1} ; електронна мікроскопія проводилася за допомогою електронного мікроскопа Mira 3, Vega 3 Tescan; енергодисперсна рентгенівська спектроскопія; термомагнітометричний метод.

2.2.1. Структурно-морфологічний аналіз багатостінних вуглецевих нанотрубок з різною структурною досконалістю

Відстань між площинами d_{002} була визначена за рівнянням Брегга

$$2d_{002}\sin(\theta) = l\lambda, \quad (2.1)$$

де 2θ — це кут, при якому спостерігається відповідна смуга на дифракційній картині. Розмір когерентної області розсіювання (в даному випадку — це розмір кристаліту) пов'язаний з півшириною B відповідної смуги за наступним рівнянням:

$$L_i = \frac{k_i \lambda}{\beta \cos(\theta)}, \quad \beta = \sqrt{B^2 - b_i^2} \quad (2.2)$$

де $i \equiv a$ — це параметр в аналізі графітових смуг (hkl) кут, а $i \equiv c$ — в аналізі графітових смуг (00l). Параметр k_i є форм-фактором відповідного відбиття, $k_c = 0.89$, $k_a = 1.84$ b_i — це півширина стандартного відбиття (відповідне відбиття для природного монокристалічного графіту), $b_c = 0.00239$ радіан та $b_a = 0.0032$ радіан відповідно.

На рисунку 2.1 наведені фрагменти рентгенівських дифрактограм для зразків ВНТ різної структурної досконалості.

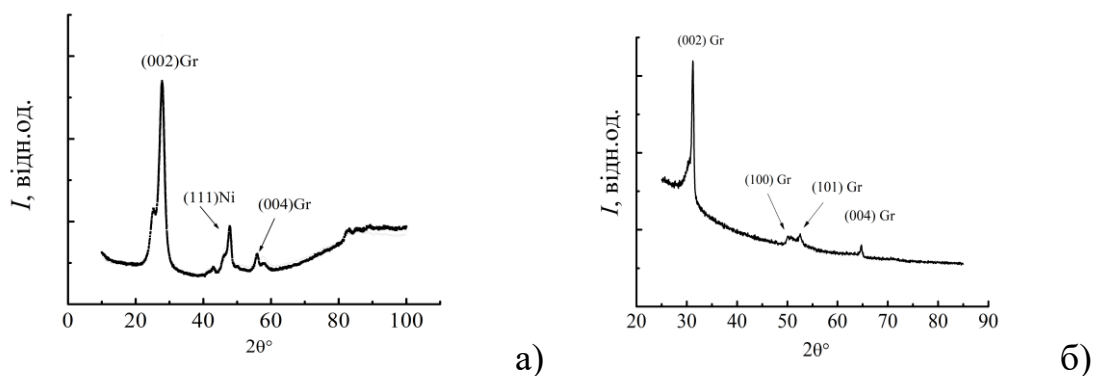


Рис. 2.1. Фрагменти $00l$ рентгенівських дифрактограм для зразків БВНТ низької структурної досконалості (а) та БВНТ високої структурної досконалості (б).

Як показано на рис. 2.1 а) , на рентгенівській дифракційній картині для зразка БВНТ низької структурної досконалості присутні 00l графітові смуги (002 і 004). Точні положення цих смуг відповідно до рівняння (2.1) відповідають міжплощинній відстані $d_{002}=0.340$ нм. Це значення міжшарової відстані близьке до значення

дрібнокристалічного піролітичного графіту. У рентгенівській дифракційній картині також спостерігаються смуги, що відповідають нікелю. Проте в рентгенівській дифракційній картині для зразка БВНТ низької структурної досконалості немає ліній, які б вказували на впорядкування графітових шарів один відносно одного. З розширення смуги 002-графіту за допомогою рівняння (2) було оцінено розмір кристаліту L_c у БВНТ низької структурної досконалості, який склав $L_c = 20$ нм.

У рентгенівській дифракційній картині для зразка БВНТ високої структурної досконалості (рис. 2.2 б) спостерігаються як $00l$ (002 і 004), так і hkl (100 і 101) смуги. Присутність hkl -графітових смуг у рентгенівській дифракційній картині вказує на певне впорядкування графітових шарів у зразку БВНТ високої структурної досконалості. Як видно з рис. 2.2 б), у рентгенівській дифракційній картині немає ліній каталізатора. З точного кутового положення смуг 002 і 004 графіту була розрахована міжплощинна відстань d_{002} . Розраховане значення d_{002} ($d_{002}=0.335$ нм) дорівнює d_{002} для високоорієнтованого піролітичного графіту. Бічний розмір кристаліту L_a та розмір кристаліту, перпендикулярний до графітових шарів L_c , були оцінені за розширенням відповідних графітових смуг (001 для L_c і hkl для L_a) за допомогою рівняння (2). Відповідно, $L_a=65$ нм і $L_c=80$.

Ступінь дефектності поверхні ВНТ оцінювався за даними інфрачервоної спектроскопії. Як відомо, короткочасне ультрафіолетове випромінювання призводить до часткового озонування повітря [84, 85]. Оскільки озон є сильним окиснювачем, при взаємодії його з поверхнею ВНТ, на ній утворюються кисневмісні групи. Цей процес суттєво залежить від ступеня дефектності графітового шару. При значному ступені дефектності графітового шару (наявність обірваних зв'язків в графітовому шарі в місцях крайових дефектів структури) процес приєднання до поверхні ВНТ функціональних груп відбувається інтенсивно. Якщо структура графітового шару не є дефектною (відсутні обірвані зв'язки між атомами карбону в графітовому шарі), то короткотривале УФО не приводить до суттєвої функціоналізації поверхні ВНТ.

Зразки ВНТ були піддані УФО потужністю 54 Вт протягом 20 хвилин. Фрагменти ІЧ-спектрів для зразків ВНТ до та після опромінювання наведені на рисунку 2.2, а в таблиці 2.1 представлені хвильові числа які відповідають певним функціональним групам, а також їх інтенсивності відносно інтенсивності смуги, що відповідає валентним коливанням атомів $C=C$ в графітовому шарі.

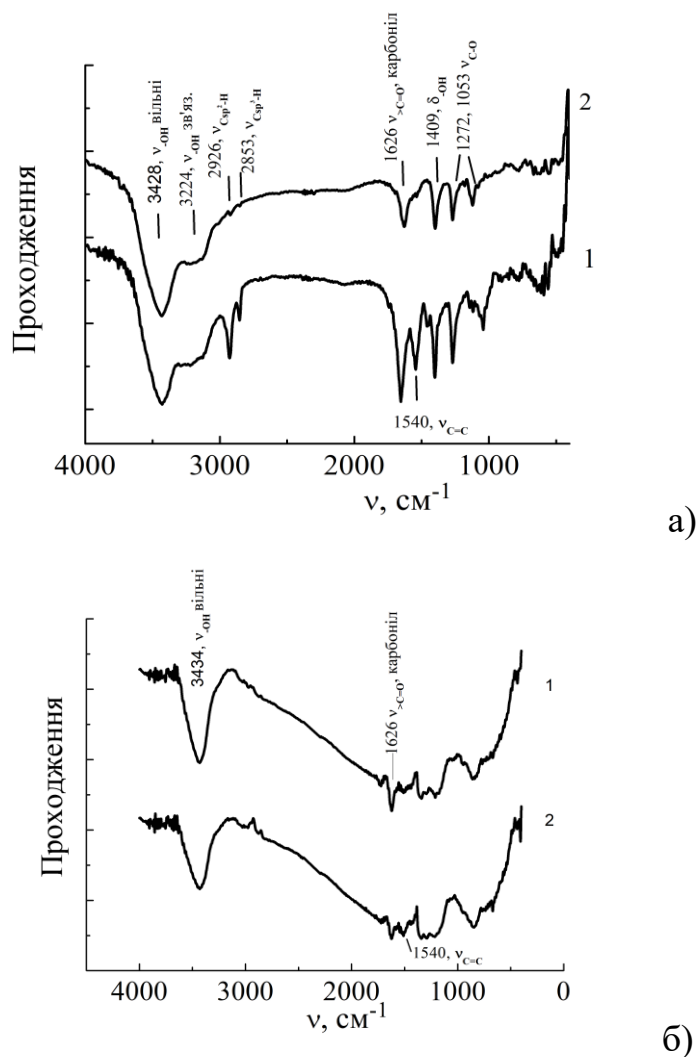


Рис. 2.2. ІЧ-спектри для зразків БВНТ низької структурної досконалості (а) та БВНТ високої структурної досконалості (б) , вихідний (1) та опромінений зразки (2).

Таблиця 2.1. Положення та відносні інтенсивності смуг ІЧ-спектру, що відповідають різним функціональним групам.

ν' , cm^{-1}	Група	Зразок БВНТ низької структурної досконалості		БВНТ високої структурної досконалості	
		Вихідний $I/I_{\nu\text{C}=\text{C}}$	УФО $I/I_{\nu\text{C}=\text{C}}$	Вихідний $I/I_{\nu\text{C}=\text{C}}$	УФО $I/I_{\nu\text{C}=\text{C}}$
1540	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	1	1	1	1
3224	$\nu_{\text{-OH}}$	0.75	35	-	-
2926	$\nu_{\text{sp}^2\text{-H}}$	0.75	2	0.2	0.8
2853	$\nu_{\text{sp}^3\text{-H}}$	0.325	1	0.2	0.7
1626	$\nu_{>\text{C}=\text{O}}$	1.625	26	10	1.4
1409	$\delta_{\text{-OH}}$	1	27	-	-
1272	$\nu_{\text{C-O}}$	1.015	20	2.3	23
1053	$\nu_{\text{C-O}}$	0.65	15		

Як видно з рисунку, в ІЧ спектрі неопромінених БВНТ низької структурної досконалості присутні лінії, які відповідають коливанням графітового остова (смуга $\nu'_{\text{C}=\text{C}}$, 1540 cm^{-1}), та коливанням зв'язаних з гідрогеном sp^2 та sp^3 - гібридизованих атомів карбону ($\nu'_{\text{sp}^2\text{-H}}$, 2926 cm^{-1} та $\nu'_{\text{sp}^3\text{-H}}$, 2853 cm^{-1}), присутність яких вказує на наявність обірваних зв'язків в структурі графітового шару та на присутність дефектів регібридизації в ньому. Також, в спектрі для даних ВНТ присутні лінії, що пов'язані з коливаннями гідроксильної, карбонільної груп та групи С-О, причому відносні інтенсивності даних ліній і ліній, що відповідають коливанням графітового остова і зв'язаних з гідрогеном атомів карбону в графітовому шарі є близькими. Після короткотривалого УФО опромінювання відносні інтенсивності даних ліній стають дуже малими в порівнянні з відносними інтенсивностями смуг, що відповідають

коливанням функціональних груп. Таким чином, під дією УФО спостерігається інтенсивна функціоналізації поверхні БВНТ низької структурної досконалості.

Для зразка БВНТ високої структурної досконалості в ІЧ спектрі також спостерігається лінія $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, 1540 cm^{-1} , яка відповідає коливанням графітового остова, проте, інтенсивність смуг, що відповідають коливанням зв'язаних з гідрогеном sp^2 та sp^3 - гібридизованих атомів карбону, є дуже малою. Присутня також смуга, що відповідає коливанням карбонільної групи, причому її інтенсивність тільки дещо перевищує інтенсивність $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ смуги. Короткотривале УФО ВНТ не приводить до появи в ІЧ спектрі нових смуг, які відповідають коливанням функціональних груп, а відносна інтенсивність смуги, що відповідає коливанням карбонільної групи, після УФО зменшується в порівнянні з інтенсивністю $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ смуги.

Таким чином, короткочасне УФО приводить до інтенсивної функціоналізації поверхні технічних ВНТ, що вказує на суттєвий ступінь дефектності їх поверхні, в той час, як поверхня досконалих ВНТ не функціоналізується при короткотривалому УФО.

2.2.2. Структурно-морфологічний аналіз багатостінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих залізом низької концентрації

На рисунку 2.3 наведено типове електронно-мікроскопічне зображення модифікованої БВНТ з невеликою концентрацією заліза.

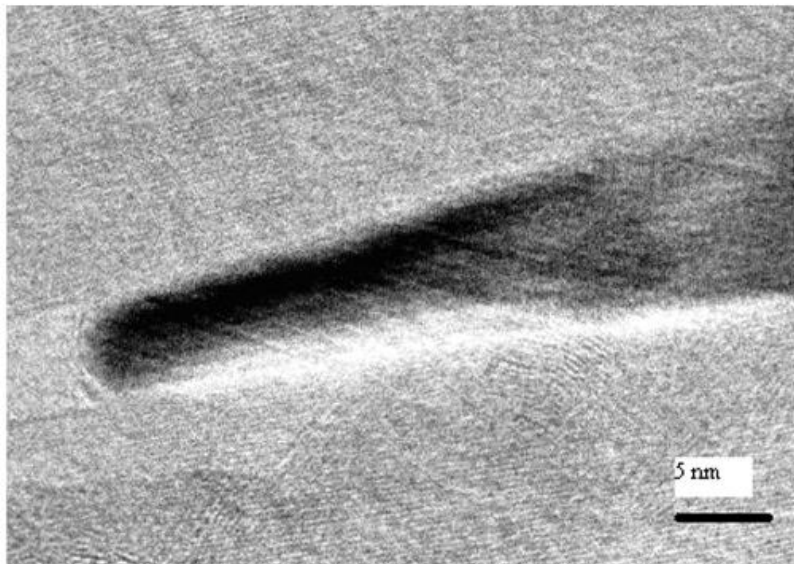


Рис. 2.3. Типове електронно-мікроскопічне зображення модифікованої БВНТ з невеликою концентрацією заліза

Як видно з рисунку, зовнішній діаметр трубок складає $\sim(65-70)$ нм, внутрішній діаметр трубок $\sim 6-10$ нм. У внутрішній порожнині БВНТ присутні кластери з середнім діаметром 10-15 нм та довжиною 120-140 нм.

На рис. 2.4 наведений фрагмент рентгенограми для зразка БВНТ, модифікованих залізом невеликої концентрації.

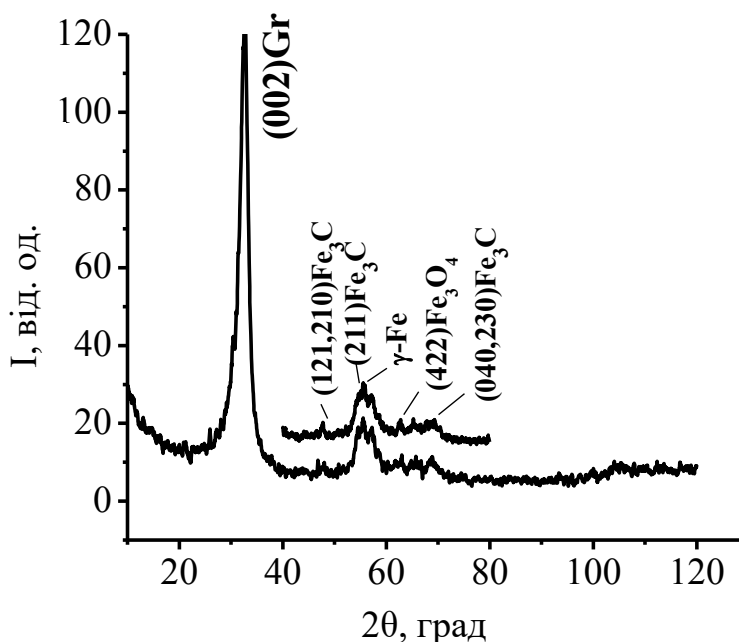


Рис. 2.4 фрагмент рентгенограми зразка БВНТ модифікованих залізом, низької концентрації

Як видно з рисунку, на рентгенограмі присутня високоінтенсивна 002-графітова лінія, кутове положення якої відповідає міжплощинній відстані $d_{002} = 0.344$ нм карбону. Крім того, на дифрактограмі спостерігається цілий ряд ліній середньої та слабкої інтенсивності, які ідентифікуються як лінії Fe_3C , одна середньо інтенсивна лінія, що відповідає $\gamma\text{-Fe}$ та слабка лінія Fe_3O_4 . Слабка інтенсивність ліній домішок пов'язана, очевидно, з дуже малими розмірами частинок. Таким чином, окремі БВНТ містять у внутрішній порожнині наночастинки карбіду заліза, частинки $\gamma\text{-Fe}$ та в невеликій кількості частинки оксиду заліза Fe_3O_4 .

2.2.3. Структурно-морфологічний аналіз одностінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих нікелем

На рисунку 2.5 наведено зображення електронної мікроскопії ОВНТ модифікованих нікелем, низької концентрації

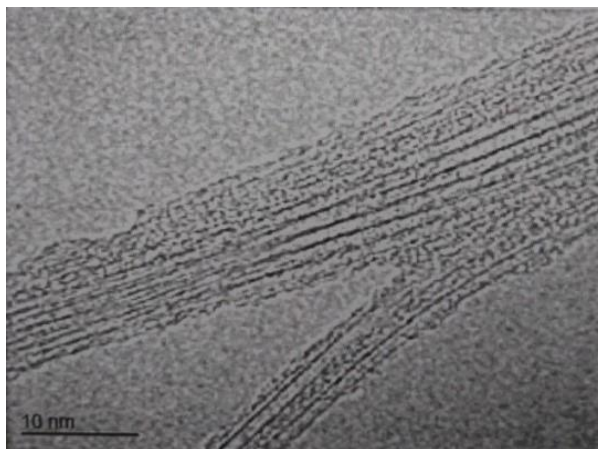


Рис. 2.5. Зображення електронної мікроскопії ОВНТ модифікованих нікелем, низької концентрації

На малюнку можна бачити, що пучок ОВНТ діаметром близько 10 нм та діаметром від 1,4 до 2,0 нм. Частинки нікелевого каталізатора не спостерігаються на зображенні. Крім того, досліджено структурно-фазовий склад синтезованих ОВНТ за даними рентгенівської дифракції. Фрагмент рентгенівської дифракції для ОВНТ, показаний на рисунку 2.6.

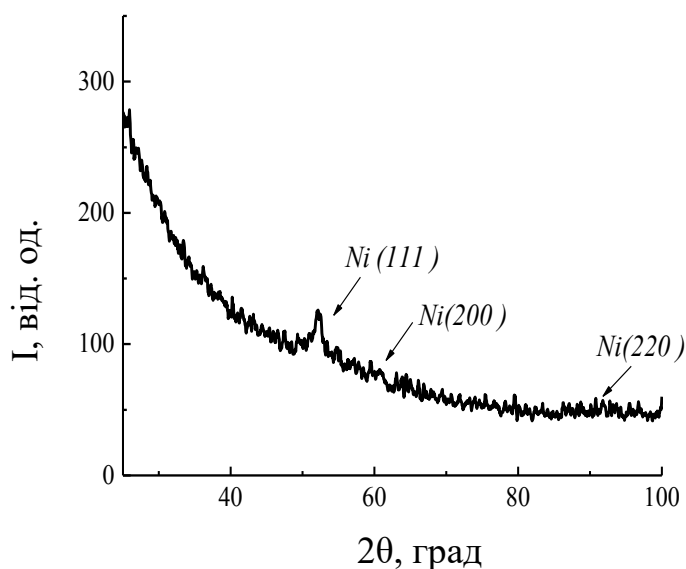


Рис. 2.6. Фрагмент рентгенівської дифракції для ОВНТ модифікованих нікелем

Як показано на рисунку, на дифрактограмі присутні низькоінтенсивні лінії, які відповідають відбиттю від атомних площин нікелю. Найбільшу інтенсивність має площина 111, дещо нижчі інтенсивності присутні для площин 200 та 220. Відмітимо, що немає піку, пов'язаного з відбиттям від графітових площин (приблизно під кутом $2\theta = 30^\circ\text{--}31^\circ$). Це свідчить про те, що досліджуваний зразок ОВНТ не містить багат шарових вуглецевих структур. Детальний аналіз структури синтезованих ОВНТ проводився в роботі [86].

2.2.3. Структурно-морфологічний аналіз багатостінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих магнітними металами високої концентрації

На рисунку 2.7 наведені дифрактограми зразків БВНТ, модифікованих залізом (а) та кобальтом (б), високої концентрації.

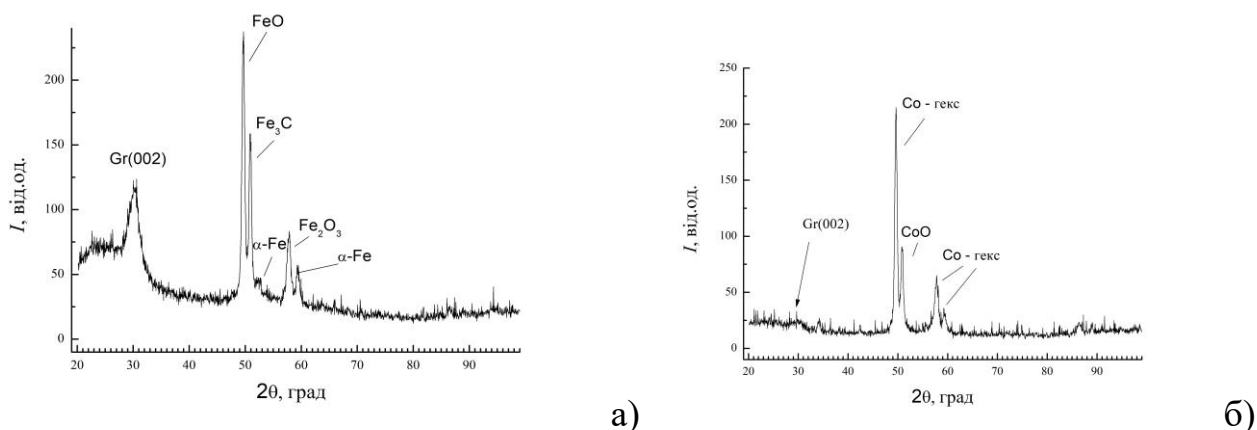


Рис. 2.7. Фрагменти 001 дифрактограм для зразків БВНТ модифікованих залізом (а) та кобальтом (б).

Як видно з рис. 2.7 а), у дифракційному спектрі зразка модифікованого високою концентрацією заліза присутні кілька інтенсивних смуг. Одна з них, достатньо розширена лінія під кутом $2\theta = 30.3^\circ$, пов'язана з відбиттями від графітових площин у БВНТ. Точне кутове положення цієї смуги відповідає міжплощинній відстані $d_{002} = 0.342$ нм у БВНТ. Розмір кристаліту, оцінений за розширенням графітової 002-лінії, становить приблизно 16 нм. Окрім графітової смуги, дифракційний спектр також

містить кілька вузьких і інтенсивних смуг, які ідентифікуються як лінії оксидів заліза FeO і Fe_2O_3 , карбід заліза Fe_3C та $\alpha\text{-Fe}$.

На рентгенівській дифрактограмі для зразка модифікованого кобальтом, (рис 2.7 б), можна спостерігати ряд високоінтенсивних ліній, що відповідають модифікуючій фазі Co та CoO . Також наявна відносно низькоінтенсивна лінія 002 графіту. Розрахована за формулою 2.1 міжплощинна відстань $d_{002} = 0.340$ нм, за формулою 2.2 розмір кристаліту в ВНТ, ~ 19 нм. Порівнявши інтенсивності ліній модифікуючої фази можна припустити, що концентрація кобальту порівняно вища за концентрацію оксиду кобальту.

На рисунку 2.8 наведено зображення електронної мікроскопії(ЕМ) для порошків БВНТ модифікованих залізом, високої концентрації.

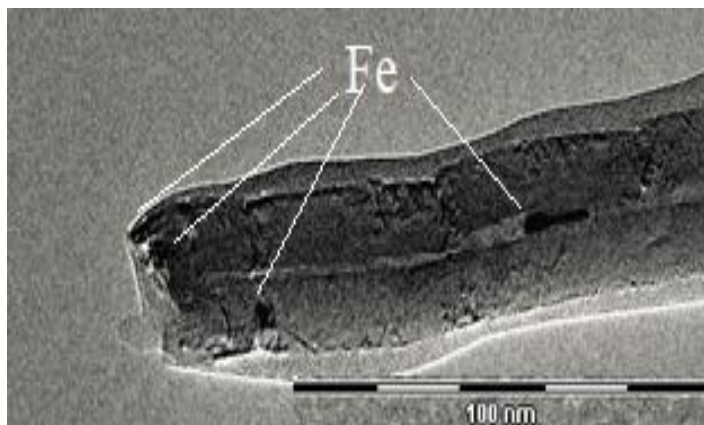


Рис. 2.8. ЕМ зображення БВНТ модифікованої залізом, високої концентрації.

Як видно з рис. 2.8, наночастинки заліза розміщені у внутрішній порожнині, міжплощинному просторі та на кінцях БВНТ. Частинки мають різну форму їх товщій та лінійні розміри не перевищують 8 нм.

На рисунку 2.9 наведено електронно-мікроскопічне зображення зразка БВНТ модифікованого кобальтом, високої концентрації.

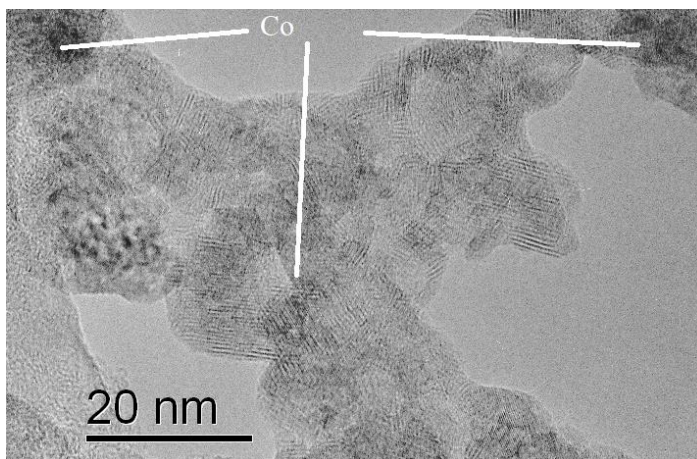


Рис. 2.9. ЕМ зображення зразка БВНТ модифікованого кобальтом, високої концентрації.

Як видно з рисунку 2.9, БВНТ діаметром 25 нм, містять наночастинки кобальту у міжплощинному просторі близько 10 нм.

2.2.4. Структурно-морфологічний аналіз багатостінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих двома металами одночасно

На рисунку 2.10 наведені фрагменти дифрактограм для зразків декорованих БВНТ.

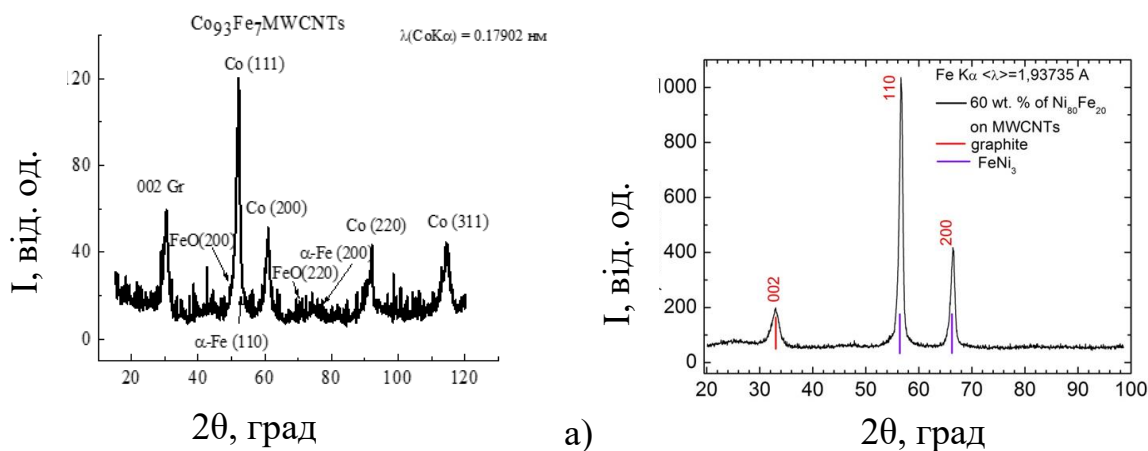


Рис. 2.10. Фрагмент дифрактограм для зразків БВНТ декорованих $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$ (а) та $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (б)

Аналіз представлених результатів на рис. 2.10 а) показує, що найінтенсивніша лінія в спектрі є досить широкою і зафіксована під кутами $49.73-53.22^\circ$, її максимум знаходиться на 52.06° , що найближче відповідає площині відбиття (111) кобальту. Таке значне розширення лінії може бути зумовлене внеском інших відбиттів, а саме — площин (100) і (101) графіту, (110) від альфа-заліза та характерного відбиття від гамма-заліза, положення яких дуже близькі і, згідно з табличними даними, становлять 49.85° , 52.25° , 52.45° і 51.27° відповідно. Ця багатокомпонентна природа найінтенсивнішого максимуму в спектрі вказує не лише на його ширину, але й на форму: лінія має кілька "плечей", положення яких корелює з наведеними вище табличними даними. Окрім графіту, кобальту та заліза, спостерігаються лінії, що відповідають оксиду заліза FeO. Відбиття на 42.50° було ідентифіковано як лінія (110) для FeO.

Таким чином, метод рентгенівського аналізу виявив, що кобальтова фаза в дослідженому наноккомпозиті є переважаючою, але є також значна кількість як графітового компонента, так і сполук заліза.

Широка лінія при $2\Theta = 33,02^\circ$ на рис. 2.10 б) відповідає (002) відбиванню графіту. Інші найбільш інтенсивні відбиття розташовані при $2\Theta = 56,53^\circ$, $2\Theta = 66,31^\circ$ і ідентифікуються як (101) і (004) відображення графіту відповідно. Піки при $2\Theta = 52,25^\circ$, $2\Theta = 61,07^\circ$ та $2\Theta = 91,75^\circ$ можна розглядати як (111), (200) відбиття гранецентрованої кубічної (ГЦК) фази FeNi₃ відповідно, які є дуже близькі до ГЦК Ni.

На рисунку 2.11 наведені фрагменти ЕМ-зображень БВНТ декорованих Co₉₃Fe₀₇.

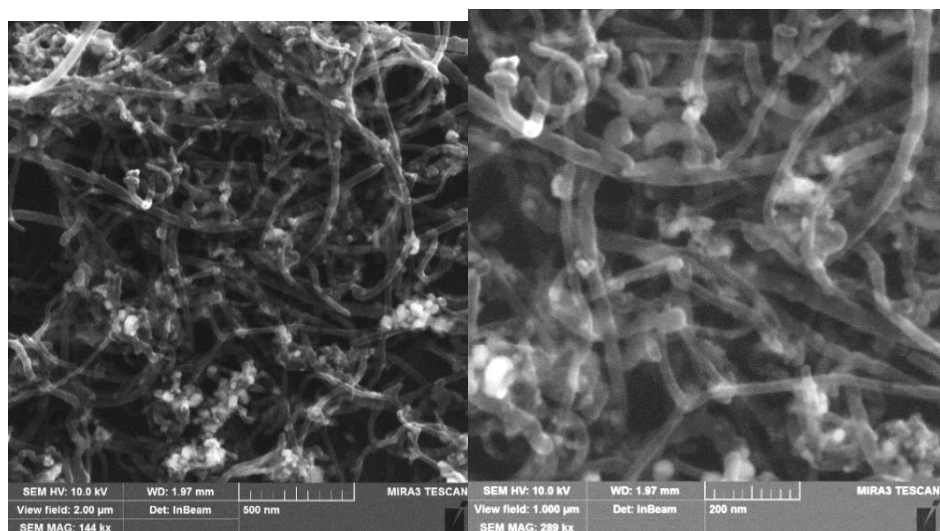


Рис. 2.11. Фрагменти ЕМ-зображень БВНТ декорованих $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$.

З рис. 2.11 видно, що переважна частина модифікуючої фази знаходиться на поверхні трубчастих переплєтених між собою утворень, які являють собою БВНТ. Переважно частинки кобальту та заліза розпорошені однорідно, водночас зустрічаються конгломерати, що сягають сотень нанометрів. Частково модифікуюча фаза знаходиться на кінцях БВНТ, але їх розміри не перевищують десятка нанометрів.

На рисунку 2.12 наведені фрагменти ЕМ-зображення для БВНТ- $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$ та відповідні ЕДС-спектри для Co (б) та Fe (в).

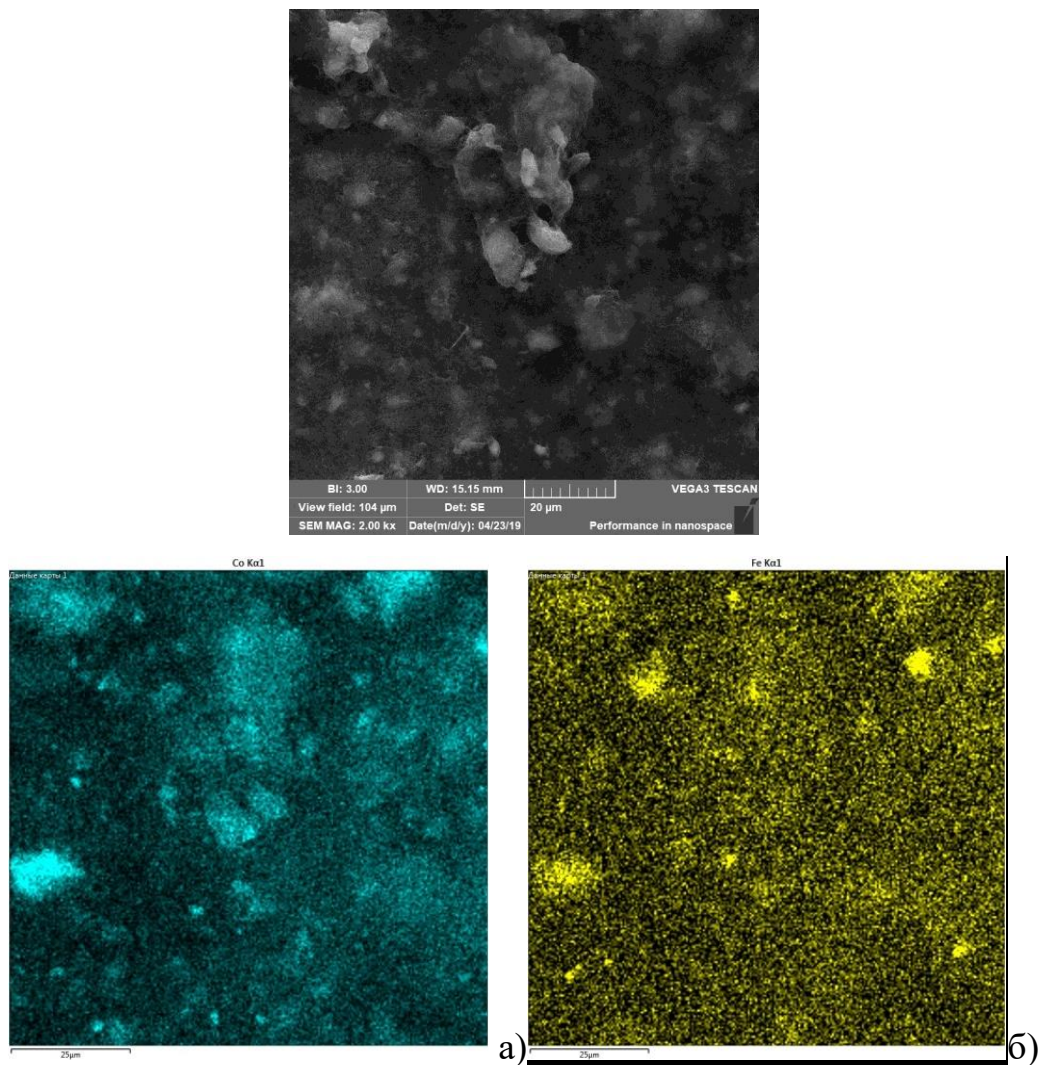


Рис. 2.12. Фрагменти ЕМ-зображення для БВНТ- $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$ та відповідні ЕДС-спектри для Co (б) та Fe (в).

Отримані результати вказують на наявність модифікуючої фази Co та Fe на поверхні БВНТ, при чому інтенсивність Co набагато більша за Fe.

На рисунку 2.13 наведені фрагменти ЕМ-зображень для БВНТ, декорованих $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ та $\text{Ni}_{20}\text{Co}_{80}$.

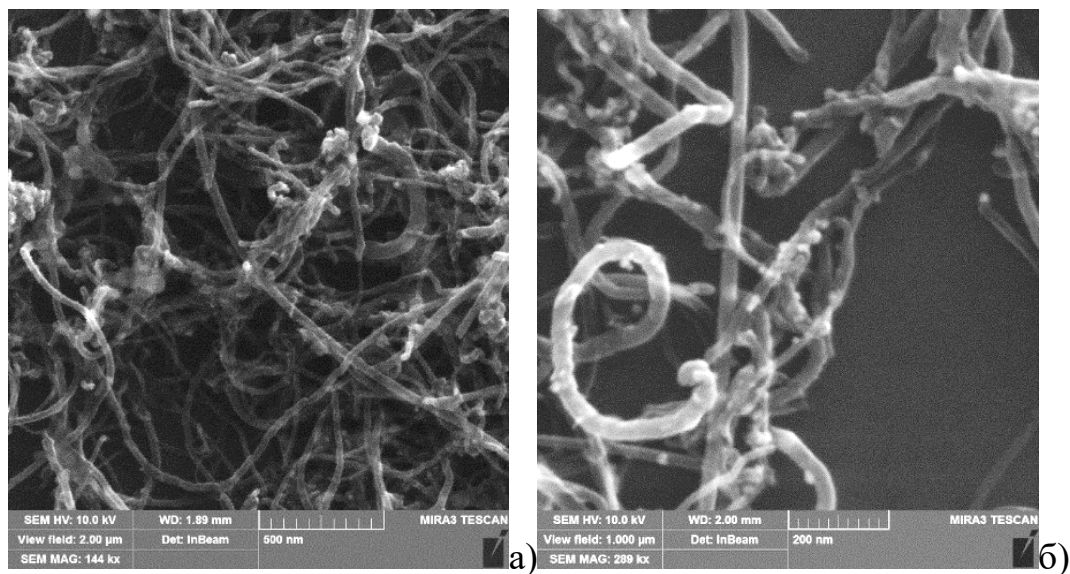


Рис. 2.13 Фрагменти ЕМ-зображень для БВНТ, декорованих $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (а) та $\text{Ni}_{20}\text{Co}_{80}$ (б).

На поданих зображеннях можна спостерігати дещо схожу картину з рис 2.12, БВНТ діаметром порядку 40-60 нм, що містять переважно на поверхні модифікуючу фазу $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ рис 2.12 а) та $\text{Ni}_{80}\text{Co}_{20}$ рис 2.12 б) відповідно, подекуди металеві частинки вбудовані в БВНТ або знаходяться на кінцях БВНТ. Частинки магнітних металів розпорошені однорідно, розмір модифікуючої фази лежить в діапазоні 10-40 нм, також зустрічаються поодинокі конгломерати до 100 нм.

На рисунку 2.14 подані фрагменти ЕМ-зображень зразку БВНТ- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ та відповідні ЕДС-спектри для Ni та Fe.

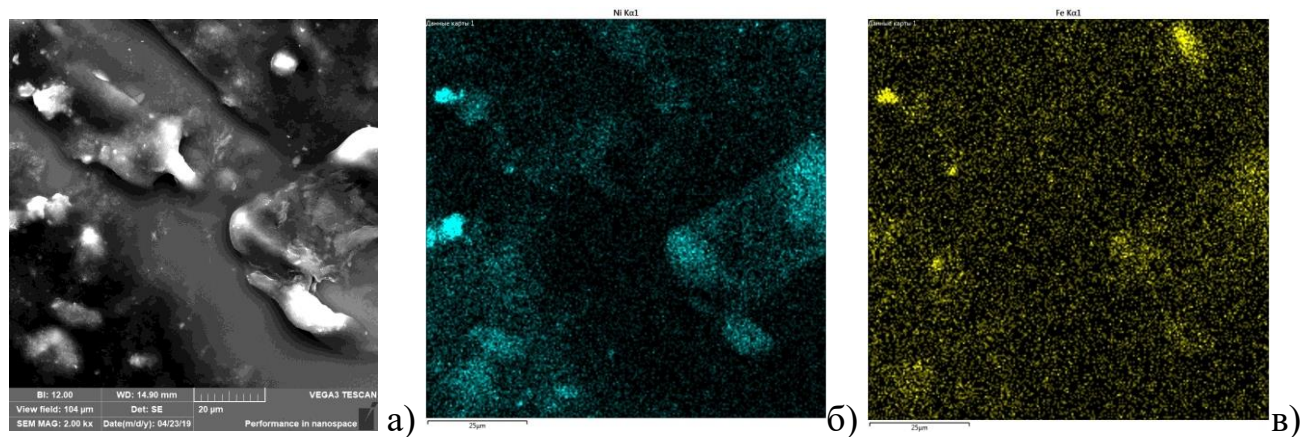


Рис. 2.14. СЕМ зображення поверхні БВНТ- $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ (а) та відповідні ЕДС-спектри для Ni (б) та Fe (в).

Рис. 2.14 свідчить про наявність елементів Ni та Fe у досліджених порошках декорованих БВНТ, причому вміст нікелю перевищує вміст заліза, про що свідчить більш інтенсивне забарвлення відповідного спектру ЕДС.

Детально структура та фазово-морфологічний стан декорованих магнітними сплавами БВНТ, що досліджуються, подані в роботі [87].

2.2.5. Структурно-морфологічний аналіз графітових нанопластинок, модифікованих двома металами одночасно

На рисунку 2.15 наведено рентгенівську дифрактограму зразка ГНП модифікованого двома металами одночасно.

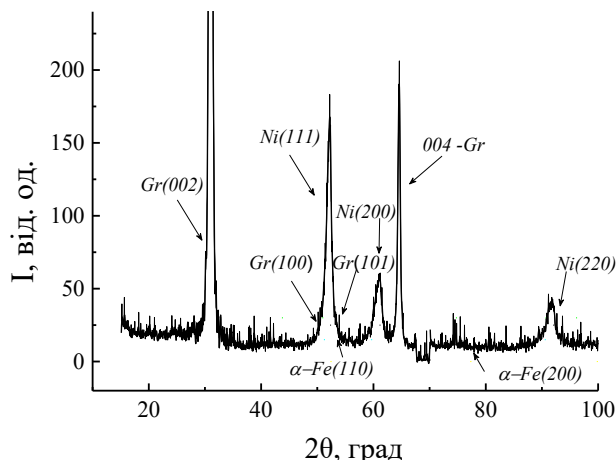


Рис. 2.15 Дифрактограма зразка ГНП модифікованого Ni та Fe

Як показано на рис. 2.15, на дифрактограмі присутні високоінтенсивні лінії графіту 002 і 004. Точні кутові положення цих ліній відповідають міжплощинній відстані $d_{002} = 0,335$ нм, ідентично природному монокристалічному графіту. Крім того, на дифрактограмі можна спостерігати 100 і 101 графітові лінії, що вказує на добре впорядковану структуру графіту та наявність послідовності укладання АВАВ. Також, згідно з результатами рентгенівської дифрактограми присутні інтенсивні лінії, кутове положення яких відповідає нікелю та α -залізу, підтверджуючи, що модифіковані ГНП містять два метали одночасно. Дослідження структури продемонстрували, що металеві наночастинки рівномірно розподілені по поверхні окремих графітових нанопластин. Детальний опис структури та методів отримання модифікованих нікелем і залізом ГНП подано в [88].

2.2.6. Структурно- морфологічний аналіз масиву орієнтованих багатостінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих залізом.

На рисунку 2.16 наведений фрагмент зображення масиву орієнтованих БВНТ, отриманий методом ЕМ.

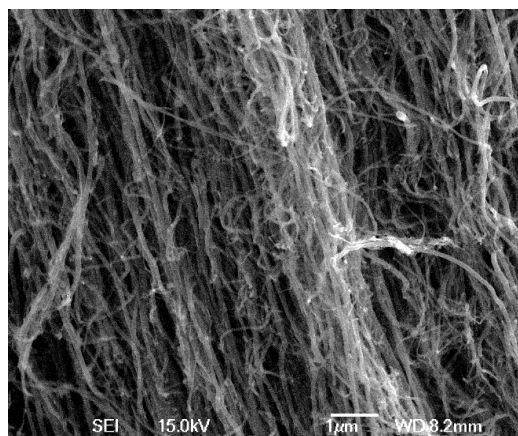


Рис. 2.16. Фрагмент ЕМ зображення масиву орієнтованих БВНТ

Відповідно до даних ЕМ на рис 2.16 можна бачити трубчасті утворення частково переплетених між собою, проте спостерігається переважаюча вертикальна орієнтація БВНТ. Даним методом важко оцінити розташування та розміри модифікуючої фази заліза, тому був застосований метод ПЕМ.

На рисунку 2.18 наведені фрагменти ПЕМ-зображень БВНТ, заповнених у внутрішній порожнині частинками заліза.

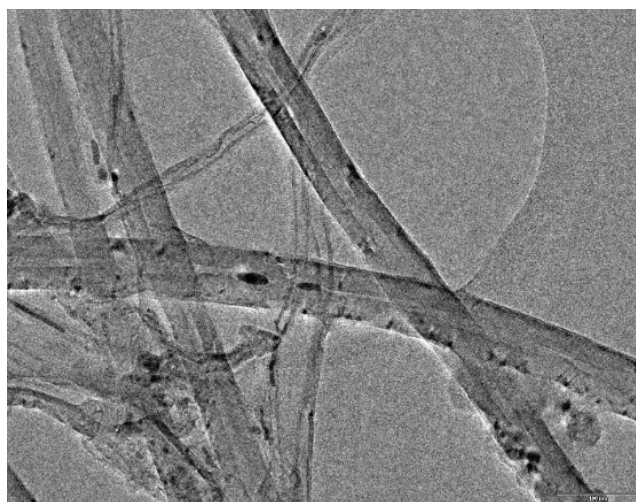


Рис. 2.18. Фрагмент ПЕМ-зображення масиву БВНТ модифікованих залізом (100 нм)

Відповідно до отриманого зображення, модифікуюча фаза, здебільшого присутня на поверхні або розташована між шарами БВНТ, поодинокі частинки

розташовані у внутрішній порожнині БВНТ. БВНТ мають зовнішній діаметр $\sim (60 - 70)$ нм, внутрішній діаметр $\sim (8 - 20)$ нм.

На рисунку 2.19 наведений розподіл частинок металу у внутрішній порожнині БВНТ (N) за розмірами (l).

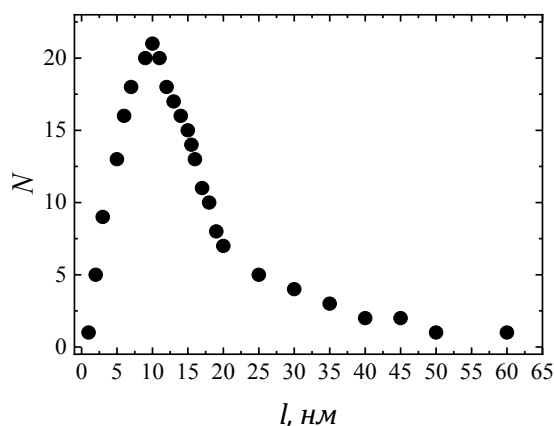


Рис. 2.19. Розподіл частинок металу у внутрішній порожнині БВНТ за розмірами $N(l)$

Оцінка вказує на те, що суттєва кількість частинок модифікуючої фази має розміри в діапазоні 10-20 нм.

Детально структурно-фазовий склад отриманих орієнтованих БВНТ досліджувався методом рентгенівської дифракції.

На рисунку 2.20 наведений фрагмент рентгенівської дифрактограми, отриманий для зразка орієнтованих БВНТ.

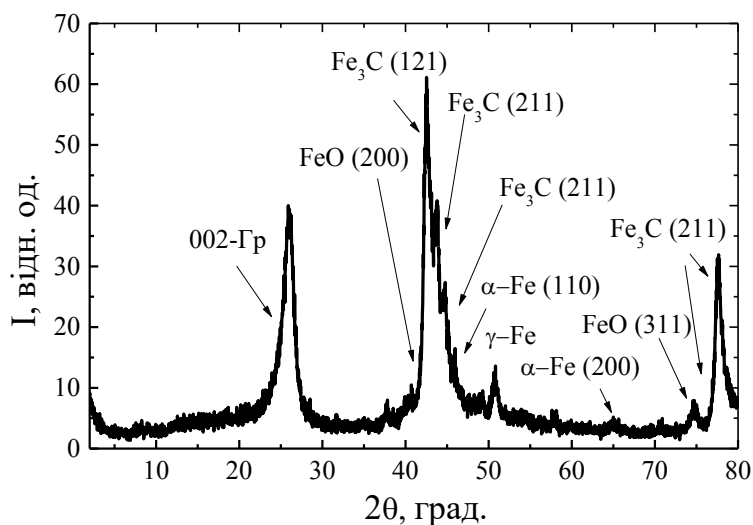


Рис. 2.20. Фрагмент рентгенівської дифрактограми для зразка орієнтованих БВНТ.

Як видно з рисунку 2.20, на дифрактограмі присутні лінії, що відповідають графітовим шарам 002 , 004 та 100 , а присутні лінії α -Fe, карбиду заліза Fe_3C та оксиду заліза Fe_2O_3 . Кутове положення 002 -графітової смуги відповідає міжшаровій відстані $d_{002} = 0.341$ нм.

2.3. Методи дослідження та аналіз параметрів магнітної фази, низькорозмірних вуглецевих структур.

Метод термомагнітометрії був використаний для контролю наявності магнітних домішок у БВНТ. Відомо, що нанокарбонові структури, такі як усі графітові матеріали, є діамагнітними. Таким чином, навіть невелика кількість магнітної домішки викликає типову феромагнітну температурну залежність магнітної сприйнятливості[89]. Магнітна сприйнятливість досліджувалась в діапазоні температур 300–900 К за допомогою стандартної техніки Фарадея [90]. Швидкість нагрівання не перевищувала 10 К/хв.

2.3.1. Аналіз магнітної сприйнятливості багатостінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих залізом низької концентрації

На рис. 2.21 наведений типовий вигляд залежності магнітної сприйнятливості для зразка модифікованих БВНТ залізом, низької концентрації.

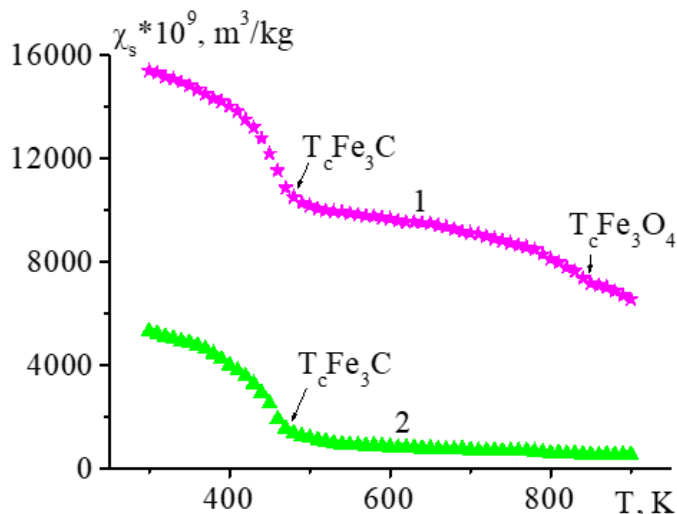


Рис. 2.21. Типовий вигляд залежності магнітної сприйнятливості для зразків БВНТ модифікованих залізом(6%) та модифікованих БВНТ залізом, невеликої масової концентрації.

Аналіз залежностей $\chi(T)$ при високих температурах і значення температури Кюрі для зразків дозволяє зробити висновок, що основною феромагнітною фазою в обох зразках є Fe_3C , а перехід при температурі нижче 480 К пов'язаний з частинками Fe_3C . Для зразка БВНТ модифікованих залізом(2%) температура Кюрі $T_c = 474$ К, а для зразка БВНТ модифікованих залізом(1%) — 465 К, що суттєво нижче, ніж T_{cb} для об'ємного Fe_3C (T_{cb} для Fe_3C дорівнює 483 К). Таке зниження T_c пов'язане зі зменшенням розмірів наночастинок у досліджуваних зразках. Можна оцінити розміри магнітної домішки згідно з формулою:

$$L = 3d \left(\frac{T_c}{2(T_{cb} - T_c)} - 1 \right), \quad (2.3)$$

де, T_C – температура Кюрі виміряна експериментально, T_{Cb} – температура Кюрі для об'ємної речовини, d – атомний діаметр модифікуючої частинки.

Оцінка розміру частинок Fe_3C дає $L \sim 7$ нм для зразків БВНТ модифікованих залізом(1%) і 15 нм для зразка БВНТ модифікованих залізом(6%). Також спостерігається плавне спадання $\chi(T)$ у температурному діапазоні 840 К, що може бути пов'язано з феромагнітним переходом Fe_3O_4 (T_c об'ємного Fe_3O_4 дорівнює 858 К). Однак значення цього спадання та зниження T_c на 20 К вказують на малі розміри та низьку концентрацію частинок Fe_3O_4 . Феромагнітний компонент, який визначає поведінку $\chi(T)$ в температурному діапазоні $T > 700\text{--}800$ К, пов'язаний з $\gamma\text{-Fe}$, концентрація якого у БВНТ модифікованих залізом (6%) значно вища, ніж у зразку БВНТ модифікованих залізом (1%).

2.3.2. Аналіз магнітної сприйнятливості одностінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих нікелем

На рисунку 2.22 наведено результати термомагнітометрії для зразка ОВНТ модифікованого нікелем.

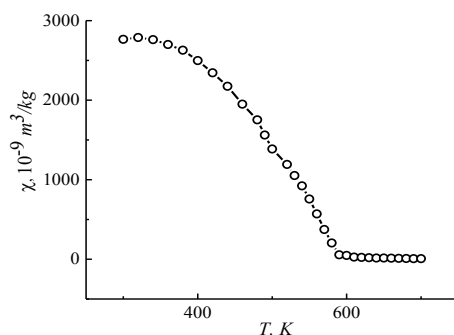


Рис. 2.22. Термомагнітометрія для зразка ОВНТ модифікованого нікелем.

На рисунку показано типову залежність магнітної сприйнятливості $\chi(T)$ для зразка з феромагнітною фазою. З підвищенням температури магнітна сприйнятливість поступово зменшується. Однак при подальшому підвищенні температури спостерігається значне падіння магнітної сприйнятливості, що супроводжується

зміною її температурної залежності. Це вказує на те, що при 570 К магнітна фаза в зразку ОВНТ переходить із феромагнітного стану в парамагнітний. На підставі результатів рентгенівської дифракції можна зробити висновок, що магнітна фаза в зразку ОВНТ складається з частинок нікелю. Спостережуване зміщення температури Кюрі до нижчих значень, порівняно з температурою об'ємного нікелю, ймовірно, пов'язане з дисперсністю та малим розміром частинок нікелю. Варто зазначити, що магнітна сприйнятливість спадає до нуля, отже, в зразку ОВНТ присутня лише одна магнітна фаза. Згідно формули 2.3 оцінка розмірів частинок нікелю складає 1.4-1.5 нм.

2.3.2. Аналіз магнітної сприйнятливості багатостінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих металами високої концентрації

На рисунку 2.23 зображено експериментальні вимірювання термомагнітометрії БВНТ модифікованих залізом 29 та 20 масових відсотка, модифікованих кобальтом 30 масових відсотка, для порівняння також наведена температурна залежність магнітної сприйнятливості вихідних для модифікування багатостінних ВНТ.

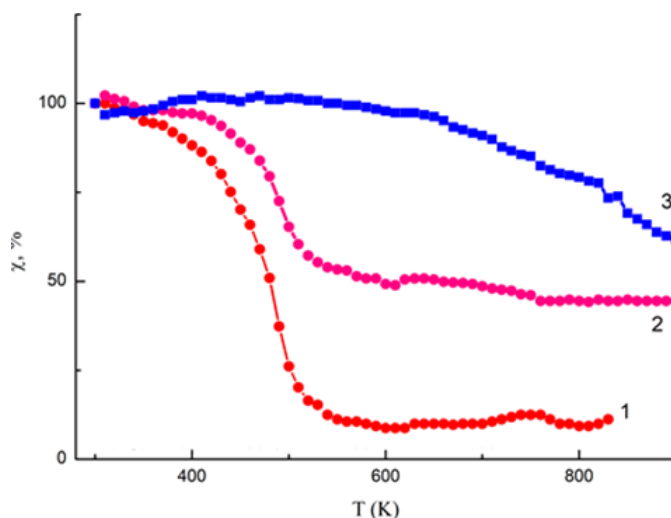


Рис. 2.23. Результати термомагнітометрії БВНТ модифікованих залізом 29 (2) та 20 (1) масових відсотка, модифікованих кобальтом 30 масових відсотка (3).

За формулою (2.3) розраховано, що розмір магнітної фази становить приблизно 5 нм і 3.5 нм для зразків БВНТ модифікованих залізом 29 та 20 масових відсотка відповідно. Ці значення добре узгоджуються з даними про розмір домішок за результатами електронної мікроскопії. Інша феромагнітна сполука заліза, для якої температура Кюрі знаходиться в межах досліджень магнітної сприйнятливості, — це оксид заліза Fe_3O_4 ($T_{Cb} = 850$ K). Як видно з рис. 2.23, при цій температурі немає особливостей в температурній залежності магнітної сприйнятливості. Таким чином, модифіковані БВНТ не містять частинок Fe_3O_4 або містять їх у дуже малих кількостях, що не виявляється ані рентгенівською дифракцією, ані методом термомагнітометрії. Проте, як показано на рис. 2.23, для зразка БВНТ модифікованих залізом 29 масових відсотка значення магнітної сприйнятливості вище 450 K зменшується лише вдвічі, на відміну від зразка БВНТ модифікованих залізом 20 масових відсотка, для якого в цьому температурному діапазоні магнітна сприйнятливість близька до нуля. Таке високе значення магнітної сприйнятливості може свідчити про наявність у зразку БВНТ модифікованих залізом 29% мас. іншої феромагнітної домішки, температура Кюрі якої вища за інтервал вимірювання магнітної сприйнятливості. Дійсно, як показано у рентгенівському дифракційному спектрі модифікованих БВНТ ідентифікується інтенсивна лінія відбиття, що відповідає $\alpha\text{-Fe}$. Для заліза температура Кюрі (T_{Cb}) становить 1043 K. Тобто, високе значення магнітної сприйнятливості для зразка БВНТ модифікованих залізом 29% мас. вище температури 450 K можна пояснити наявністю частинок заліза в цьому зразку, температура Кюрі яких перевищує температурний діапазон вимірювання магнітної сприйнятливості. Таким чином, комплексні дослідження структурного та фазового складу зразків модифікованих БВНТ показали, що зразок БВНТ модифікованих залізом 29% мас. містить дві феромагнітні фази — Fe_3C та $\alpha\text{-Fe}$, а в зразку БВНТ модифікованих залізом 20 масових відсотка є лише одна феромагнітна фаза — Fe_3C .

Експериментальні дані отримані для зразка БВНТ модифікованих кобальтом 30 масових відсотка вказують на присутність магнітної домішки але переходу до праманітнітного стану не було досягнуто.

2.3.3. Аналіз магнітної сприйнятливості масиву багатостінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих залізом низької концентрації

Результати термомагнітометрії масиву БВНТ модифікованих низькою концентрацією заліза наведено на рис. 2.24.

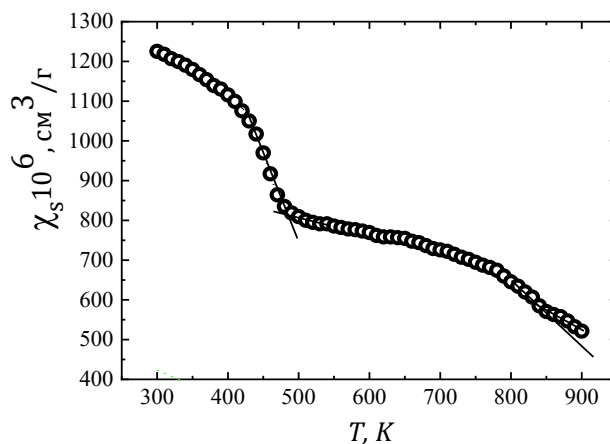


Рис. 2.24. Результати термомагнітометрії масиву орієнтованих БВНТ

Результати подані на рисунку 2.24, вказують на присутність магнітної фази у масиві БВНТ. При температурі 474 К спостерігається перша особливість в температурній залежності магнітної сприйнятливості. Дану особливість можна пояснити переходом карбіду заліза Fe_3C з феромагнітного в парамагнітний стан. Такий перехід характерний для об'ємного карбіду заліза Fe_3C при температурі 483 К, зміщення температури вказує на наявність карбіду заліза Fe_3C у вигляді окремих частинок, розмір яких складає ~ 15 нм, відповідно до формули (2.3). Ідентифікація фази та розмір частинок карбіду заліза Fe_3C підтверджується результатами рентгенівського та ПЕМ аналізів.

Другий фазовий перехід відбувається при температурі 840 К, при цьому абсолютне значення магнітної сприйнятливості не спадає до нуля. Імовірно даний перехід вказує на наявність магнітної домішки оксиду заліза Fe_3O_4 , оскільки для об'ємного зразка оксиду заліза Fe_3O_4 перехід з феромагнітного в парамагнітний стан відбувається при температурі 858 К. Приймаючи до уваги дані рентгенівського аналізу (відповідна домішка не зафіксована відповідно до даних рентгенівського аналізу) та відносно не великий спад магнітної сприйнятливості, можна констатувати, що вміст Fe_3O_4 є незначним. Достатньо великі значення магнітної сприйнятливості вище температури 840 К вказують на присутність в БВНТ ще однієї магнітної фази. Очевидно, цією магнітною фазою є залізо, для якого температура Кюрі складає 1043 К, що є значно вищою температурою, ніж максимальна температура вимірювання магнітної сприйнятливості в даному експерименті.

У таблиці 2.2 наведено узагальнені характеристики структури вуглецевих наноструктур немодифікованих та модифікованих металами.

Таблиця 2.2 узагальнені структурно-морфологічні характеристики досліджених вуглецевих наноструктур.

Не модифіковані низькорозмірні вуглецеві наноструктури		
Зразок	Параметри вуглецевої фази	Параметри сторонньої фази
БВНТ низької структурної досконалості	$d_{002} = 0.34 \text{ нм}$ $L = 20 \text{ нм}$	15% неупорядкована фаза
БВНТ високої структурної досконалості	$d_{002} = 0.335 \text{ нм}$ $L = 65 \text{ нм}$	1% неупорядкована вуглецева фаза
Низькорозмірні вуглецеві наноструктури, модифіковані магнітними металами		

Зразок	Параметри вуглецевої фази	Параметри модифікуючої фази	Склад модифікуючої фази
БВНТ, модифіковані залізом низької концентрації	$d_{002} = 0.344$ нм $L = 30$ нм	У внутрішній порожнині БВНТ 10(1% Fe)-15(3% Fe) нм та довжиною 120-140 нм	γ -Fe, Fe_3O_4 , Fe_3C
ОВНТ, модифіковані нікелем низької концентрації	Діаметр 1.4-2 нм	У внутрішній порожнині ОВНТ 1.4-1.5 нм	Ni
БВНТ, модифіковані залізом 29% мас. концентрації	$d_{002} = 0.342$ нм $L = 16$ нм	У внутрішній порожнині частинки та на кінцях БВНТ 8 нм	FeO, Fe_2O_3 , Fe_3C , α -Fe
БВНТ, модифіковані залізом 20% мас. концентрації	$d_{002} = 0.342$ нм $L = 16$ нм	У внутрішній порожнині та на кінцях БВНТ 5 нм	FeO, Fe_3C , α -Fe
БВНТ, модифіковані кобальтом 30% мас. концентрації	$d_{002} = 0.34$ нм Діаметр 25 нм. $L = 19$ нм.	У внутрішній порожнині БВНТ 10 нм	Co, CoO

БВНТ NiFe	Діаметр 30 нм	На поверхні та частково на кінцях БВНТ 20-40 нм	FeNi ₃
БВНТ CoFe	Діаметр 20 нм	На поверхні та частково на кінцях БВНТ 20-30 нм	Co, α -Fe, γ -Fe, FeO
БВНТ NiCo	Діаметр 40-60	На поверхні та частково на кінцях БВНТ 10-40 нм	Co, Ni
ГНП NiFe	$d_{002} = 0.355$ нм	На поверхні та частково на кінцях ГНП 40-60 нм	Ni, α -Fe
Масив БВНТ	$d_{002} = 0.341$ нм $L = 40$ нм.	У внутрішній порожнині БВНТ 5-20 нм	α -Fe, γ -Fe, Fe ₃ C, FeO

2.4. Методи виготовлення об'ємних зразків нанорозмірних вуглецевих матеріалів та вимірювання електро- та магнітоопору

2.4.1. Виготовлення об'ємних зразків

Порошки БВНТ або ГНП замішуються разом з полівінілацетатом (60 мг ГНП або ВНТ та 20 мг ПВА). Суміш розмішувалась разом із водою та поміщалась в ультразвукову ванну на 30 хвилин, даний етап дозволяє розбити сплутані скупчення БВНТ або ГНП та перемішати їх разом з ПВА. Після просушки суміш пресувалась методом холодного пресування при тиску 100 МПа. Типові розміри зразків $\sim 15\text{мм} \times 3\text{мм} \times 1.5\text{мм}$.

2.4.2. Методика вимірювання електроопору

На рисунку 2.25 наведено блок-схему установки для вимірювання опору.

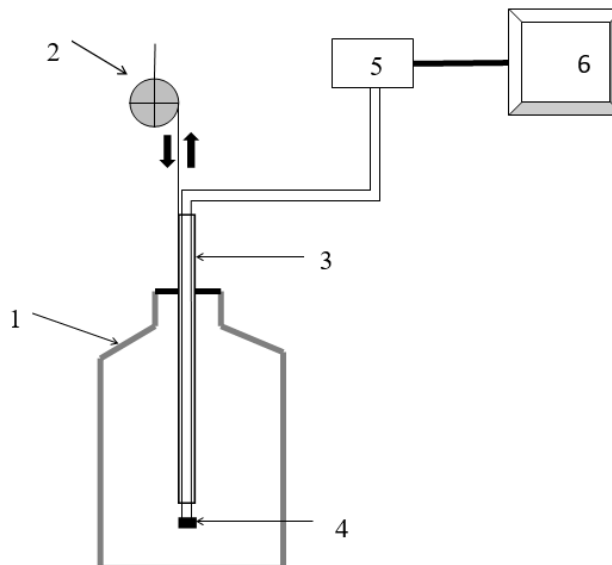


Рис. 2.25. Принципова схема установки вимірювання електроопору.

1. Балон з гелієм.
2. Блок підйому/опускання штоку.
3. Шток
4. Місце кріплення зразку до штока.
5. АЦП
6. ПК

Електричний опір об'ємного зразку ВНТ вимірювався чотирьохзондовим компенсаційним методом, що забезпечувався програмно-апаратним комплексом, зміна температури забезпечувалась блоком повільним опусканням штоку в балон, в температурному інтервалі 4.2-293 К. Для контролю температури використовувалась мідь-константова термопара з точністю вимірювання температури 0.2 °С. Похибка при вимірюванні опору складає ~0.5 %.

2.4.3. Методика вимірювання магнітоопору

На рисунку 2.26 наведено схему вимірювання магнітоопору ВНТ.

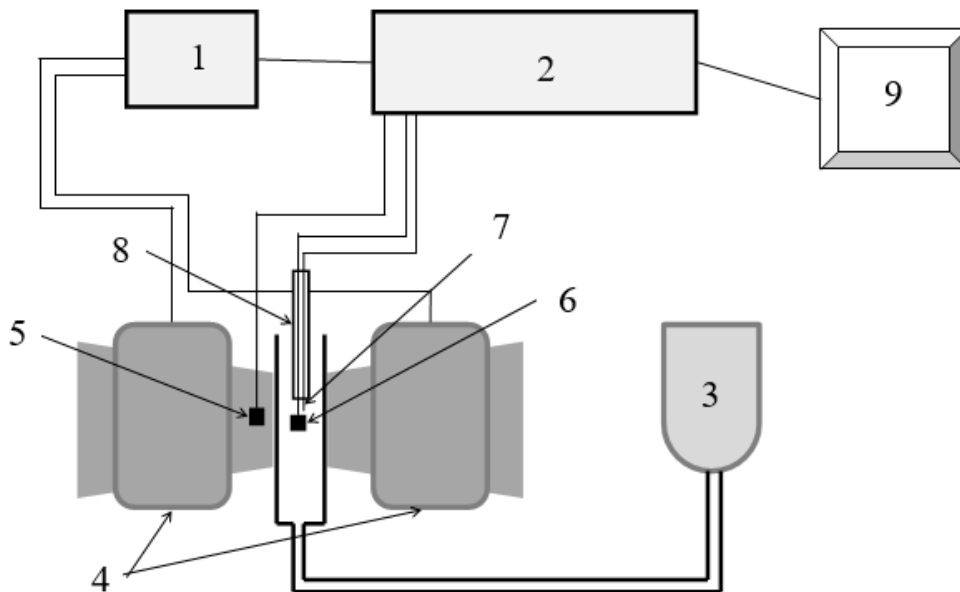


Рис. 2.26. Блок – схема установки для вимірювання магнітоопору.

Елементи установки:

1. Блок управління магнітним полем;
2. Вимірювальна апаратура;
3. Посудина з азотом;
4. Електромагніти;
5. Тесламетр FH54;
6. Плата зі зразком;
7. Термопара;
8. Шток.
9. ПК

Вимірювання магнітоопору проводилося у напівавтоматичному режимі за допомогою програмно-апаратного забезпечення в пакеті програм LabVIEW, контроль

магнітного поля здійснювався через блок керування магнітом та тесламетром FH54. Похибка не перевищує $\sim 0.5\%$.

Вимірювання кутових залежностей відбувалась шляхом обертання зразка із платою відносно полюсів магніту. Зазначимо, що струм через зразок у всіх випадках був спрямований вздовж довгої осі зразка, тобто, вздовж ВНТ.

На рисунку 2.27 наведено схематичне зображення орієнтації зразка відносно полюсів магніту.

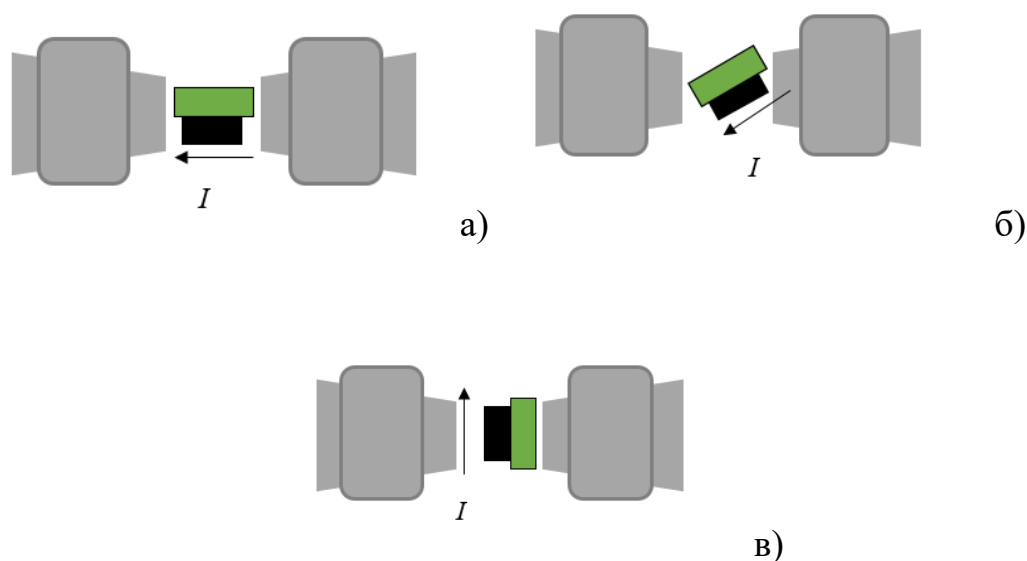


Рис. 2.27. Схематичне зображення орієнтації зразка відносно полюсів магніту, кут між напрямком магнітного поля та напрямком струму через зразок: а) (0°) , б) (30°) , в) (90°) .

2.4.4. Методика вимірювання магнітоопору масиву багатостінних вуглецевих нанотрубок

На відміну від пресованих зразків, в яких переважна орієнтація БВНТ направлена вздовж довшої осі об'ємного зразка, в масиві БВНТ вісь нанотрубок

направлена вздовж товщини об'ємного зразка. Для вимірювання магнітоопору масиву БВНТ вирізався зразок розмірами $5\text{мм} \times 5\text{мм} \times 1.5\text{мм}$.

Для вимірювання магнітоопору зразка масиву БВНТ було змінено стандартну плату, схематичне зображення кріплення контактів зразку наведено на рисунку 2.29.

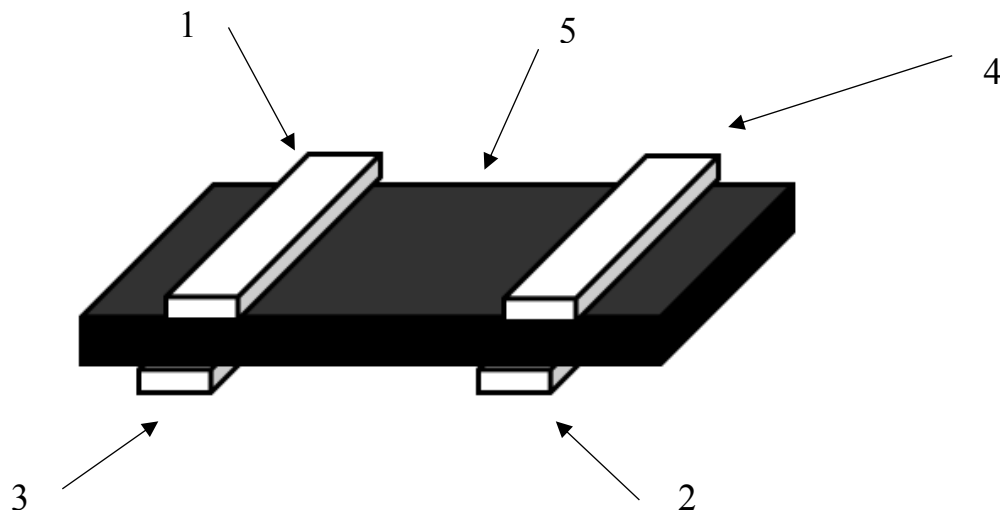


Рис. 2.28. Схематичне зображення методу кріплення контактів для вимірювання магнітоопору вздовж осі масиву БВНТ в магнітному полі. Елементи тримача: 1, 2 – контакти для вимірювання спаду напруги; 3, 4 – контакти через які подається струм; 5 – зразок.

В даному випадку вимірювання кутових залежностей забезпечувалась ідентичним методом повороту зразка на потрібний кут відносно напрямку струму через зразок та полюсами магніту.

2.5 Висновки до розділу

1. Зразок БВНТ низької структурної досконалості являє собою багатостінні ВНТ, для яких відстань між графітовими шарами ідентична міжплощинній відстані для терморозширеного графіту, при цьому впорядкування між окремими графітовими шарами не спостерігається. Самі графітові шари містять значну кількість дефектів.

Зразок БВНТ високої структурної досконалості – це багатостінні ВНТ, відстань між шарами в яких відповідає відстані між графітовими шарами в високоорієнтованому піролітичному графіті. Спостерігається певне впорядкування між графітовими шарами. Графітові шари є менш дефектними в порівнянні із зразком БВНТ низької структурної досконалості.

2. Характерним для БВНТ та ОВНТ модифікованих магнітним металом, низької концентрації є вміст модифікуючої фази виключно в порожнині ВНТ. Зразки БВНТ модифіковані залізом, низької концентрації містять у внутрішній порожнині наночастинки заліза γ -Fe та його сполук Fe_3O_4 , Fe_3C розміром 10-15 нм. Зразки ОВНТ модифіковані нікелем, низької концентрації містять у внутрішній порожнині частинки нікелю 1.4-1.5 нм.

3. Характерним для БВНТ модифікованих металами, високої концентрації є вміст модифікуючої фази як у внутрішній порожнині так і на кінцях БВНТ, деякі частинки вбудовані у міжплощинний простір стінок БВНТ. БВНТ модифіковані залізом 29% мас. та 20% мас. концентрації містять наночастинки металу (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3C , α -Fe) 8 та 5 нм відповідно. БВНТ модифіковані кобальтом 30 % мас. концентрації містять наночастинки кобальту та оксиду кобальту розміром 10 нм.

4. Вуглецеві наноструктури модифіковані модифіковані одночасно двома металами, мають спільні риси розташування модифікуючої фази. Магнітні метали розташовуються рівномірно по поверхні вуглецевої фази та частково на кінцях БВНТ, або ГНП.

5. Зразок масиву орієнтованих нанотрубок містить БВНТ, зовнішнім діаметром ~ 60 нм, внутрішнім діаметром ~ 8 -20 нм, у внутрішній порожнині яких знаходяться рівномірно розподілені частинки заліза, оксиду заліза FeO та карбіду заліза Fe_3C витягнутої форми, середній розмір частинок ~ 15 нм.

РОЗДІЛ 3. МАГНІТООПІР ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК З РІЗНИМ СТУПЕНЕМ СТРУКТУРНОЇ ДОСКОНАЛОСТІ

3.1. Електроопір об'ємних зразків вуглецевих нанотрубок з різним ступенем структурної досконалості

На рисунку 3.1 наведені температурні залежності електроопору для об'ємних зразків ВНТ.

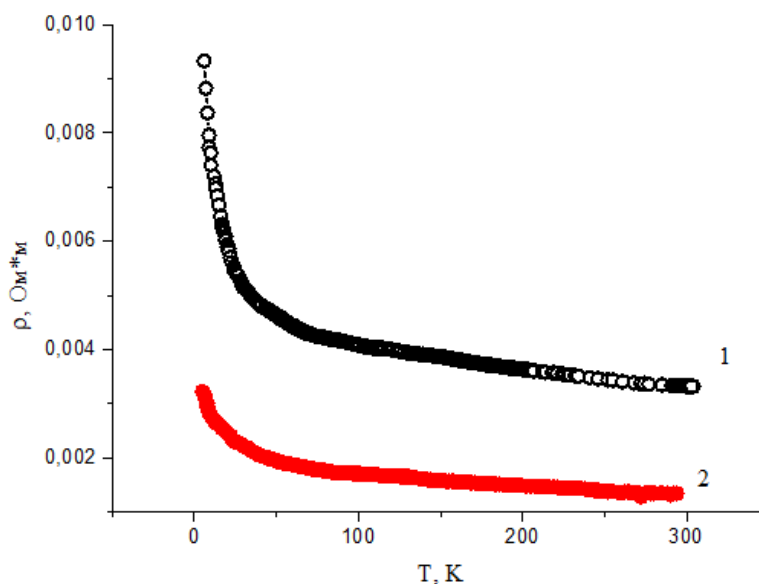


Рис. 3.1. Температурні залежності питомого електроопору для зразка БВНТ низької структурної досконалості (1) та БВНТ високої структурної досконалості (2).

Як видно з отриманих результатів, для обох зразків спостерігається схожа температурна залежність опору. При низьких температурах спостерігається різке зменшення опору, а з подальшим збільшенням температури електричний опір лише незначно залежить від температури. Значення електричного опору для зразка БВНТ високої структурної досконалості в усьому температурному діапазоні приблизно в 2.5-3 рази менше, ніж опір для БВНТ з недосконалою структурою.

Загальний електричний опір об'ємних зразків ВНТ, отриманих методом пресування, можна розкласти на дві складові: $R = R_{ВНТ} + R_k$, де $R_{ВНТ}$ — опір ВНТ і R_k — контактний опір між трубками. Контактний опір, залежить від опору самих ВНТ,

тиску на контакти та розміру контактної плями окремих трубок [85]. Для пресованих зразків з низькою концентрацією ВНТ в полімерній матриці та різними температурними коефіцієнтами лінійного розширення для ВНТ і полімеру, температурна залежність контактного опору суттєво відрізняється від температурної залежності опору окремих ВНТ.

Це пояснюється зміною тиску на контакт і розміру контактної площі між окремими трубками в залежності від температури [91]. Для пресованих зразків з високою концентрацією наповнювача, як правило, характер температурної залежності контактного опору подібний до температурної залежності опору ВНТ. Однозначно, не можна стверджувати, що вказані значення опору зразків ВНТ, представлені на рисунку 3.1, дорівнюють значенню опору самих окремих ВНТ. Однак, можна проаналізувати характер температурної залежності електричного опору зразків БВНТ та порівняти значення електричного опору для зразків БВНТ з різною структурною досконалістю. Крім того, відомо, що для пресованих об'ємних зразків з нанокарбоновим наповнювачем контактний опір менший для вуглецевих наночастинок з більш дефектною поверхнею. Тому можна припустити, що контактний опір зразка БВНТ низької структурної досконалості менший, ніж контактний опір зразка БВНТ високої структурної досконалості.

З залежностей $\rho(T)$, показаних на рисунку 3.1, випливає, що співвідношення $\rho_{4.2}/\rho_{293}$ для зразка високої структурної досконалості приблизно 2.8, а для зразка низької структурної досконалості приблизно 2.4. Така температурна залежність електричного опору характерна, насамперед, для дрібнокристалічних графітових матеріалів, для яких аномальне збільшення опору при низьких температурах пов'язані з проявом ефектів слабкої локалізації та взаємодії носіїв заряду. Ці ефекти мають місце в системах з слабким структурним упорядкуванням, для яких виконується умова $k_F \cdot L_{ef} \sim 1$, де k_F — хвильовий вектор Фермі, а L_{ef} — ефективна середня довжина вільного пробігу носіїв заряду при різних механізмах розсіяння.

Для двовимірної системи, до якої належать БВНТ, доданок до провідності σ через ефект слабкої локалізації $\Delta\sigma_{2loc}$ має вигляд [92]:

$$\Delta\sigma_{2loc} = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \alpha \ln\left(\frac{\tau_0}{\tau_\phi}\right), \quad (3.1)$$

де $\tau_\phi = A^* T^{-p}$, а поправка до двовимірної провідності за рахунок ефекту взаємодії носіїв заряду $\Delta\sigma_{int}$:

$$\Delta\sigma_{2int} = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \gamma \ln\left(\frac{2\pi k_b \tau_0 T}{\hbar}\right), \quad (3.2)$$

де τ_0 – час релаксації носіїв заряду, τ_ϕ – час релаксації фази хвильової функції, A^* та p – деякі коефіцієнти, $p = 1$ [93]; α – чисельний коефіцієнт, який залежить від співвідношення між τ_ϕ та τ_0 ; γ – чисельний коефіцієнт екранування носіїв заряду. З врахуванням виразів (3.1) та (3.2) поправку до 2D провідності можна записати у вигляді:

$$\delta\sigma_{2q} = \delta\sigma_{2loc} + \delta\sigma_{2int} = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left[(\alpha p + \gamma) \ln T + \gamma \ln\left(\frac{2\pi k_b \tau_0}{\hbar}\right) + \alpha \ln\left(\frac{\tau_0}{A^*}\right) \right] \quad (3.3)$$

або, в спрощеному вигляді:

$$\Delta\sigma_{2q} = K \ln T + E, \quad (3.4)$$

$$\text{де} \quad K = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} (\alpha p + \gamma); \quad E = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left[\gamma \ln\left(\frac{2\pi k_b \tau_0}{\hbar}\right) + \alpha \ln\left(\frac{\tau_0}{A^*}\right) \right].$$

Таким чином, для двовимірних систем, до яких відносять об'ємні зразки, що містять частково орієнтовані ВНТ, поправки до провідності, пов'язані з проявом квантових ефектів слабкої локалізації та взаємодії носіїв заряду, пропорційні $\ln T$.

Визначимо відносну добавку до провідності, пов'язану з проявом обох ефектів, як: $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0} \sim \ln T$, де σ_0 – провідність, визначена в рамках класичної моделі провідності. Для двовимірних вуглецевих матеріалів, включаючи БВНТ, провідність можна виразити через модель Воллеса[94]:

$$\sigma_0 = \frac{E_F e^2 \cdot L_{ef}}{\pi \sqrt{3} \cdot \gamma_0 \cdot a_0 \cdot \hbar}, \quad (3.5)$$

де L_{ef} – ефективна довжина вільного пробігу носіїв заряду, γ_0 – енергія перекриття хвильових функцій електронів в сусідніх атомах карбону в графітовому шарі, $\gamma_0 \approx 2.7$ еВ, a_0 – вектор елементарної трансляції двовимірної графітової решітки, $a_0 = 0.246$ нм.

На рис. 3.2 наведені залежності відносної провідності $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}$ від $\ln T$ для обох зразків БВНТ.

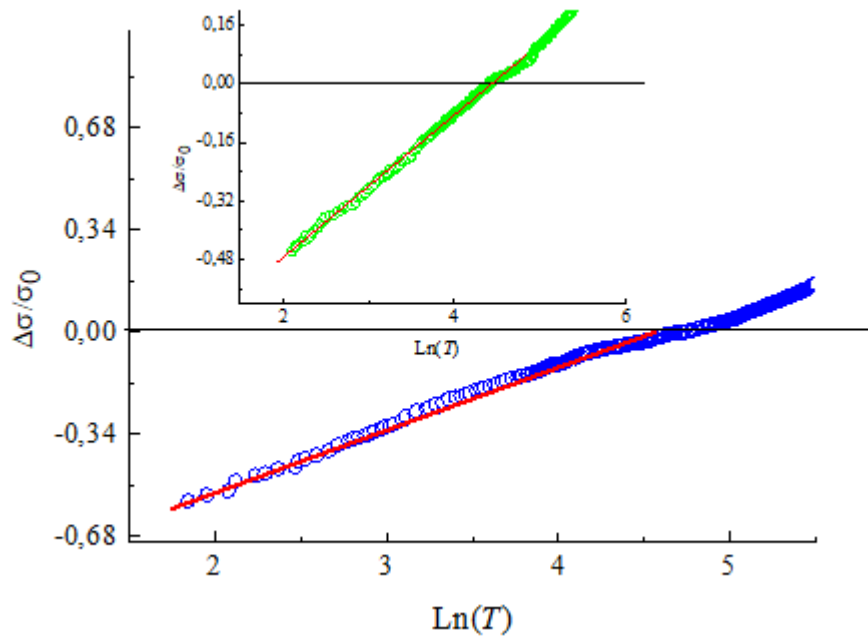


Рис. 3.2. Залежності відносної провідності від $\ln T$ для зразків БВНТ низької структурної досконалості та БВНТ високої структурної досконалості (вставка).

Як видно з рисунка, спостерігається лінійна залежність $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}$ від $\ln T$ для обох зразків. Наявність лінійної залежності відносного додатку до провідності $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}$ від $\ln T$ для цих зразків БВНТ разом з дослідженням структури зразків свідчить про можливість прояву ефектів слабкої локалізації носіїв заряду та їх взаємодії для цих БВНТ. Однак розділити ці ефекти або, іншими словами, визначити, який з двох

ефектів реалізується для кожного зразка, лише на основі досліджень температурної залежності опору неможливо, оскільки обидва ефекти дають додаток, пропорційний $\ln T$ до класичної провідності.

3.2. Магнітоопір об'ємних зразків БВНТ з різним ступенем структурної досконалості

Ефекти слабкої локалізації носіїв заряду та їх взаємодії вносять протилежні за знаком поправки до провідності при наявності зовнішнього магнітного поля:

- ефект слабкої локалізації збільшує провідність при наявності зовнішнього магнітного поля, відповідно поправка до провідності є позитивною.
- ефект взаємодії носіїв заряду, навпаки, впливає на провідність зменшуючи її у зовнішньому магнітному полі, тобто поправку до провідності набуває негативного значення.

Отже, залежно від якості структури БВНТ, можуть проявлятися різні ефекти: або лише ефект слабкої локалізації носіїв зарядів (характерний для систем з високим рівнем дефектів), що веде до негативного магнітоопору ефекту, або лише ефект взаємодії носіїв зарядів, що спостерігається у системах з меншим рівнем дефектів і більшою концентрацією носіїв, або обидва ці ефекти одночасно.

Залежності магнітоопору $\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho(B)-\rho_0}{\rho_0} \cdot 100\%$, $\rho(B)$ опір в зовнішньому магнітному полі, ρ_0 опір у нульовому магнітному полі, типові залежності для обох зразків подані на рис. 3.3

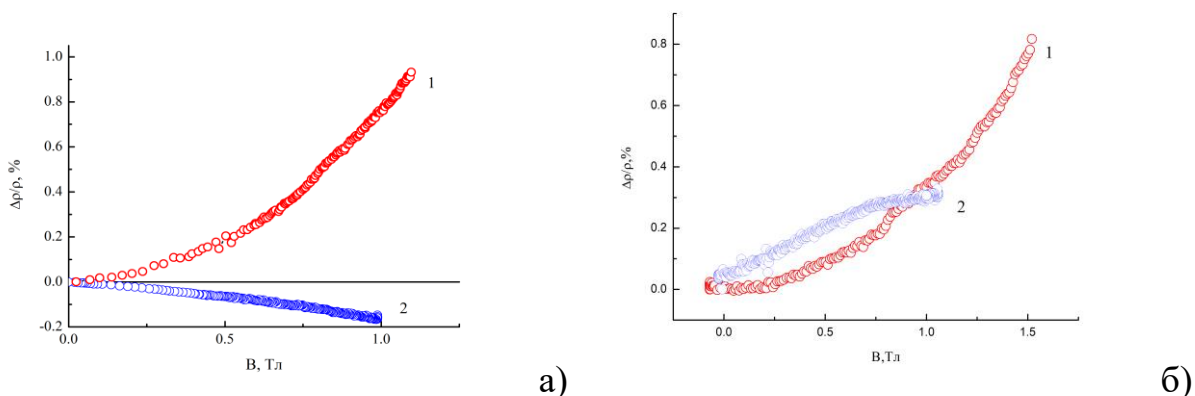


Рис. 3.3. Залежність магнітоопору $\Delta\rho/\rho$ від магнітного поля для зразків БВНТ низької структурної досконалості (а) та БВНТ високої структурної досконалості (б) при температурах $T = 293$ К (1) та $T = 77$ К (2)

Відповідно до отриманих даних, наведених на рисунку 3.3, для зразків БВНТ з різними ступенями структурної досконалості спостерігаються суттєво різні залежності магнітоопору від магнітного поля. Для зразка БВНТ низької структурної досконалості магнітоопір при кімнатній температурі є додатним та квадратичним відносно магнітного поля (рис 3.4).

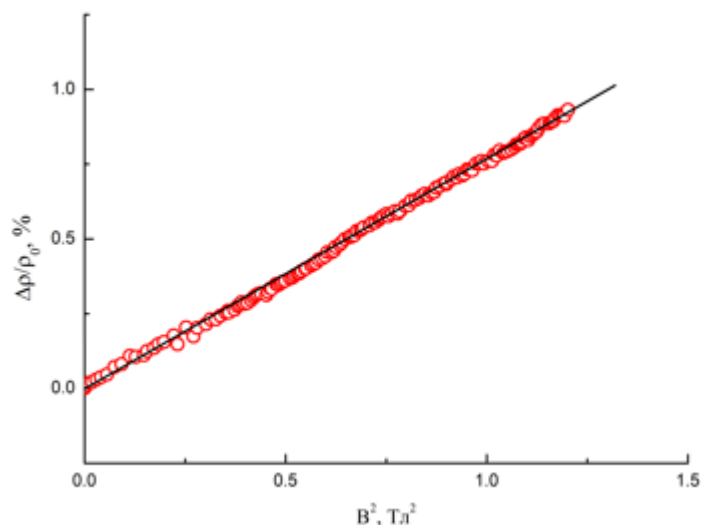


Рис. 3.4. Залежність $\Delta\rho/\rho$ від B^2 для зразка БВНТ низької структурної досконалості (дефектні БВНТ) при температурі $T = 293$ К.

При температурі 77 К магнітоопір стає від'ємним. На відміну від зразка БВНТ низької структурної досконалості, для зразка БВНТ високої структурної досконалості магнітоопір залишається додатним при обох температурах дослідження, однак характер залежності опору від магнітного поля є більш складним. При кімнатній температурі до магнітного поля ~ 1.9 Т, а при температурі 77 К — до магнітного поля ~ 0.3 Т, спостерігається квадратична залежність опору від магнітного поля. При більших значеннях поля спостерігаються відхилення від квадратичної залежності магнітоопору (рис. 3.5)

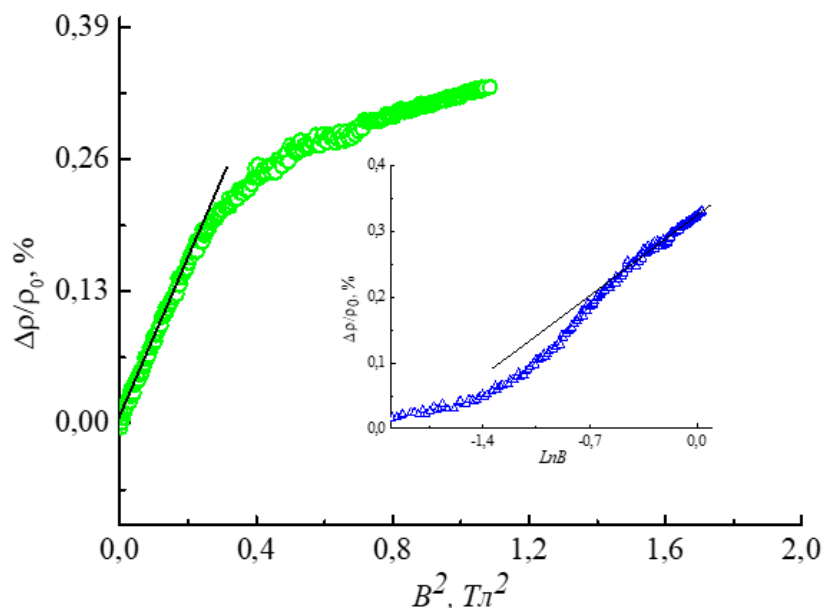


Рис. 3.5. Залежність $\Delta\rho/\rho$ від B^2 для зразка БВНТ високої структурної досконалості при температурі $T = 77$ К, на вставці залежність $\Delta\rho/\rho(\ln B)$.

Отже, для обох зразків БВНТ спостерігаються відхилення залежностей магнітного опору від поля та температури від класичної позитивної квадратичної залежності від магнітного поля, яка зростає зі зниженням температури. Для недосконалих БВНТ магнітний опір змінює знак при зниженні температури. Для досконалих БВНТ знак магнітного опору залишається постійним, однак, при певному значенні магнітного поля виникають відхилення від квадратичної залежності магнітного опору від поля. І величина магнітного поля, при якому починаються відхилення від квадратичної залежності магнітного опору, залежить від температури: зі зниженням температури відповідно зменшується і перехідне магнітне поле.

3.3. Слабка локалізація і взаємодія носіїв заряду

Проаналізуємо отримані експериментальні дані про електричний опір в магнітному полі з урахуванням ефектів слабкої локалізації та взаємодій для двовимірного випадку. Зважаючи на квантові ефекти, внесок у провідність у магнітному полі $\Delta\sigma_q$ можна записати у вигляді:

$$\Delta\sigma_q = \Delta\sigma_{loc} - \Delta\sigma_{int}$$

де $\Delta\sigma_{loc}$ — внесок у провідність у магнітному полі, зумовлений ефектом слабкої локалізації, а $\Delta\sigma_{int}$ — внесок у провідність, зумовлений ефектом взаємодії. Знову ж таки, варто зазначити, що доданки до провідності в магнітному полі через різні ефекти мають протилежні знаки.

Для двовимірних систем, до яких належать ВНТ, добавка до провідності у магнітному полі, пов'язана з ефектом слабкої локалізації визначається як [95-97]:

$$\Delta\sigma_{loc}(B) = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} Y\left(\frac{4eD\tau_\varphi}{\hbar}\right), \quad Y(x) = \begin{cases} \frac{x^2}{24}, & x < 1 \\ \ln(x), & x > 1 \end{cases}, \quad (3.6)$$

де коефіцієнт дифузії D визначається, як:

$$D = \frac{L_T^2 k_b T}{\hbar}. \quad (3.7)$$

L_T — довжина когерентності.

Характеристичне поле слабкої локалізації B_{loc}^* визначається як:

$$B_{loc}^* = \frac{\eta}{4eD\tau_\varphi}. \quad (3.8)$$

Тобто, при магнітних полях нижче характеристичного B_{loc}^* добавка до провідності додатна і пропорційна квадрату магнітного поля, при магнітних полях вище характеристичного B_{loc}^* поправка додатна і пропорційна логарифму від магнітного поля.

Добавка до провідності в магнітному полі, пов'язана з проявом ефекту взаємодії носіїв заряду для двовимірного випадку визначається як:

$$\Delta\sigma_{\text{int}}(B) = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} f_2\left(\frac{2eDB}{\pi k_B T}\right), \quad f_2(x) = \begin{cases} 0.3x^2, & x < 1 \\ \ln(x), & x > 1 \end{cases}, \quad (3.10)$$

де $g(T, B)$ – параметр взаємодії носіїв заряду. Характеристичне поле в цьому випадку визначається як:

$$B_{\text{int}}^* = \frac{\pi k_b T}{2eD}. \quad (3.11).$$

Перейдемо до аналізу магнітного опору обох зразків БВНТ для можливого прояву ефектів слабкої локалізації та взаємодії носіїв зарядів. Побудуємо отриману експериментальну залежність опору в магнітному полі для зразка БВНТ низької структурної досконалості при температурі 77 К, крива в координатах $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = f(B)$, де

$\Delta\sigma = \sigma(B) - \sigma_0$, $\sigma(B)$ – провідність в магнітному полі, σ_0 – провідність в нульовому магнітному полі.

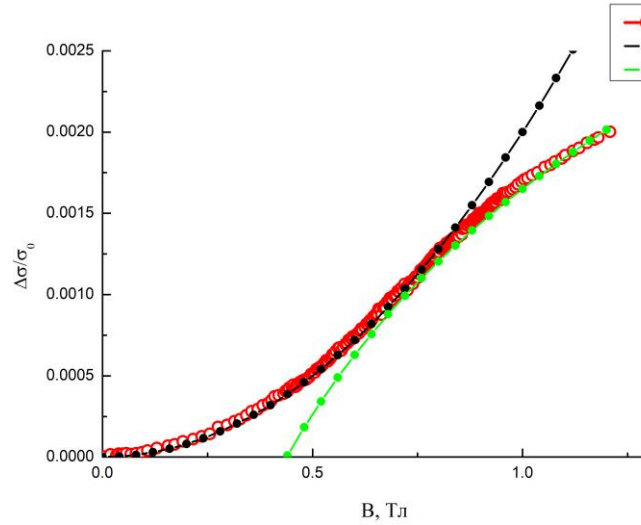


Рис. 3.6. Експериментальна залежність $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = f(B)$ для зразка БВНТ низької

структурної досконалості (1), апроксимація залежністю вигляду $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} \sim a_1 B^2$ (2) та

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} \sim a_2 \ln B + a_3 \quad (3).$$

Як показано на рисунку, внесок до провідності в магнітному полі додатний. Позитивний знак цього додатку до провідності вказує, що для зразка БВНТ низької структурної досконалості основний механізм провідності в магнітному полі зумовлений ефектом слабкої локалізації. Експериментальна залежність $\Delta\sigma/\sigma_0(B)$ до магнітного поля $B \sim 0.85$ добре апроксимується квадратичною функцією $a_1 B^2$, а після цього поля спостерігається логарифмічна залежність $a_2 \ln B + a_3$. Таким чином, магнітне поле $B \sim 0.85$ можна розглядати як характеристичне поле для слабкої локалізації B_{loc}^* .

Проаналізуємо залежність магнітоопору від магнітного поля для зразка БВНТ високої структурної досконалості (досконалі БВНТ). Для цього перебудуємо

залежність магнітоопору від магнітного поля в координатах $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = f(B)$. На рис. 3.7.

наведена експериментальна залежність $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = f(B)$ для зразка БВНТ високої структурної досконалості.

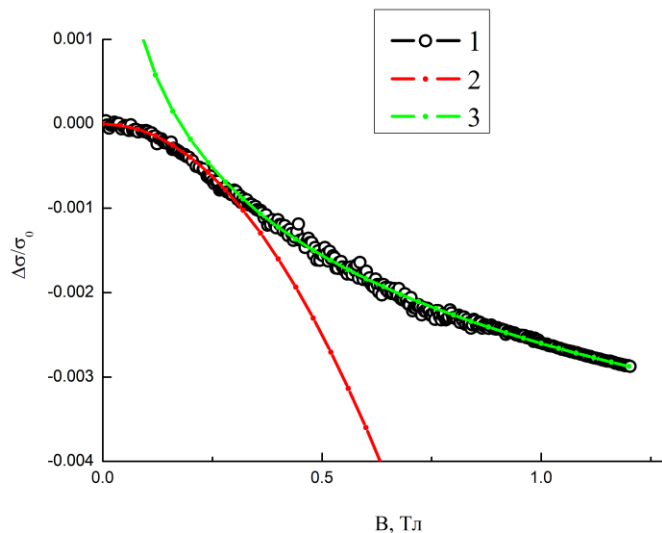


Рис. 3.7. Експериментальна залежність $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = f(B)$ для зразка БВНТ високої

структурної досконалості (1), апроксимація залежністю виду: $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} \sim -c_1 B^2$ (2) та $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} \sim -(c_2 \ln B + c_3)$ (3).

Як видно з рисунка, додаток до провідності в магнітному полі є негативним у всьому діапазоні магнітного поля, в якому проводилось дослідження. Цей негативний додаток до провідності в магнітному полі характерний для прояву ефекту взаємодії носіїв зарядів. До поля $B \sim 0.3$ експериментальна залежність $\Delta\sigma/\sigma_0$ описується квадратичною залежністю від магнітного поля, а після цього значення поля спостерігається логарифмічна залежність додатку до провідності від магнітного поля. Тепер перейдемо до більш детального аналізу залежностей провідності від магнітного поля для обох зразків БВНТ.

Оцінімо коефіцієнт дифузії за виразом (3.7), де L_T – довжина когерентності, в першому наближенні будемо вважати, що L_T дорівнює розмірами кристаліту в ВНТ. За оцінкою коефіцієнт дифузії $D = 4.03 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{с}$. З використанням отриманого експериментально значення характеристичного поля B^*_{loc} за виразом (3.8) оцінімо значення τ_ϕ – часу зриву фази/когерентності хвильової функції, $\tau_\phi = 5.11 \cdot 10^{-14} \text{ с}$. Далі запишемо вираз для відносної добавки до провідності в магнітному полі $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}$. Для цього вираз для добавки до провідності в магнітному полі (3.6) при магнітних полях нижче B^*_{loc} (добавка до провідності пропорційна B^2) розділимо на σ_0 , де σ_0 – двовимірна провідність ВНТ в рамках моделі Воллеса (3.5):

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}_{loc} = \frac{\sqrt{3}e^2 D^2 a_0 \gamma_0 \tau_\phi^2}{E_F L \pi} B^2 = a_1 B^2. \quad (3.12)$$

Цей вираз не враховує додатку до відносної провідності, зумовленого ефектом взаємодії носіїв зарядів, який пропорційний квадрату магнітного поля. Оцінімо за рівнянням (3.11) характеристичне поле B^*_{int} для переходу від квадратичної до логарифмічної залежності провідності від магнітного поля, яке пов'язане з ефектом взаємодії носіїв зарядів. Згідно з рівнянням (3.11), для БВНТ з низькою структурною досконалістю при температурі $T = 77$, це поле $B^*_{int} = 2.6 \text{ Тл}$. Таким чином, при магнітному полі B^*_{int} може бути присутній внесок від ефекту взаємодії носіїв зарядів, який пропорційний квадрату магнітного поля, у додатку до провідності $\Delta\sigma/\sigma_0$. Вираз для відносної провідності $\Delta\sigma/\sigma_0$, з урахуванням додатку, зумовленого ефектом взаємодії носіїв зарядів, має вигляд:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \frac{\sqrt{3}e^2 D^2 a_0 \gamma_0}{E_F L \pi} \left[\frac{\tau_\phi^2}{3\hbar^2} - \frac{0,6g}{\pi^2 k_B^2 T^2} \right] B^2 = a_1 B^2 \quad (3.13)$$

Отже, коефіцієнт a_1 при квадраті магнітного поля без урахування ефекту взаємодії носіїв заряду і з урахуванням цього ефекту визначається відповідно так

$$a_1 = \frac{\sqrt{3}e^2 D^2 a_0 \gamma_0 \tau_\phi^2}{E_F L \pi} \quad (3.14)$$

$$a_1 = \frac{\sqrt{3}e^2 D^2 a_0 \gamma_0}{E_F L \pi} \left[\frac{\tau_\phi^2}{3\hbar^2} - \frac{0,6g}{\pi^2 k_b^2 T^2} \right] \quad (3.15)$$

При апроксимації експериментальної залежності двовимірної провідності $\Delta\sigma/\sigma_0$ від магнітного поля для значень поля менших за B_{loc}^* залежністю $\Delta\sigma/\sigma_0 = a_1 B^2$ отримано значення коефіцієнта $a_1 = 0.002$. Використовуючи це значення, а також значення коефіцієнта дифузії D і часу релаксації τ_ϕ , отриманого вище, оцінимо значення енергії Фермі за допомогою виразів (3.14) і (3.15). Оцінена без урахування ефекту взаємодії носіїв заряду енергія Фермі $E_F = 0.263$ еВ. Для оцінки енергії Фермі з урахуванням ефекту взаємодії (рівняння (3.15) необхідно визначити значення константи g . Згідно з [95], константа g значно менша за 1 у разі малих магнітних полів. Якщо $g = 0.1$, то обчислене значення енергії Фермі буде 0.243 еВ. Якщо $g = 0.01$, то відповідне значення енергії Фермі $E_F = 0.261$ еВ, а якщо $g = 0.001$, то $E_F = 0.263$ еВ. Тобто для всіх можливих значень g у виразі (3.15) доданок, пов'язаний з проявом ефекту взаємодії, є значно меншим за доданок, що зумовлений ефектом локалізації носіїв заряду.

Таким чином, детальний аналіз показує, що для недосконалих БВНТ при зниженні температури аномалії в залежності провідності від магнітного поля пов'язані виключно з проявом ефекту слабкої локалізації носіїв заряду. Ефект взаємодії носіїв заряду для цих БВНТ є зневажливо малим.

Розглянемо природу аномальної залежності провідності від магнітного поля для ідеальних багатопарових вуглецевих нанотрубок. Як було зазначено вище, доданок до провідності в магнітному полі для досконалих ВНТ є негативним, що характерно для прояву ефекту взаємодії носіїв зарядів. Спочатку оцінимо коефіцієнт дифузії D для цих БВНТ, використовуючи рівняння (3.7). При температурі $T = 77$ К $D = 6.4 \times 10^{-2}$ м²/с. Далі, за рівнянням (3.10), оцінимо значення характерного поля взаємодії B_{int}^* . Ми отримуємо $B_{int}^* = 0.245$, що дуже добре збігається з експериментальним значенням магнітного поля $B = 0.25$, при якому спостерігається перехід від

квадратичної до логарифмічної залежності додатка до провідності. Таким чином, на основі отриманих експериментальних даних про провідність в магнітному полі, можна припустити, що для цих БВНТ відбувається тільки ефект взаємодії носіїв зарядів. Внесок, пов'язаний з ефектом слабкої локалізації, є незначним. Тепер оцінимо за рівнянням (3.8) характерне локалізаційне поле B_{loc}^* . Для обчислень використовуватимемо значення τ_φ , таке ж, як і для недосконалих БВНТ. За грубими оцінками B_{loc}^* дорівнює $B_{loc}^* = 5.2 \times 10^{-2}$ Тл. Таким чином, вище за характеристичне поле взаємодії носіїв зарядів B_{int}^* , залежність відносної провідності $\Delta\sigma/\sigma_0$ від магнітного поля є лише логарифмічною, що експериментально спостерігається (див. рис. 7). Тепер запишемо вираз для додатку до відносної двовимірної провідності в магнітному полі для обох ефектів у діапазоні магнітних полів, де спостерігається логарифмічна залежність $\Delta\sigma/\sigma_0 \ln(B)$. Для цього вирази для додатку до провідності в магнітному полі вище B_{int}^* (рівняння (3.11)) та B_{loc}^* (рівняння (3.9)) ділимо на σ_0 (рівняння (3.5)) так, як це було зроблено для зразка БВНТ низької структурної досконалості. В результаті отримуємо вираз:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \frac{\sqrt{3}a_0\gamma_0}{2\pi E_F L} \ln \frac{4eD\tau_\varphi B}{\hbar} - \frac{\sqrt{3}a_0\gamma_0 g}{2\pi E_F L} \ln \frac{2eDB}{\pi k_b T} = c_2 \ln B + c_3 \quad (3.16)$$

$$c_2 = \frac{\sqrt{3}a_0\gamma_0}{2\pi E_F L} (1 - g), c_3 = \frac{\sqrt{3}a_0\gamma_0}{2\pi E_F L} \left(\ln \frac{4eD\tau_\varphi B}{\hbar} - g \ln \frac{2eDB}{\pi k_b T} \right)$$

Для магнітних полів нижче характеристичного B_{int}^* :

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} = \frac{\sqrt{3} \cdot 0,6 e^2 a_0 \gamma_0 g D^2}{E_F k_b^2 \pi^3 T^2 L} B^2 = \frac{\sqrt{3} \cdot 0,6 e^2 a_0 \gamma_0 g L^3}{E_F \hbar^2 \pi^3} = c_1 B^2 \quad (3.17)$$

Значення коефіцієнтів c_1 , c_2 та c_3 були знайдені внаслідок апроксимації

експериментальної залежності $\Delta\sigma / \sigma_0 \ln B$ (Рис. 3.7) функцією $y =$

$- c_1 B^2 - c_2 \ln B - c_3$. Отже, ми можемо визначити значення енергії Фермі E_F та

сталого взаємодії g , розв'язуючи систему рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{\sqrt{3} \cdot 0,6 e^2 a_0 \gamma_0 g L^3}{E_F \hbar^2 \pi^3} = c_1 \\ \frac{\sqrt{3} a_0 \gamma_0}{2\pi E_F L} (1 - g) = c_2 \end{cases} \quad (3.18)$$

З рівняння 3.18 $g = 1.25 \times 10^{-4}$ та $E_F = 0.195$ eV.

Розраховані параметри для обох зразків БВНТ представлені в Таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 Параметри для зразків БВНТ з різною структурною досконалістю.

Зразок	БВНТ низької структурної досконалості	БВНТ високої структурної досконалості
L_T , nm	20	65
D , m ² /c	4.03×10^{-3}	6.4×10^{-2}
τ_ϕ , s	4.81×10^{-14}	-
B_{loc}^* , Tл	0.85	5.2×10^{-2}
B_{int}^* , Tл	2.6	0.245
g	0.001	1.25×10^{-4}
E_F , eV	0.263	0.195

Як видно з таблиці, для недосконалих БВНТ характерні поля локалізації B_{loc}^* та взаємодії B_{loc}^* значно зміщені до більших значень. Значення сталої взаємодії g для досконалих БВНТ більше ніж у 10 разів менше порівняно з недосконалими БВНТ. Особливу увагу слід приділити оцінці значень енергії Фермі E_F для досконалих та недосконалих БВНТ. Як показує таблиця, E_F для недосконалих БВНТ трохи більше, ніж для досконалих БВНТ. На перший погляд це може здатися дивним. Концентрація носіїв заряду в БВНТ з менш впорядкованою структурою менша, оскільки структурні дефекти діють як «пастки» для носіїв заряду. Наприклад, загальна концентрація носіїв заряду для монокристалічного піролітичного графіту майже в 10 разів нижча, ніж для ВОПГ. Той факт, що при некритичній різниці в параметрах кристалічної структури недосконалих і досконалих БВНТ (розмір кристалітів відрізняється лише приблизно в три рази), аномальні температурні та польові залежності провідності для недосконалих БВНТ пояснюються ефектом локалізації носіїв заряду, тоді як для досконалих БВНТ ці ефекти пояснюються взаємодією носіїв заряду, чітко вказує на більшу концентрацію носіїв заряду в досконалих БВНТ порівняно з

неупорядкованими. Таким чином, для досконалих впорядкованих БВНТ, очевидно, має місце невелике перекриття валентної та провідної зон, як, наприклад, у монокристалічному графіті [83]. Для таких БВНТ очевидно, що провідність можна описати в межах моделі, що враховує лише один тип носіїв заряду, тільки приблизно. У більш точному описі провідності слід мати на увазі, що основними носіями заряду є як дірки, так і електрони. При цьому концентрація дірок незначно перевищує концентрацію електронів.

3.4. Висновки до розділу

1. У даному розділі досліджено залежності питомого опору від температури та магнітного поля для БВНТ з різним ступенем структурної досконалості. Отримані результати дослідження показали, що для БВНТ з різним ступенем структурної досконалості залежність магнітоопору від прикладеного магнітного поля істотно відрізняється, а температурні залежності питомого опору подібні.
2. Для структурно недосконалих БВНТ магнітоопір при кімнатній температурі додатний і квадратичний щодо магнітного поля. При зниженні температури магнітоопір залишається квадратичним по полю, але стає негативним, це пов'язано з проявом ефекту слабкої локалізації носіїв заряду зі зниженням температури, даний ефект пояснюється зміною коефіцієнту дифузії.
3. Для БВНТ із високим ступенем структурної досконалості магнітоопір додатний у всьому діапазоні температур, але при низьких температурах логарифмічна залежність магнітоопору від магнітного поля спостерігається від 0,3 Тл. Така різниця в залежності магнітоопору від магнітного поля для БВНТ з різним ступенем структурної досконалості пов'язана з тим, що для ВНТ ідеальної структури основний внесок у механізм магнітоопору пов'язаний із взаємодією носіїв заряду, внаслідок зміни концентрації носіїв заряду.

РОЗДІЛ 4. МАГНІТООПІР ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР, МОДИФІКОВАНИХ МАГНІТНОЮ ФАЗОЮ

Перед тим як перейти до аналізу магнітоопору вуглецевих низькорозмірних матеріалів модифікованих магнітними металами, розглянемо основні механізми магнітоопору, що можуть проявлятися у подібних структурах.

Анізотропний магнітоопір.

У металах помітною характеристикою є зміна електричного опору в залежності від орієнтації магнітного поля відносно зразка. Опір змінюється зі зміщенням кута між напрямком струму та вектором намагніченості. Це явище, відоме як анізотропний магнітоопір, опір може суттєво змінюватися — від кількох тисячних часток відсотка у лужних металів до кількох сотень відсотків у магнітних металів. На конкретне співвідношення між опором і кутом між струмом і намагніченістю впливають різні фактори. Загалом залежний від кута магнітоопір можна виразити наступним чином:

$$R = R_0 + \Delta R \cos \theta, \quad (4.1)$$

де R_0 – без магнітного поля, ΔR – різниця магнітоопору при ефекті АМО, θ - кут між струмом та магнітним полем в зразку. У випадку магнітних матеріалів цей зв'язок більш складний через такі фактори, як магнітні домішки та їх доменна структура. Магнітоопір в залежності від повороту магнітного поля та напрямком струму у магнітному металі може визначити за формулою :

$$\rho = \rho_{\perp} + (\rho_{||} - \rho_{\perp}) \cos^2 \theta, \quad (4.2)$$

де θ - кут між вектором індукції магнітного поля та вектором струму в зразку, $\rho_{\perp}$ та $\rho_{||}$ - опір при, відповідно, перпендикулярній та паралельній взаємній орієнтації між вектором індукції магнітного поля та вектором.

Механізми магнітоопору, пов'язані з взаємодією магнітної та немагнітної фаз матеріалу. Гігантський магнітоопір

Гігантський магнітоопір виникає внаслідок спін-залежного розсіювання електронів, які взаємодіють з магнітними моментами магнітної фази. У шаруватій структурі, що складається з магнітних і немагнітних шарів або феромагнітних і антиферомагнітних шарів, електрони зі спінами, направленими паралельно вектору намагніченості феромагнітних шарів, відчують мінімальний опір. І навпаки, коли вектори намагніченості магнітної фази орієнтовані протилежно або хаотично, тоді розсіювання заряджених частинок зростає зростає. Ще однією умовою є товщина такої структури: вона має бути не більшою за відстані при якій зберігається спін електрона.

ГМО також спостерігається в гранульованих системах, де магнітні домішки вбудовані в немагнітну або парамагнітну матрицю. До прикладення зовнішнього магнітного поля, магнітні моменти частинок орієнтовані хаотично. Однак, коли вводиться зовнішнє магнітне поле, магнітні моменти феромагнітних частинок узгоджуються з напрямком магнітного поля. При цьому ГМО пропорційний усередненому косинусу кута θ_{ij} між напрямками намагнічування в i -ій та j -ій магнітних частинках:

$$\rho_{\text{ГМО}} \sim \langle \cos(\theta_{ij}) \rangle = \langle \cos(\theta_j) \rangle^2 \alpha M^2 \quad (4.3)$$

де θ_j – кут між магнітним моментом M_j -ої магнітної частинки та зовнішнім магнітним полем [98].

Позначимо довжину вільного пробігу електрона, на якій відсутня зміна напрямку спіну λ , а відстань між сусідніми сусідніми магнітними частинками l . Відповідно у гранульованих системах, таких як, БВНТ модифіковані магнітними металами, можна визначити два граничних випадки:

1). $\lambda \ll l$. За такої умови ефект ГМО, або буде відсутній, або слабо виражений, оскільки накладається обмеження взаємодією носіїв заряду з однією магнітною частинкою.

2) $\lambda \gg l$. За такої умови ефект ГМО, буде яскраво виражений, внаслідок взаємодії носіїв заряду з більшою кількістю магнітних частинок.

Важливо відзначити, що величина λ тісно пов'язана з рівнем дефектів, присутніх у структурі немагнітної матриці.

Прикладаючи магнітне поле вище поля насичення, можна досягти паралельного орієнтування магнітних моментів магнітних частинок. паралельне орієнтування магнітних моментів феромагнітних частинок, досягається прикладенням магнітного поля явище поля насичення. Антипаралельна орієнтація намагнічування, досягається при наявності магнітних частинок різної коерцитивної сили, або системи з обмінних зміщенням. На значення коерцитивної сили для частинок в одній феромагнітній фазі впливають різні фактори, включаючи енергію магнітокристалічної анізотропії феромагнітної частинки та її форму, площу поверхні та співвідношення площі поверхні та об'єму. Зв'язок між коерцитивною силою та розміром магнітної частинки досліджується за допомогою моделі зародження магнітної доменної стінки[99]. Відповідно до цієї моделі коерцитивна сила H_c пов'язана з діаметром частинки:

$$H_c = H_c^\infty \left(1 - \frac{d}{d_0}\right),$$

$$H_c^\infty = \frac{2\gamma}{\delta M_s}, \quad d_0 = \frac{24\gamma}{M_s^2}, \quad (4.4)$$

де γ - густина поверхневої енергії блохівської стінки, а δ , відповідно, її товщина, M_s – намагнічування насичення.

В рамках моделі однодоменної будови феромагнітної частинки, передбачено зміщення величини коерцитивної сили у бік більших значень, за умови досягнення критичної величини частинки. Також, досягнення критично малого розміру, призводить до блокування доменних стінок, за умови зменшення температури та як наслідок, збільшення коерцитивної сили [100].

Як показано в [101], поверхнева анізотропія значно впливає на магнітні властивості магнітних частинок. Для системи сферичних, випадковим чином орієнтованих невзаємодіючих однодоменних магнітних частинок діаметром d з константою поверхневої анізотропії K_s коерцитивна сила визначається як:

$$H_c = \frac{5.78K_s}{M_s d} \left(1 - \left(\frac{25kT}{K_s \pi d^2} \right)^{1.155} \right) \quad (4.5)$$

де k і T , відповідно, стала Больцмана та температура. За умови, що діаметр частинки є більшим, ніж деяке характеристичне значення d_c , $d_c = \left(\frac{25kT}{\pi K_s} \right)^{\frac{1}{2}}$, частинка переходить у суперпарамагнітний стан, другим доданком в (4.5) можна знехтувати. Таким чином, коерцитивна сила стає обернено пропорційною розмірам магнітної частинки, $H_c \sim 1/d$.

Обмінна анізотропія реалізується, за умови зменшення температури магнітних домішок до температури Нееля для антиферомагнетика. Як наслідок, виникає зміщення петель гістерезису відносно нуля магнітного поля.

Якісна модель обмінної анізотропії наведена на рисунку 4.1.

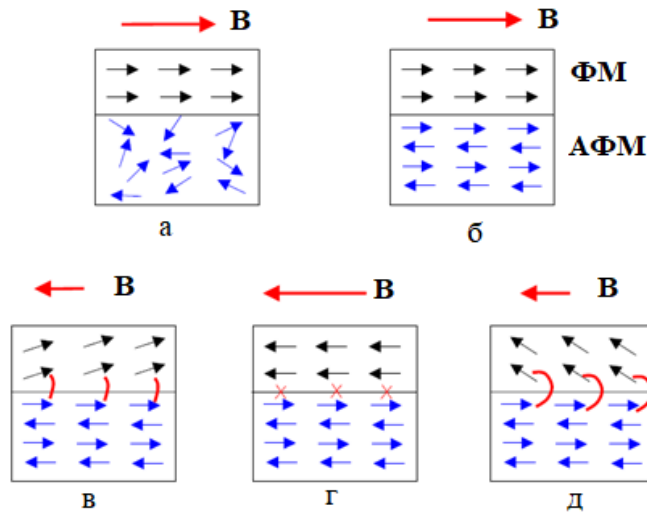


Рис. 4.1. Якісна модель обмінної анізотропії (для наглядності описана для шарів магнітних матеріалів), чорними стрілками позначено намагнічування феромагнітного шару (ФМ), синіми стрілками позначено намагнічування антиферомагнітного шару (АФМ), червоними стрілками позначено напрямки зовнішнього поля намагнічування.

За умови, що температура T магнітної фази лежить у діапазоні $T_N < T < T_C$, T_N – температура Нееля для антиферомагнетика, а T_C температура Кюрі для

ферромагнетика, то в такому випадку у ферромагнетика наявна доменна структура, в той час, як магнітні моменти антиферромагнетика орієнтовані хаотично, а сумарна сила намагніченості рівна нулю (а). Магнітні моменти антиферромагнетика впорядковуються, при зниженні температури менше T_N , характерним є те, що поверхневий шар намагнічується по напрямку зовнішнього магнітного (б). Після зміни вектору індукції магнітного поля, намагніченість ферромагнетика переорієнтовується по полю, намагніченість антиферромагнетика не зазнає змін (в). Однак така переорієнтація намагніченості ферромагнетика не є енергетично вигідною через обмінну анізотропію, що з'єднує феро- і антиферромагнітні шари. При подальшому збільшенні магнітного поля, обмінна взаємодія між ферромагнітним і антиферромагнітним шарами порушується, в результаті чого намагніченість ферромагнетика вирівнюється за полем (д). Коли зовнішнє магнітне поле зменшується, домени у ферромагнітному шарі перебудовуються, щоб розташуватися таким чином, що їх намагнічення знову паралельне найближчому антиферромагнітному шару (г).

Характерною ознакою ГМО є гістерезис у залежностях магнітоопору. На конфігурацію петлі гістерезису впливає орієнтація зразка у зовнішньому магнітному полі. Вісь яка збігається із напрямком намагніченості зразка називається вісю легкого намагнічення. Коли зовнішнє магнітне поле паралельне осі легкого намагнічення, спостерігається гістерезис, пов'язаний з ГМО. І навпаки, вісь, яка перпендикулярна до напрямку намагніченості ферромагнетика, відома як вісь жорсткого намагнічення. Оцінка характеру петлі гістерезису проводиться за такими параметрами:

1. ΔR – різниця між R_{max} та R_{min} .
2. $H_c (B_c)$ – коерцитивна сила, визначена як половина ширини петлі.
3. $H_{exc} (B_{exc})$ – обмінне поле, відстань від нуля до середини петлі.

Таким чином, ΔR – визначає висоту петлі гістерезису, $H_c (B_c)$ характеризує ширину петлі гістерезису та $H_{exc} (B_{exc})$ визначає асиметричність петлі гістерезису.

Асиметричний магнітоопір

Для таких систем, які містять магнітну та немагнітну фази, вперше виявлено явище асиметричного магнітоопору [102-104]. Для пояснення явища асиметричного магнітоопору, Сігал запропонував модель [105], в якій асиметричний магнітоопір виникає внаслідок наявності в зразку неоднорідних поперечних напруг Холла, викликаних малими включеннями магнітної фази.

$$V_i = \frac{I}{d_i} (R_0 + \mu_0 R_{ehel} M_i), \quad (4.6)$$

де d_i – товщина зразка в перерізі, R_0 та R_{ehel} – звичайний та аномальний коефіцієнти Холла, M_i – намагнічування i -ої фази.

Для прояву асиметричного магнітоопору за моделлю Сігала необхідне виконання кількох умов:

1. Шарувата або кластерна структура зразка, що містить магнітну та немагнітну фази.
2. Неоднорідність об'ємного зразка.
3. Аномальний ефект Холла, виникає у випадку взаємодії електронів з магнітними металами. В літературі є дані про наявність аномального ефекту Холла у ВНТ, модифікованих магнітними металами, наприклад [106,107].

Асиметричний магнітоопір може бути поданий як сума двох доданків:

$$\frac{\rho(B)}{\rho_0} = \frac{\rho_{\Pi}(B)}{\rho_0} + \gamma B, \gamma = \frac{\beta}{\rho_0}, \quad (4.7)$$

Перший доданок у (4.7) є класичним, квадратичним, відносно магнітоопору магнітного поля, другий член є лінійним та асиметричним відносно напрямку магнітного поля.

У таблиці 4.1 наведено стани в яких перебувають частинки магнітної фази, при різних температурах

Таблиця 4.1. Параметри модифікуючої магнітної фази.

Магнітна фаза	Тип	Температура Кюрі/Нееля, К
Fe	Феромагнетик	1043 К
FeO	Антиферомагнетик	198 К
Fe ₂ O ₃	Антиферомагнетик/феромагнетик	260 К/960 К
Fe ₃ O ₄	Феромагнетик	850 К
Fe ₃ C	Феромагнетик	483 К
Co –hex	Феромагнетик	1388 К
CoO	Антиферомагнетик	291 К
Ni	Феромагнетик	671 К

Як видно з таблиці, модифікуючі компоненти є матеріалами з різним магнітними властивостями, зокрема, феро- та антиферомагнетиками з різними значеннями температур Кюрі та Нееля. Цей факт значно ускладнює аналіз залежностей магнітоопору від величини прикладеного магнітного поля та температури.

Для того, щоб розділити, який саме ефект проявляється в тих чи інших умовах проявляється, було проведено дослідження магнітоопору в діапазоні температур 4.2 К – 293 К, та магнітних полях від 0 до 2 Тл, при різних орієнтаціях струму через зразок та магнітним полем, що надалі позначатиметься як кут α .

4.1. Багатостінні вуглецеві нанотрубки, модифіковані металами низької концентрації

4.1.1. Багатостінні вуглецеві нанотрубки, модифіковані залізом низької концентрації.

На рис. 4.2 наведені типові залежності магнітоопору від магнітного поля для зразка модифікованих ВНТ з вмістом заліза 2%, отримані при температурі 293 К, кут $\alpha = 0^\circ$ (а) та $\alpha = 90^\circ$ (б).

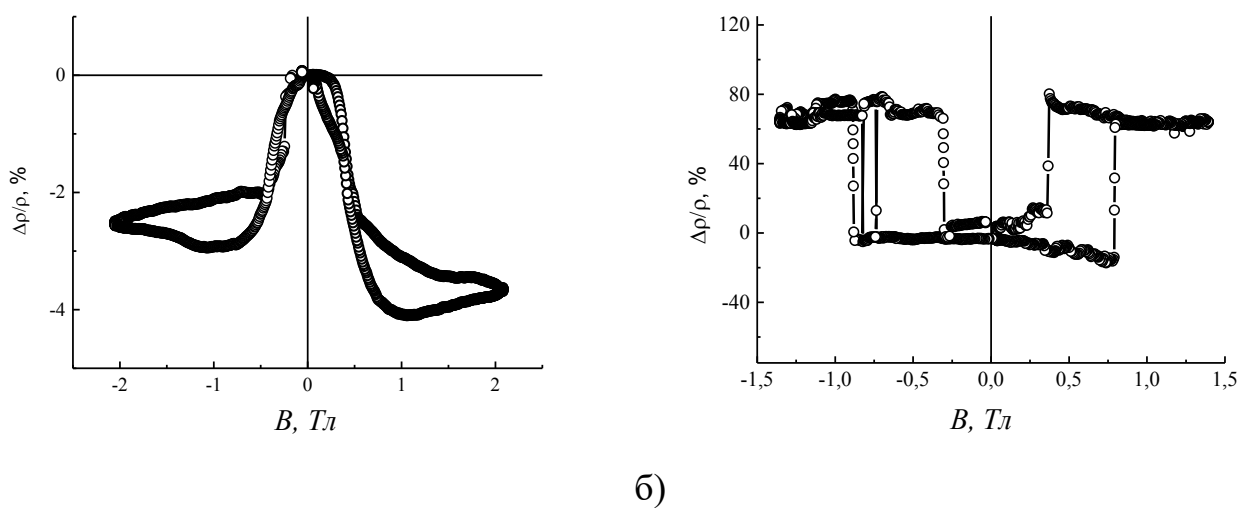


Рис. 4.2. Типові залежності магнітоопору від магнітного поля для зразка модифікованих ВНТ з вмістом заліза 2% , отримані при температурі 293 К, кут $\alpha = 0^\circ$ (а) та $\alpha = 90^\circ$ (б).

Як видно з рисунку, при різній орієнтації зразка вигляд залежності та величина магнітоопору є суттєво різними. Для кута $\alpha = 0^\circ$ магнітоопір є від'ємним. В інтервалі магнітних полів 0.2-0.6 Тл спостерігається різке зменшення величини магнітоопору, при подальшому зростанні магнітного поля магнітоопір виходить на насичення, причому в області полів 0.5-2 Тл спостерігається гістерезис в залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$.

Для кута $\alpha = 90^\circ$ магнітоопір є додатнім, в насиченні досягає дуже великих значень $\sim 65-70\%$. В залежності спостерігається виражений гістерезис між значеннями поля $\sim 0.35-0.75$ Тл. Відмітимо, що цей інтервал магнітного поля є близькими до

інтервалу магнітного поля, в якому спостерігається гістерезис для перпендикулярного магнітоопору.

Таким чином, в польовій залежності магнітоопору для зразка з концентрацією магнітної домішки $\sim 2\%$ спостерігається гістерезис приблизно в одному і тому самому інтервалі магнітного поля при обох орієнтаціях магнітного поля відносно струму через зразок, а також знак магнітоопору змінюється при зміні орієнтації магнітного поля.

Для більш детального з'ясування механізмів магнітоопору в модифікованих ВНТ були досліджені польові залежності магнітоопору при різних кутах α для зразків з меншою концентрацією модифікуючої фази (1%) та з більшою концентрацією (6%).

На рис. 4.3 наведені залежності магнітоопору від магнітного поля при різних кутах α для зразка з меншою концентрацією модифікуючої фази (1%) при кімнатній температурі.

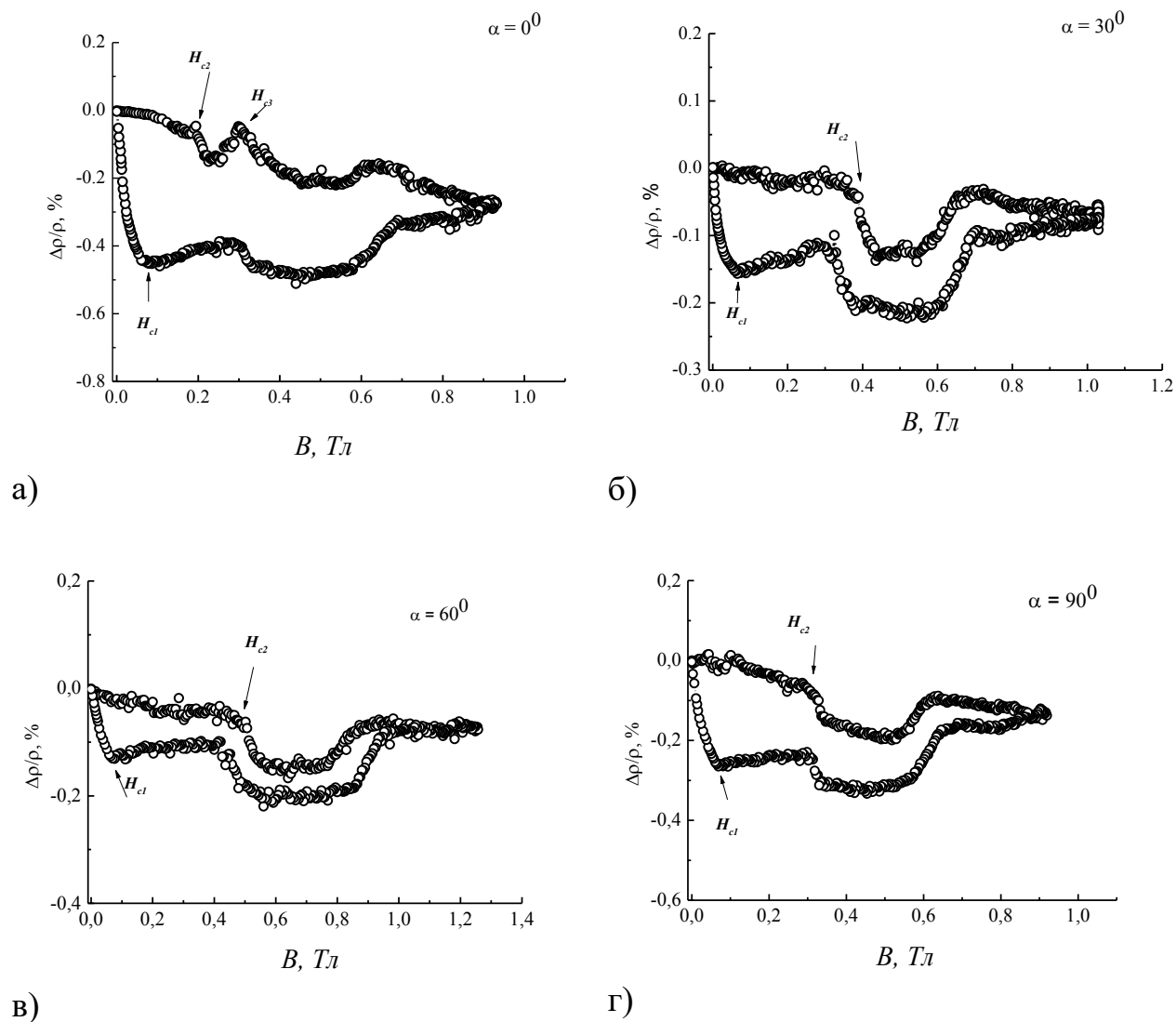


Рис. 4.3. Залежності магнітоопору від магнітного поля при куті α : 0° (а), 30° (б), 60° (в) та 90° (г) для зразка з меншою концентрацією модифікуючої фази (1%) при кімнатній температурі.

Як видно з рисунків, вигляд польової залежності магнітоопору для різних кутів α , в цілому, схожий, проте є деякі відмінності. Для всіх кутів α магнітоопір є від'ємним. При цьому найбільше абсолютне значення магнітоопору спостерігається для паралельного магнітоопору $\sim 0,5\%$. Найменше абсолютне значення магнітоопору $\sim 0,2\%$ виявлено для кута 60° . Для всіх кутів α в польовій залежності магнітоопору

спостерігається виражений гістерезис в інтервалі магнітних полів від дуже малих значень до магнітного поля ~ 1 Тл, при якому спостерігається насичення магнітоопору. Найбільший гістерезис ($\sim 0,4\%$) спостерігається для паралельного магнітоопору, найменший ($0,15\%$) для кута $\alpha = 60^\circ$. Варто зауважити, що для всіх кутів α в польовій залежності магнітоопору спостерігається виражений мінімум в інтервалі магнітного поля $\sim (0,4-0,6)$ Тл. Крім того, різкий стрибок магнітоопору має місце в зворотній гілці магнітоопору при значенні магнітного поля $\sim 0,07$ Тл.

На рис. 4.4 наведені залежності $\Delta\rho/\rho(B)$ при різній орієнтації зразка з більшою концентрацією модифікуючої фази (6%) при кімнатній температурі. Також наведений перпендикулярний магнітоопір при температурі 77 К.

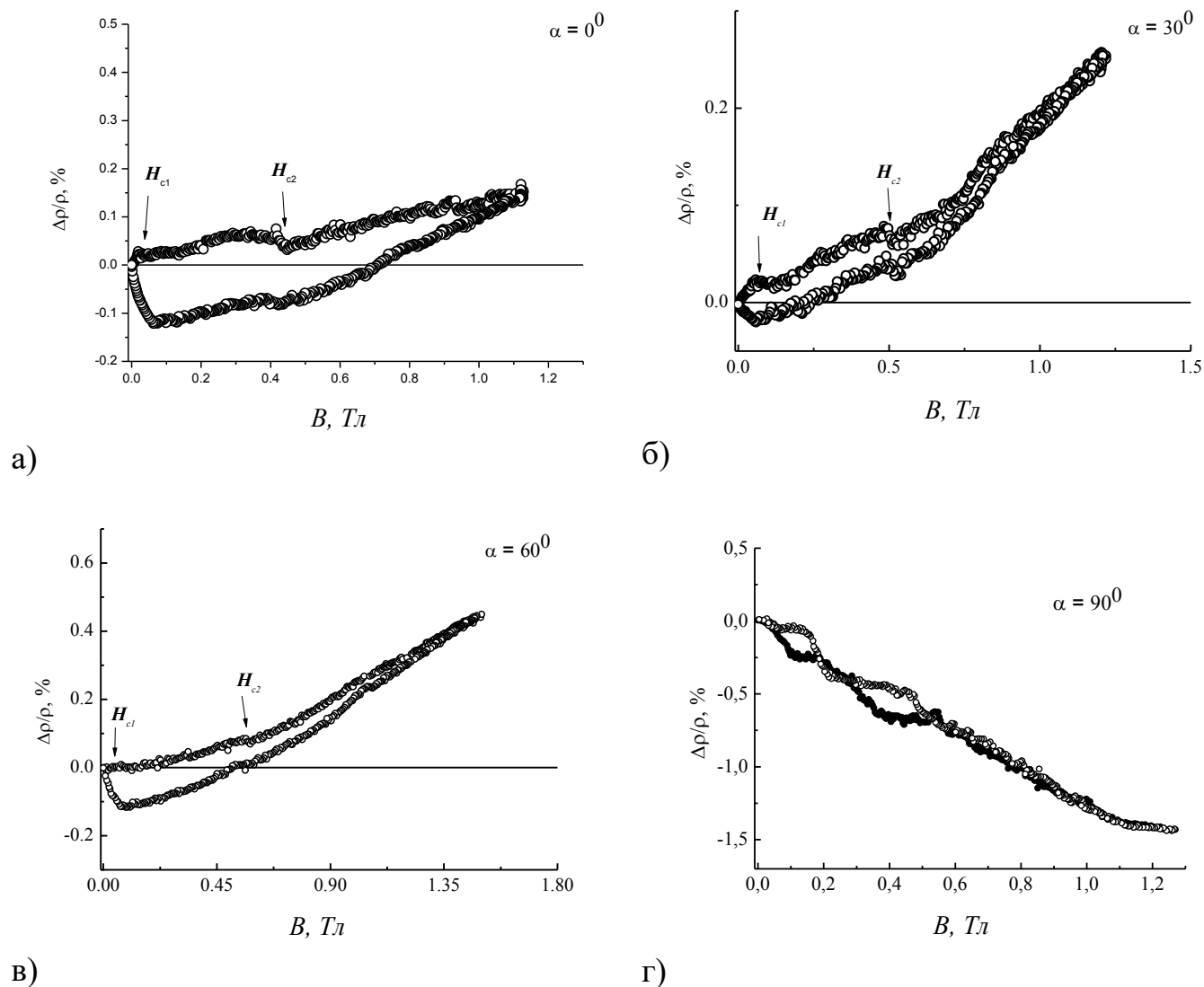


Рис. 4.4. Залежності $\Delta\rho/\rho(B)$ при кімнатній (а-в) та при $T = 77\text{ K}$ (г) для зразка з більшою концентрацією модифікуючої фази (6%) під кутами α : а) 0° ; б) 30° ; в) 60° ; г) 90°

Як видно з рисунку, в залежності $\Delta\rho/\rho(B)$ зразка зразка з більшою концентрацією модифікуючої фази (6%) при кімнатній температурі при всіх кутах α як і для зразка з меншою концентрацією магнітної фази (1%) спостерігається виражений гістерезис, проте величина його суттєво менша. Найбільший гістерезис спостерігається, для паралельного магнітоопору $\sim 0.15\%$. Для інших орієнтацій

гістерезис менший і складає, відповідно, 0,1% для перпендикулярного магнітоопору і 0,05% для орієнтації $\alpha = 30^\circ$. Іншою особливою рисою $\Delta\rho/\rho(B)$ для зразка з більшою концентрацією модифікуючої фази (6%) є той факт, що магнітоопір при всіх взаємних орієнтаціях змінює знак: при збільшенні магнітного поля до максимального, магнітоопір додатний, при зменшенні магнітного поля магнітоопір змінює знак з додатного на від'ємний. Поле насичення магнітоопору для зразка більшою концентрацією модифікуючої фази (6%) є більшим, ніж для зразка з меншою концентрацією магнітної фази (1%), і складає ~ 1.2 Тл. Відмітимо, що локальний мінімум в польовій залежності магнітоопору в інтервалі магнітних полів $\sim (0,3-0,6)$ Тл спостерігається і для зразка більшою концентрацією модифікуючої фази (6%), але його величина суттєво менша в порівнянні із зразком з меншою концентрацією магнітної фази (1%). Стрибки в залежності магнітоопору при магнітному полі ~ 0.07 Т спостерігаються як в зростаючій, так і в спадаючій гілках магнітоопору. При зменшенні температури до 77 К магнітоопір стає від'ємним, область, в якій спостерігається гістерезис в залежності $\Delta\rho/\rho(B)$, зменшується, зменшується і сам гістерезис.

Як видно з наведених результатів, для зразка з відносно високою концентрацією модифікуючої добавки спостерігається зміна знаку магнітоопору при різних взаємних орієнтаціях магнітного поля і струму через зразок.

На рис. 4.5 наведена залежність магнітоопору від кута α для зразка з більшою концентрацією магнітної фази (6%) при магнітному полі $B \sim 1$ Тл та розрахована залежність за формулою:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho}(\alpha) = \frac{\Delta\rho}{\rho_{max}} + \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_{||}} - \frac{\Delta\rho}{\rho_{\perp}} \right) \cos^2 \alpha, \quad (4.8)$$

де θ - кут між напрямком струму через зразок і напрямком магнітного поля.

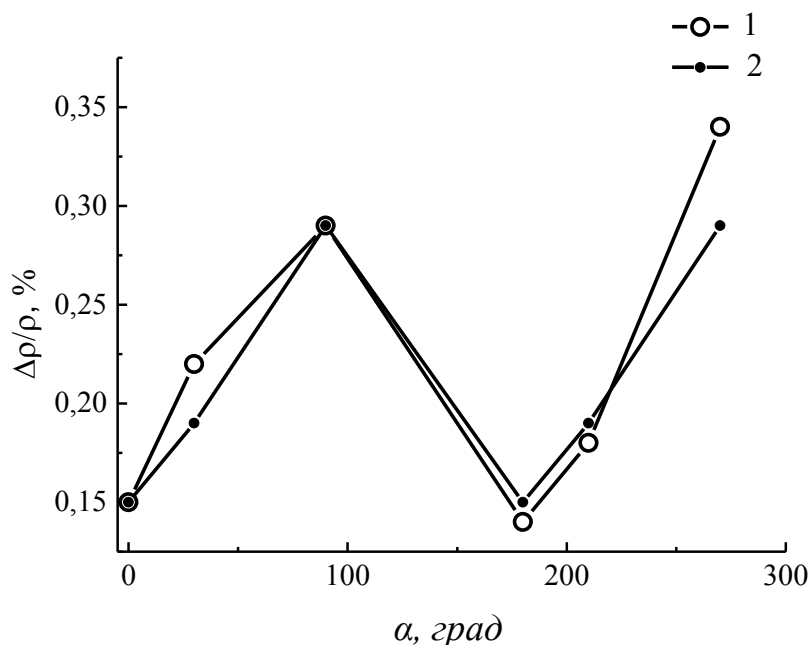


Рис. 4.5. Експериментальна (1) та розрахована (2) залежності $\Delta\rho/\rho_0(\alpha)$ для зразка з більшою концентрацією магнітної фази (6%) при магнітному полі 1 Тл.

Як можна бачити на рис. 4.5, збіг експериментальних та теоретичних даних відбувається при кутах 30° , 21° та 270° . В залежності $\Delta\rho/\rho_0(\alpha)$ присутні локальні мінімуми, що пов'язано із наявністю в ВНТ декількох магнітних фаз із різною коерцитивністю. Причому, осі легкого намагнічування для цих фаз (цементит Fe_3C , Fe_3O_4 та $\alpha\text{-Fe}$) знаходяться під деяким кутом і до зовнішнього магнітного поля, і до орієнтації об'ємного зразка. Коли зовнішнє магнітне поле досягає значення коерцитивної сили відповідної фази, відбувається перемагнічування цієї фази, що виражається у стрибках магнітоопору. На користь цієї моделі говорить той факт, що магнітні поля, при яких спостерігаються особливості в польових залежностях магнітоопору, для всіх зразків, що досліджуються, співпадають.

При зниженні температури можна спостерігати, що спін-орбітальна взаємодія майже відсутня і може бути досягнута тільки при великих значеннях полів. Основним внеском у вигляд залежності $\Delta\rho/\rho(B)$ будуть ефекти що залежать від структури самої ВНТ, тобто слабка локалізація і взаємодія носіїв заряду.

4.1.2. Багатостінні вуглецеві нанотрубки, модифіковані нікелем низької концентрації

На рисунку 4.6 представлені залежності магнітоопору від магнітного поля при різних орієнтації зразку ОВНТ та магнітним полем.

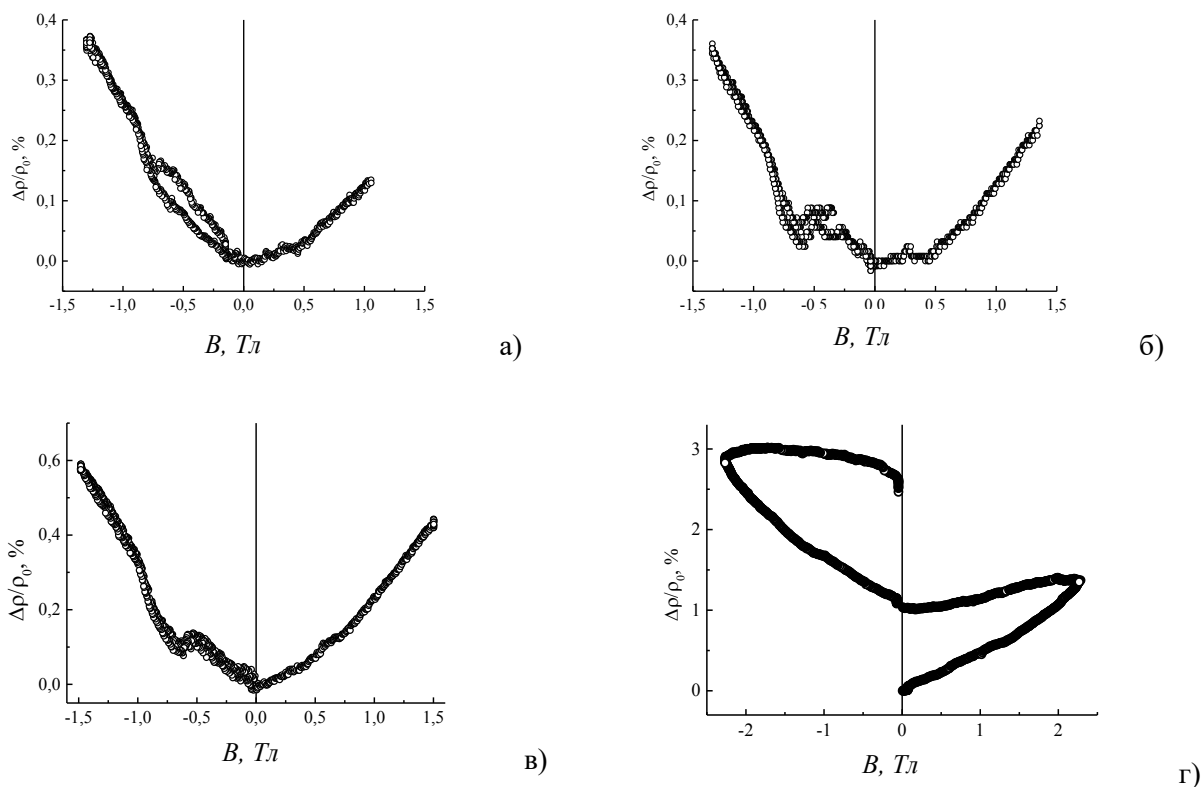


Рис 4.6. Залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ для об'ємного зразка ОВНТ при різних кутах α : 0° (а), 30° (б), 60° (в), 90° (г), при кімнатній температурі.

Як видно з рисунка, для будь-якої орієнтації об'ємного зразку магнітоопір додатний і зростає зі збільшенням магнітного поля. Проте польові залежності магнітоопору характеризуються кількома особливостями.

При кутах $\alpha = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ$ гістерезис в залежностях $\Delta\rho/\rho_0(B)$ відсутній, який дуже часто спостерігається на залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ для ВНТ, модифікованих магнітними металами, наприклад [109-112]. Гістерезис спостерігається лише для $\alpha = 90^\circ$, а в

магнітному полі до 2,2 Тл $\Delta\rho/\rho_0(B)$ не досягає насичення. Подібне можна пояснити співпадінням осі легкого намагнічування з кутом $\alpha = 90^\circ$.

Певні особливості локальних мінімумів (різна враженість), свідчать про процес перемагнічування частинок нікелю, при магнітному поля 0,6-0,7 Тл. Спостерігається асиметричність $\Delta\rho/\rho_0(B)$ для всіх кутів α . Різниця у залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ в позитивному та негативному напрямках магнітного поля різна для різних α . Відносна різниця між «негативною» і «позитивною» гілками магнітоопору найбільша для поздовжнього магнітоопору (177%). Зі збільшенням кута α ця різниця зменшується (відповідно 54% при куті 30° і 33% при куті 60°).

На рисунку 4.7 наведені розраховані залежності для різних кутів α , наведено $(\Delta\rho/\rho_0)\exp(B) \pm \gamma B$ — експериментально виміряний магнітоопір у двох напрямках магнітного поля. Для зразка, орієнтованого перпендикулярно до напрямку магнітного поля (поперечний магнітоопір), для розрахунків обрано асиметричну ділянку залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$.

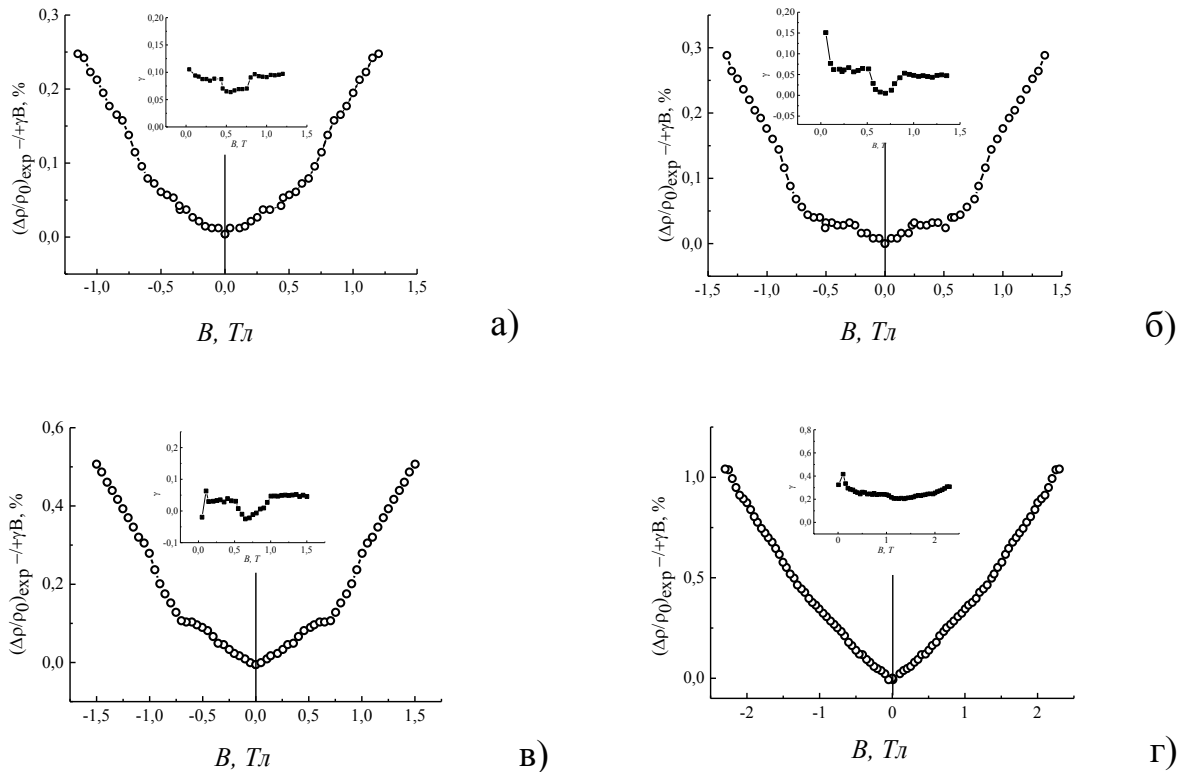


Рис. 4.7. Розраховані залежності $(\Delta\rho/\rho_0)_{\text{exp}}(B) \pm \gamma B$ для об'ємного зразка ОВНТ при різних кутах α : 0° (а), 30° (б), 60° (в), 90° (г). На вставках наведено розрахункові залежності $\gamma(B)$ для відповідних орієнтацій.

Як можна бачити на рис. 4.7, розрахована залежність $(\Delta\rho/\rho_0)_{\text{exp}}(B) \pm \gamma B$ є симетричною для всієї орієнтації об'ємного зразка ОВНТ, отже врахування лінійного доданку відносно магнітного поля виключає асиметрію в залежностях магнітоопору.

Оцінюючи значення коефіцієнта γ , його можна вважати близьким для всіх кутів α , проте варто відмітити деякі особливості в діапазоні магнітних полів 0.6-0.7 Тл, пов'язані з переманічуванням частинок нікелю. Значення параметра γ при куті $\alpha = 90^\circ$ значно більше, але температурна залежність параметра γ при такій орієнтації зразка також слабка. Коефіцієнт γ складним чином залежить від кількох параметрів, таких як значення звичайного та аномального коефіцієнтів Холла, намагніченості в різних секціях об'ємного зразка та від розміру магнітних кластерів у зразку. Різні

значення параметра γ при різній орієнтації зразка відносно магнітного поля можна в першому наближенні пояснити різними значеннями намагніченості зразків за таких умов, про що свідчить характер їх польових залежностей магнітоопору.

Відповідно до структурних досліджень, частинки нікелю дуже малі, і вони не повністю заповнюють внутрішню порожнину трубок. Очевидно, що частинки нікелю займають таке положення у внутрішній порожнині трубок, що їх осі легкого намагнічування орієнтовані однаково відносно осі трубок. Таким чином, різна намагніченість об'ємного зразка в різних перерізах пов'язана, перш за все, з різною кількістю частинок нікелю в цих перерізах. Зазначимо, що ГМО, який виникає для вуглецевої наноструктури, модифікованої магнітними металами, у частинках для модифікованих багатосарових ВНТ [109,113], для цих ВНТ не спостерігається. Причиною цього є також, очевидно, дуже низька концентрація нікелю і, відповідно, велика відстань між окремими частинками нікелю. У цьому випадку довжина вільного пробігу носіїв заряду буде значно меншою за відстань між магнітними частинками. ГМО буде обмежений взаємодією носіїв заряду лише з однією магнітною частинкою, тому його значення буде дуже малим.

4.2. Багатостінні вуглецеві нанотрубки, модифіковані магнітними металами високої концентрації

4.2.1. Багатостінні вуглецеві нанотрубки, модифіковані залізом високої концентрації

На рисунку 4.7 наведені залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ при кімнатній температурі при різних кутах α для зразка модифікованих ВНТ залізом (29%).

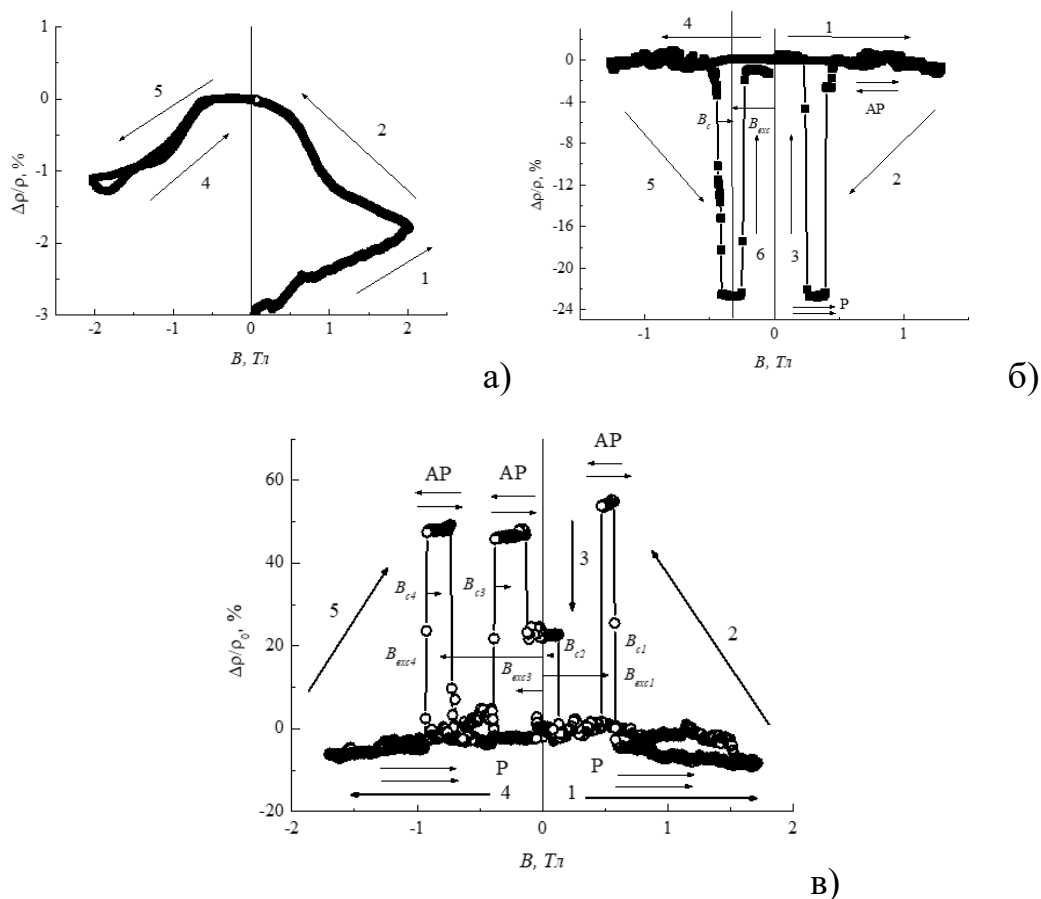


Рис. 4.7. Залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ для зразка модифікованих БВНТ залізом (29%) при кімнатній температурі при різних кутах α : а) $\alpha = 90^\circ$, б) $\alpha = 0^\circ$, в) $\alpha = 60^\circ$. Стрілки і цифри вказують порядок вимірювання

На рисунку 4.7, можна бачити помітні відмінності у зв'язку між значенням $\Delta\rho/\rho_0(B)$ і кутом орієнтації. Коли струм і магнітне поле орієнтовані перпендикулярно, збільшення магнітного поля до 2 Тл призводить до зростання магнітоопору, який не досягає насичення навіть при найвищій напруженості поля. Коли магнітне поле зменшується до нуля, магнітоопір продовжує зростати. І навпаки, коли напрямок магнітного поля змінюється, магнітоопір зменшується, тоді як загальна форма кривої магнітоопору залишається незмінною протягом наступних циклів. У цьому випадку не спостерігається гістерезис у співвідношенні $\Delta\rho/\rho_0(B)$, і насичення магнітоопору не досягається.

Залежність змінюється, коли кут α становить 0° . У цьому випадку значення магнітоопору та характеристики його залежності від поля стають характерними для ефекту гігантського магнітоопору. Паралельне та антипаралельне вирівнювання магнітних моментів у частинках зразка досягається за рахунок зміни значень коерцитивної сили. Петлі гістерезису демонструють симетрію, щодо зміни напрямку магнітного поля. Коли магнітне поле спочатку підвищується до максимуму, магнітні моменти фаз орієнтуються хаотично, що призводить до слабкої залежності магнітоопору від поля. Це явище можна пояснити орієнтацією магнітних моментів у різних фазах. Фаза з меншою коерцитивною силою вирівнює свій магнітний момент з магнітним полем, а фази з більшою коерцитивною силою вирівнюють свої моменти вздовж осі легкого намагнічення. Коли магнітне поле зменшується, магнітні моменти фази з нижчою коерцитивною силою зсувається до осі легкого намагнічення. Це призводить до паралельного вирівнювання магнітних моментів в обох фазах, що призводить до значного зменшення магнітоопору. Крім того, коли напрямок магнітного поля змінюється, магнітоопір демонструє симетричну реакцію відносно поля.

Коли кут змінюється до 60° , співвідношення між $\Delta\rho/\rho_0(B)$ зазнає помітних змін. Протягом початкового циклу магнітоопір залишається відносно низьким. Однак при зменшенні поля встановлюється антипаралельне вирівнювання магнітних моментів, що призводить до істотного збільшення магнітоопору приблизно на 50%. Оскільки напрямок магнітного поля змінюється, зміни магнітоопору виявляють асиметрію. Існування різних магнітних фаз у зразку, пояснює наявність у від'ємній гілці магнітоопору однієї симетричної і двох асиметричних петель гістерезису. В таблиці 4.2 наведені значення зміни магнітоопору $\Delta\rho/\rho_0$, коерцитивної сили B_c та обмінного поля B_{exc} для зразку модифікованих ВНТ залізом (29%). Позначення в таблиці відповідають позначенням на рисунках.

Таблиця 4.2. Зміна магнітоопору $\Delta\rho/\rho_0$, коерцитивна сила B_c та обмінне поле B_{exc} для петель гістерезису в зразку БВНТ модифікованих залізом 29% мас. при різних його орієнтації відносно магнітного поля

α , град.	B_c , Тл	B_{exc} , Тл	$\Delta\rho/\rho_0$, %
$\alpha = 0^0$	$B_{c1} = 0.08$ Тл	$B_{exc1} = 0.32$ Тл	-22.6%
	$B_{c2} = 0.09$ Тл	$B_{exc2} = 0.32$ Тл	
$\alpha = 60^0$	$B_{c1} = 0.05$ Тл	$B_{exc1} = 0.53$ Тл	54%
	$B_{c2} = 0.13$ Тл	$B_{exc2} = 0.0$ Тл	23%
	$B_{c3} = 0.11$ Тл	$B_{exc3} = 0.25$ Тл	46%
	$B_{c4} = 0.095$ Тл	$B_{exc4} = 0.83$ Тл	48%

Проаналізувавши таблицю 4.2, можна припустити, що БВНТ містить декілька магнітних фаз різної коерцитивності, причому вісь легкого намагнічування однієї з них розміщена паралельно графітовим шарам, а для двох інших під кутом 60° .

На рис. 4.8 наведені залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ при різних кутах α , для зразка модифікованих БВНТ залізом (29%), при температурі $T = 77$ К.

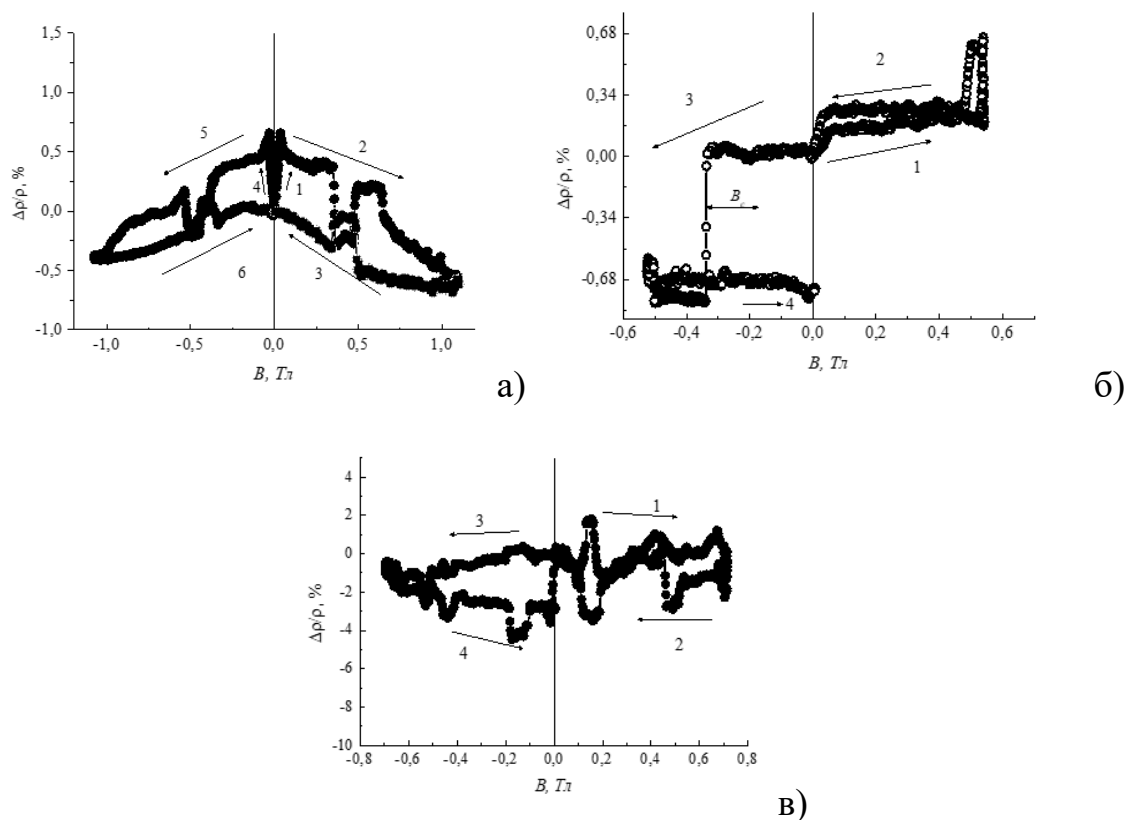


Рис. 4.8. Залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ для зразка модифікованих БВНТ залізом (29%), при температурі $T = 77$ К, при різних кутах α : а) $\alpha = 90^\circ$, б) $\alpha = 0^\circ$, в) $\alpha = 60^\circ$. Стрілки і цифри вказують порядок вимірювання.

У випадку $\alpha = 90^\circ$ в залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ для зразка модифікованих БВНТ залізом (29%) спостерігається симетрія навколо $B = 0$, хоча спостерігається значне зменшення величини магнітоопору. В залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ присутні локальні мінімуми та максимуми, що з'являються при магнітному полі приблизно 0.5 Тл, наявний гістерезис. Ці особливості узгоджуються з тими самими значеннями магнітного поля, де подібні характеристики спостерігаються в залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ для кута $\alpha = 0^\circ$ при кімнатній температурі. Важливо відзначити, що в залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ для $\alpha = 90^\circ$, наявна зміна знаку, що притаманна анізотропному магнітоопору. У випадку коли, магнітне поле орієнтоване паралельно струму, що протікає через зразок, залежність $\Delta\rho/\rho_0(B)$ демонструє гістерезис при негативному магнітному полі з коерцитивною

силою $B_c = 0,15$ Тл. Ця коерцитивна сила зростає, коли температура знижується, хоча величина гістерезису значно зменшується порівняно з кімнатною температурою. Подібні зміни в залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ спостерігаються і при прикладенні магнітного поля до зразка під кутом 60° . Як показано на рисунку 4.7, кілька особливостей очевидні в залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ при тих самих значеннях магнітного поля, де петлі гістерезису присутні при кімнатній температурі.

На рис. 4.9. наведені залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ для зразка модифікованих БВНТ залізом (29%) при температурі 4.2 К.

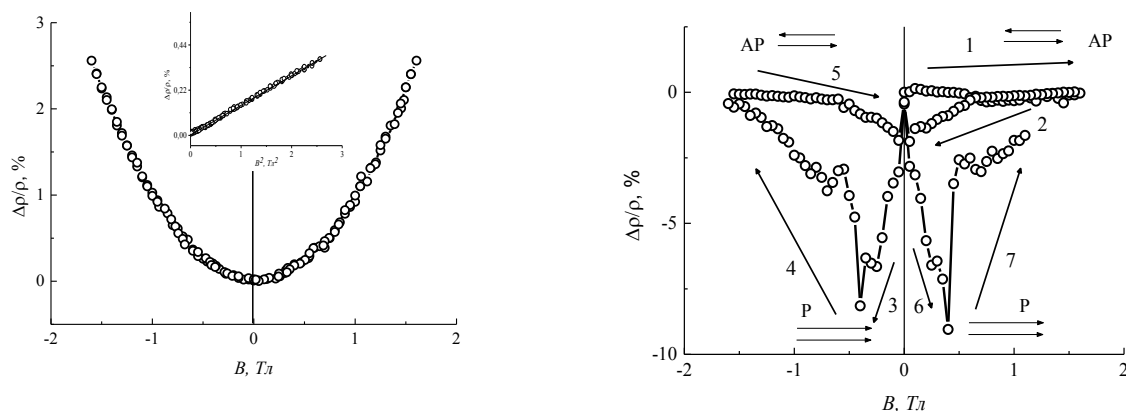


Рис. 4.9. Залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ для зразка модифікованих БВНТ залізом (29%) при температурі $T = 4.2$ К при кутах α : а) $\alpha = 90^\circ$, б) $\alpha = 0^\circ$. Стрілки і цифри вказують порядок вимірювання.

Як видно, з рис. 4.9, при температурі гелію залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ мають абсолютно інший вигляд, ніж при кімнатних температурах.

Коли магнітне поле орієнтоване перпендикулярно до струму, що протікає через зразок, співвідношення $\Delta\rho/\rho_0(B)$ демонструє характерну картину, типову для немодифікованих карбонових матеріалів, особливо в БВНТ з достатньо ідеальною структурою. Магнітоопір зростає в присутності магнітного поля, демонструючи симетрію відносно напрямку поля та квадратичну залежність від напруженості поля. Ця поведінка додатково підтверджується лінійною залежністю, що спостерігається в $\Delta\rho/\rho_0(B^2)$ (вставка).

Залежність $\Delta\rho/\rho_0(B)$ при $\alpha = 0^\circ$ має більш складний характер. Ця залежність є симетричною відносно вектора індукції магнітного поля і має значний гістерезис, який може досягати 10%. Коерцитивна сила в цьому випадку становить приблизно 0.2 Тл. Подібна залежність $\Delta\rho/\rho_0(B)$ пов'язана із взаємодією двох механізмів магнітоопору, які діють у зразку при температурі 4.2 К: гігантського магнітоопору та анізотропного магнітоопору. Крім того, гігантський магнітоопір виникає через обмінну анізотропію, яка пов'язана з наявністю антиферомагнітної фази в зразку.

На рис. 4.10 показано залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ при кімнатній температурі для зразка БВНТ модифікованих залізом (20%).

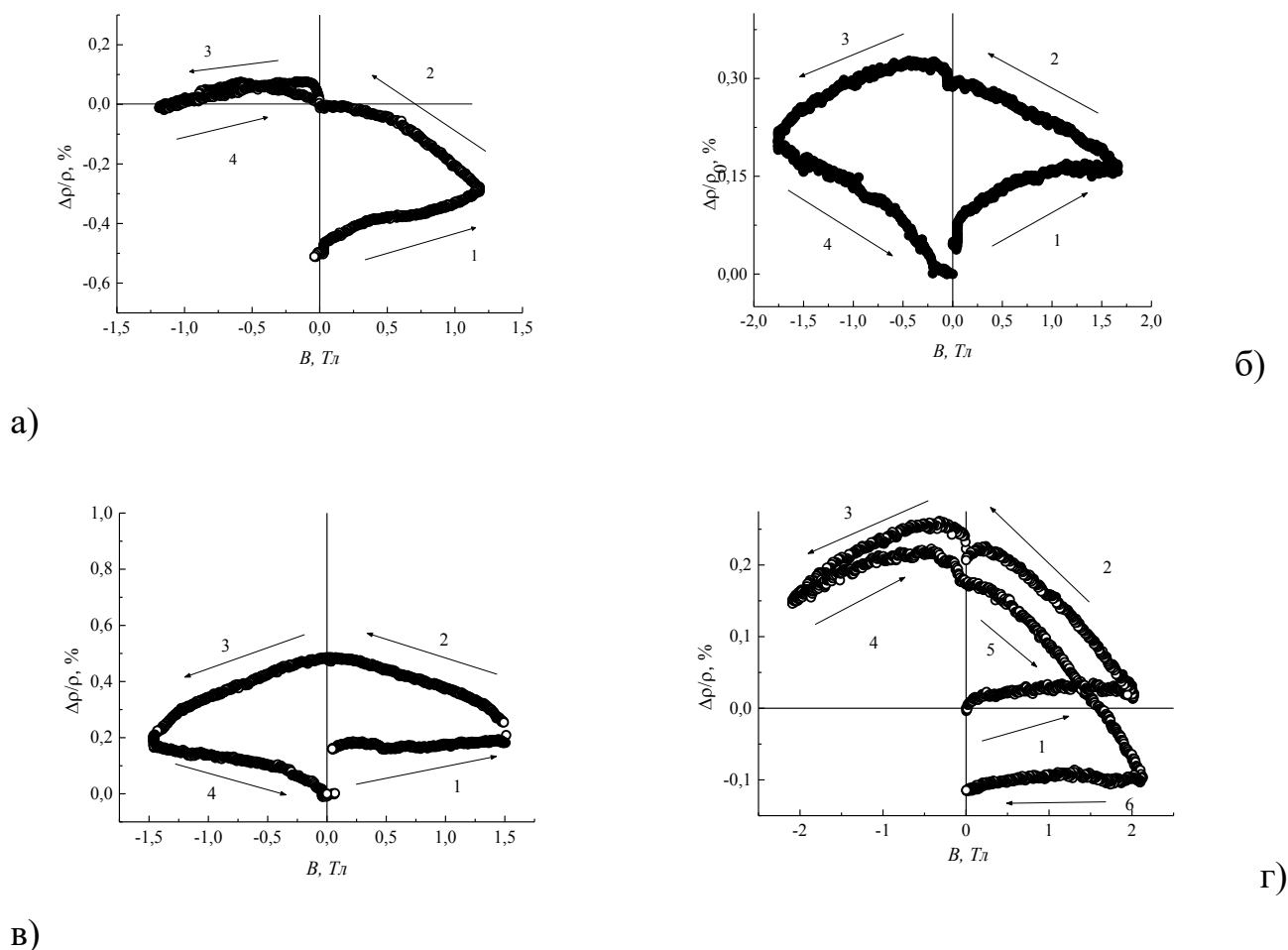


Рис. 4.10. Залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ для зразка БВНТ модифікованих залізом (20%) при температурі $T = 293$ К і різних кутах α : а) 0° , б) 30° , в) 60° , г) 90° . Стрілки і цифри вказують послідовність вимірювання.

З рисунку видно, що залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ для зразка БВНТ модифікованих залізом (20%) за різних кутів α мають декілька спільних характеристик. Як у паралельній, так і в перпендикулярній конфігураціях магнітного поля та струму гістерезис в залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ не спостерігається. Проте, коли кут між напрямком струму та напрямком магнітного поля складає 30° та 60° , на цих залежностях присутній помітний гістерезис близько 0,4%, що значно менше, ніж у зразку БВНТ модифікованих залізом (29%).

Це свідчить про те, що в цьому зразку магнітні частинки орієнтовані так, що їх вісь легкого намагнічення розташована під кутом від 30° до 60° . Низьке значення гістерезису, ймовірно, є результатом того, що зразок не відповідає необхідним умовам для прояву ефекту ГМО, зокрема неможливості досягти паралельного або антипаралельного вирівнювання магнітних моментів у феромагнітній фазі.

Також, не спостерігається насичення магнітоопору для будь-якої конфігурації магнітного поля та струму в зразку. Це явище можна пояснити тим, що розміри частинок магнітної фази в цьому зразку значно менші, ніж у зразку БВНТ модифікованих залізом (29%), що призводить до помітного збільшення коерцитивної сили. Коерцитивна сила, досягнута в цьому зразку, перевищує магнітні поля, які використовувалися під час експериментів. Іншим потенційним поясненням відсутності механізму гігантського магнітоопору є те, що зразок складається лише з однієї магнітної фази, що ускладнює досягнення паралельної або антипаралельної орієнтації магнітних моментів між різними магнітними частинками. Крім того, помітною характеристикою цього зразка є те, що його магнітоопір демонструє асиметрію, коли напрямок магнітного поля змінюється. Зміна знаку магнітоопору при різних кутах α вказує на прояв ефекту анізотропного магнітоопору.

4.2.2. Багатостінні вуглецеві нанотрубки, модифіковані кобальтом високої концентрації.

На рис. 4.11 показані залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ для зразка БВНТ модифікованого кобальтом (30%) при кімнатній температурі для різних кутів α .

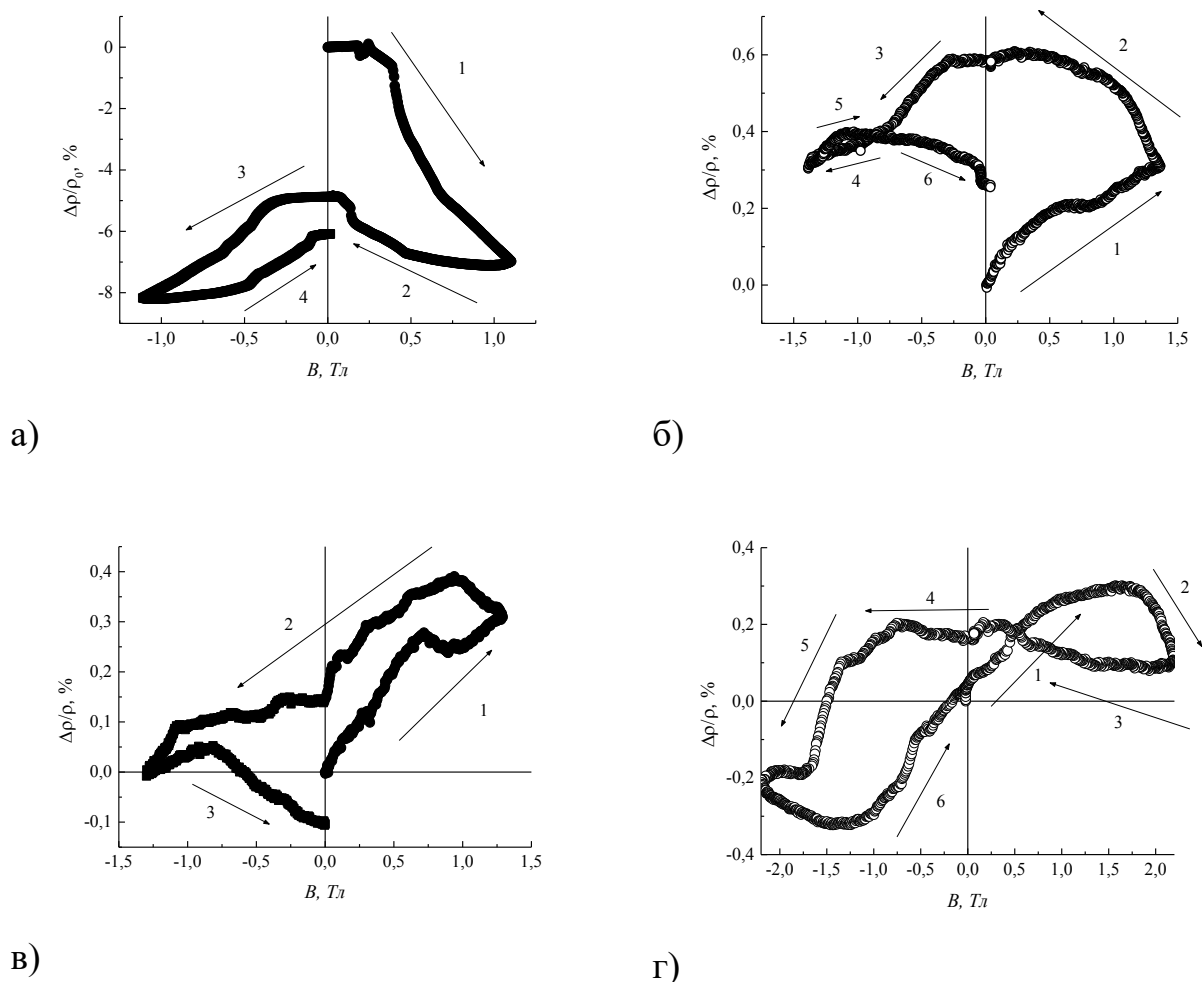
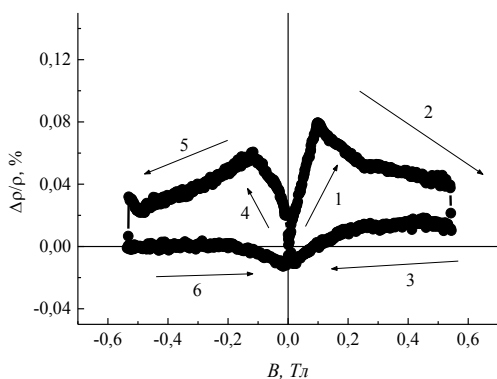


Рис. 4.11. Залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ для зразка БВНТ модифікованого кобальтом (30%) при температурі $T = 293$ К і різних кутах α : а) 0° , б) 30° , в) 60° , г) 90° . Стрілки і цифри вказують послідовність вимірювання.

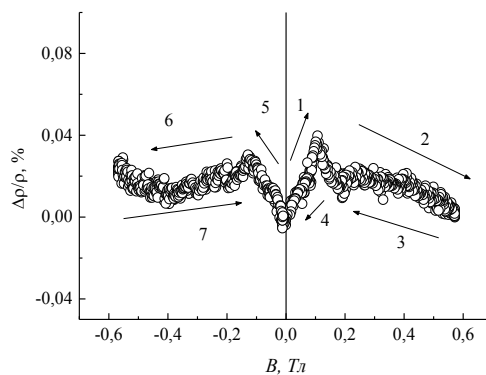
На рисунку 4.11 видно, що гістерезис присутній у залежностях $\Delta\rho/\rho_0(B)$ для всіх кутів α , хоча його величина відносно мала (близько 0,4%). Винятком є паралельна орієнтація магнітного поля, де гістерезис досягає приблизно 3-5%. Жодна з орієнтацій не досягає насичення магнітоопору, але спостерігається зміна знаку магнітоопору. Крім того, суттєвою характеристикою залежностей $\Delta\rho/\rho_0(B)$ для зразка БВНТ модифікованого кобальтом (30%) є виражена асиметрія.

Розглянемо потенційні механізми магнітоопору для зразка БВНТ модифікованого кобальтом (30%). Залежність $\Delta\rho/\rho_0(B)$, коли магнітне поле спрямоване паралельно зразку, свідчить про те, що частинки кобальту в нанотрубках орієнтовані таким чином, що їх вісь легкого намагнічення збігається з графітові площини. Мінімальний гістерезис, який спостерігається у залежностях магнітоопору ускладнює чітку інтерпретацію даного явища, як прояв ефекту ГМО. Одне з можливих пояснень низького гістерезису полягає в тому, що повне паралельне або антипаралельне вирівнювання магнітних моментів окремих частинок реалізується не повністю. Електронна мікроскопія показує, що частинки кобальту відносно малі, що, як було показано раніше, значно збільшує коерцитивну силу, необхідну для переорієнтації магнітних моментів. Іншим потенційним поясненням низьких значень гістерезису є структурні недосконалості самих багат шарових нанотрубок. Зокрема, дані рентгенівської дифракції вказують на те, що ці нанотрубки демонструють нижчий ступінь упорядкованості та менші розміри кристалів порівняно з модифікованими залізом вуглецевими нанотрубками. Це може призвести до зменшення середньої довжини вільного пробігу для електронів, які несуть інформацію про свій спін, роблячи його коротшим, ніж відстань між магнітними частинками в модифікованих нанотрубках. Спостережувана зміна знаку магнітоопору, ймовірно, пояснюється ефектами анізотропного магнітоопору, тоді як асиметрія магнітоопору відносно нуля магнітного поля свідчить про наявність неоднорідних поперечних напруг Холла в модифікованих зразках нанотрубок, пов'язаних з існуванням магнітних частинок.

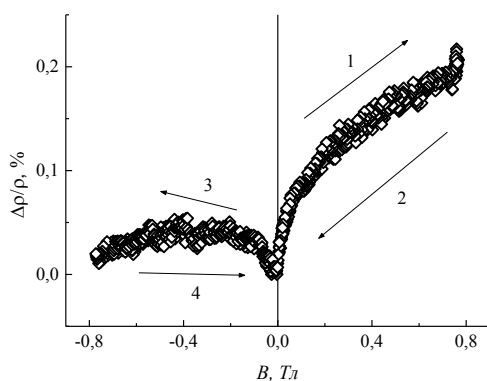
На рисунку 4.12 подані залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ для зразка БВНТ модифікованих кобальтом 30% мас. при температурі 77 К.



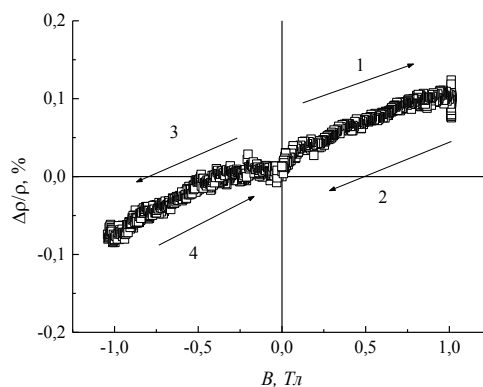
а)



б)



в)

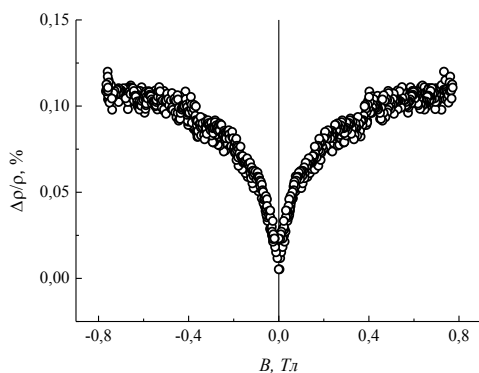


г)

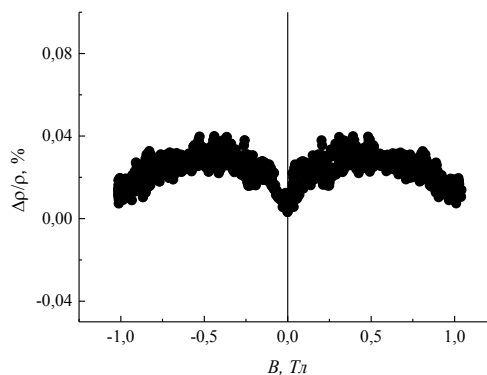
Рис. 4.12. Залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ для зразка БВНТ модифікованих кобальтом 30% мас. при температурі $T = 77$ К і різних кутах α : а) 0° , б) 30° , в) 60° , г) 90° . Стрілки і цифри вказують послідовність вимірювання.

На рисунку видно, що гістерезис у залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ відсутній для будь-яких кутів α , за винятком паралельної орієнтації, де гістерезис мінімальний. У цій паралельній орієнтації також відзначається зміна знаку магнітоопору. Для всіх інших кутів α переважаючим ефектом, який спостерігається в магнітоопорі, є асиметричний магнітоопір.

На рисунку 4.13 наведені розраховані залежності магнітоопору для кутів $\alpha = 60^0$ та $\alpha = 90^0$ з врахуванням лінійного за полем доданку до магнітоопору γB : $\frac{\rho(\pm B)_{\text{екс}}}{\rho_0} \mp \gamma B = f(\mp B)$, $\gamma B = f(\mp B)$, $\gamma = \frac{\beta}{\rho_0}$.



а)

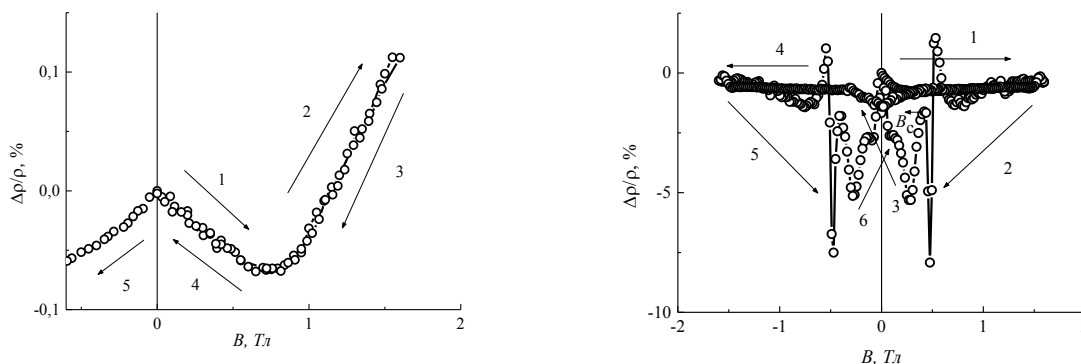


б)

Рис. 4.13. Розраховані залежності $\frac{\rho(\pm B)_{\text{екс}}}{\rho_0} \mp \gamma B = f(\mp B)$, для БВНТ, модифікованих кобальтом при кутах α : 60^0 (а) та 90^0 (б).

Як видно з рисунку, врахування лінійного за магнітним полем доданку до магнітоопору проводить залежність $\Delta\rho/\rho_0(B)$ до симетричного вигляду.

На рис. 4.14 наведені залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ для зразка БВНТ модифікованого кобальтом (30%) і кутах $\alpha = 90^0$ та $\alpha = 0^0$ при температурі 4.2 К.



а)

б)

Рис. 4.14. Залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ для зразка БВНТ, модифікованих кобальтом 30% мас. при температурі $T = 4.2$ К і кутах α : а) 90° , б) 0° . Стрілки і цифри вказують послідовність вимірювання

На рисунку показано, що коли магнітне поле орієнтоване перпендикулярно до струму в зразку, гістерезис у співвідношенні $\Delta\rho/\rho_0(B)$ не спостерігається. Залежність є складною і містить мінімум у магнітному полі приблизно 0,7 Тл, де магнітоопір також змінює знак. Максимальне значення $\Delta\rho/\rho_0$ не перевищує 0,1%. Навпаки, коли магнітне поле спрямоване паралельно струму, форма співвідношення $\Delta\rho/\rho_0(B)$ зазнає значних змін. У цій залежності помітний чіткий гістерезис, причому максимальна зміна магнітоопору досягає близько 7,5%. Петлі гістерезису є симетричними відносно зміни напрямку магнітного поля, а коерцитивна сила становить приблизно $B_c \sim 0,09$ Тл. Подібні співвідношення $\Delta\rho/\rho_0(B)$ типові для систем, що містять феромагнетики та антиферомагнетики, і вони пов'язані з ГМО, що є результатом обмінної анізотропії, що виникає внаслідок взаємодії між феромагнітними та антиферомагнітними матеріалами[114].

4.3. Вуглецеві карбонові низькорозмірні матеріали модифіковані двома магнітними металами одночасно

4.3.1. Багатостінні вуглецеві нанотрубки, декоровані Ni та Fe

На рисунку 4.15 наведені польові залежності магнітоопору для БВНТ, декорованих одночасно Ni та Fe при кімнатній температурі та при температурі 77 К, при різних кутах α .

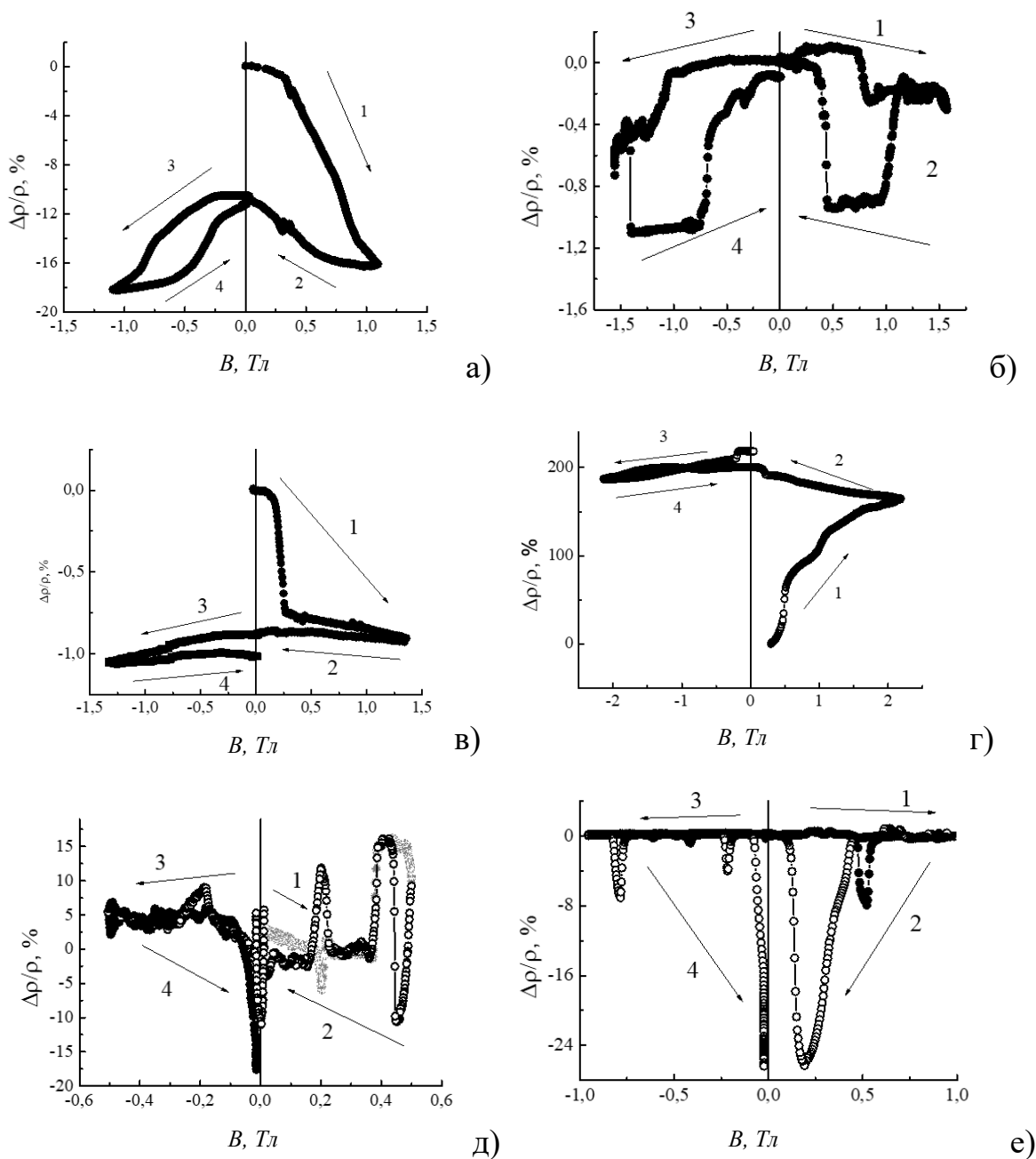


Рис. 4.15. Залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ для БВНТ, декорованих одночасно Ni та Fe, при кімнатній температурі (а-г) та при $T = 77$ К (д, е) при різних кутах α : 0° (а, д), 30° (б), 60° (в) та 90° (г, е). Стрілки і цифри вказують послідовність вимірювання.

Як можна бачити на рис. 4.15(а), при збільшенні магнітного поля магнітоопір мало змінюється, проте при досягненні 0.5 Тл магнітоопір монотонно починає спадати до 16 % при максимальному полі і досягає насичення при 1.2 Тл. Після зменшенні магнітного поля залежність магнітоопору квадратично зростає на 4%. У від'ємній вітці спостерігається гістерезис.

На рис. 4.15(б) у додатній гілці магнітоопору можна спостерігати різкий спад магнітоопору на 0.4 % при магнітному полі 0.75 Тл і досягнення насичення після 1 Тл. Після зменшення магнітного поля спостерігається локальний мінімум в інтервалі від 1 Тл до 0.5 Тл. Подібна залежність спостерігається і у від'ємній вітці магнітоопору, але відповідні спад і локальний мінімум зміщені на 0.25 Тл в область вищих полів.

На рис. 4.15(в) можна бачити різке зменшення магнітоопору в області магнітних полів від 0.2 Тл до 0.25 Тл, при подальших вимірюваннях магнітоопір змінюється слабо, петля гістерезису не замикається.

На рис. 4.15(г) залежність $\Delta\rho/\rho_0(B)$ зростає до 150%, насичення не досягається. При подальших змінах магнітного поля магнітоопір монотонно зростає на 50%. Слід, зазначити що на відміну від попередніх випадків даний магнітоопір є додатнім.

На рис. 4.15(д) залежність має складний характер, при магнітних полях 0.19 Тл, в додатній гілці, можна спостерігати локальний максимум висотою 10% та локальний мінімум глибиною 7%, у від'ємній вітці локальний максимум близько 5% висотою. Подібна залежність спостерігається на рис. 4.15(е), в додатній вітці присутні два локальні мінімуми, при магнітних полях 0.2 Тл та 0.5 Тл, глибиною 25% та 8% відповідно, а у від'ємній вітці локальні мінімуми при магнітних полях 0.2 Тл та 0.75 Тл, глибиною 5% та 8% відповідно.

4.3.2. Багатостінні вуглецеві нанотрубки, декоровані Co та Fe

На рисунку 4.16 подані польові залежності магнітоопору БВНТ, декорованих Co та Fe при кімнатній температурі в залежності від орієнтації об'ємного зразка відносно зовнішнього магнітного поля.

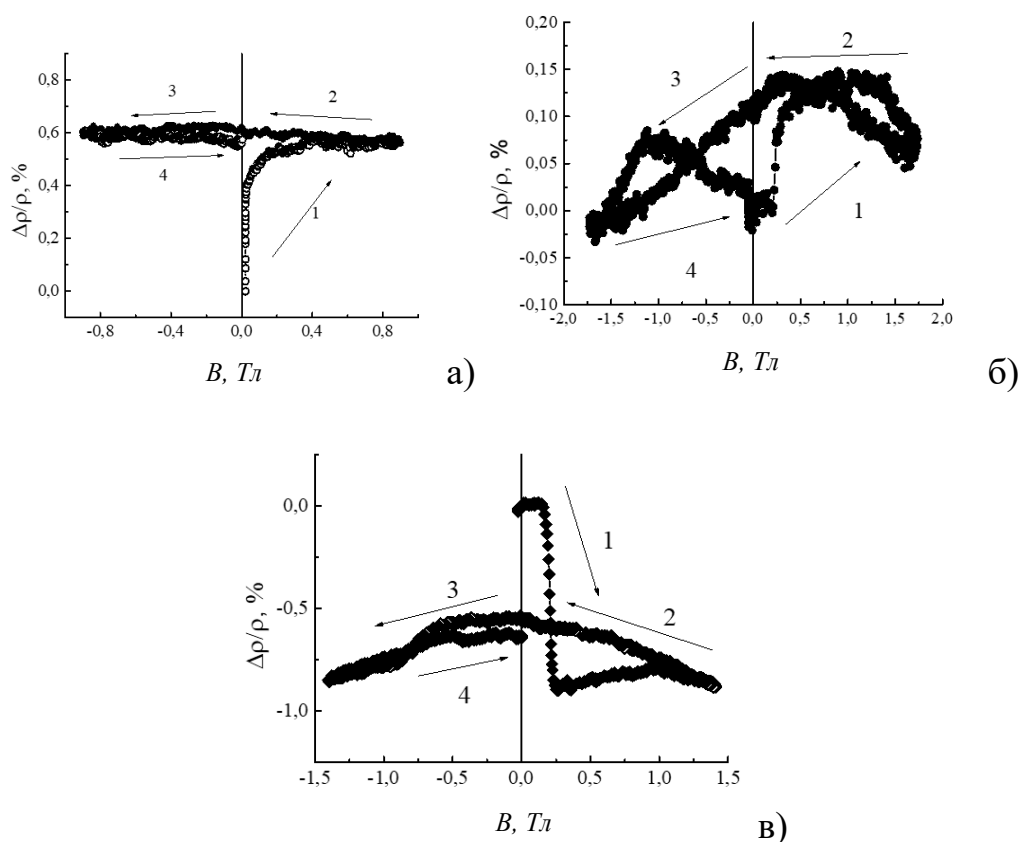


Рис. 4.16. Залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ для БВНТ, декорованих CoFe, при кімнатній температурі при різних кутах α : 0° (а), 30° (б), 60° (в). Стрілки на рисунку вказують порядок вимірювання

Як можна бачити з рис 4.16 для всіх кутів α , магнітоопір значно менше ніж у порівнянні з БВНТ, декорованими NiFe. При куті $\alpha = 0^\circ$ магнітоопір зростає до 0.6% при першому намагніченні та не змінюється у всьому подальшому інтервалі вимірювань, насичення не досягається. При куті $\alpha = 30^\circ$, гістерезис складає близько

0.05%, залежність $\Delta\rho/\rho_0(B)$ несиметрична, насичення не досягається. При куті $\alpha = 60^\circ$, магнітоопір сягає 1%, гістерезис близько 0.1%, спостерігається насичення при 1 Тл.

4.3.3. Багатостінні вуглецеві нанотрубки, декоровані Ni та Co

На рисунку 4.17 наведені залежності $\Delta\rho/\rho(B)$ для різної орієнтації об'ємних зразків декорованих Ni та Co багатостінних ВНТ при кімнатній температурі.

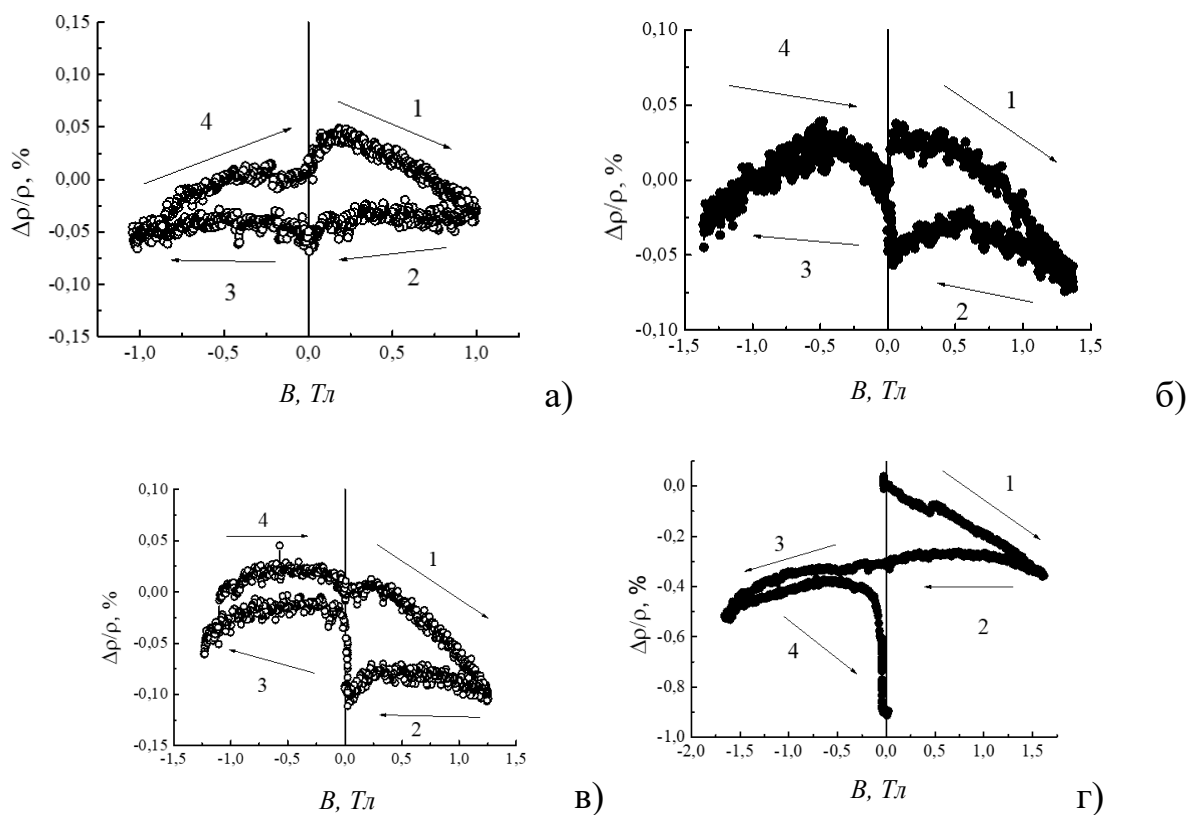


Рис. 4.17. Залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ для БВНТ, декорованих NiCo, при кімнатній температурі при різних кутах α : 0° (а), 30° (б), 60° (в), 90° (г). Стрілки на рисунку вказують порядок вимірювання.

Як можна бачити на рис. 4.17, при кутах $\alpha = 30^\circ$ та $\alpha = 60^\circ$, спостерігаються дещо схожі залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$, присутній гістерезис причому, в обох випадках у додатній вітці, і для кута $\alpha = 60^\circ$ у від'ємній (хоча його значення не більше 0.025%). Насичення магнітоопору не досягається та проявляється зміна знаку в залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$.

Для кута $\alpha = 0^0$, на кривій магнітоопору присутній гістерезис 0.05 % у від'ємній та 0.1% у додатній гілках. Магнітоопір змінює знак, насичення відсутнє.

Для кута $\alpha = 90^0$, спостерігається ряд відмінностей від попередніх залежностей $\Delta\rho/\rho_0(B)$, відсутня зміна знаку магнітоопору та гістерезис, в усьому інтервалі магнітних полів, магнітоопір монотонно спадає, крім області менших полів в завершальному циклі вимірювань.

Параметри залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ БВНТ, декорованих двома магнітними металами одночасно, наведені в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3. Параметри Залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ БВНТ, декорованих двома магнітними металами одночасно при кімнатній температурі

Кут θ^*	$\Delta\rho/\rho_{\max}$	Гістерезис, %	Насичення	Зміна знаку
БВНТ – NiFe				
0^0	-16%	$(-B)^{**}$, ~ 7%	$\sim \pm 1.2$ Тл	-
30^0	-1.2%	$(-B, B)$, -1.1%	± 1.0 Тл	-
60^0	-1%	-	$-(B_{\max}^{***} \sim 1.4 \text{ Тл})$	-
90^0	150%	$(-B)$, ~ 12%	$-(B_{\max} \sim 2.2 \text{ Тл})$	+
БВНТ – CoFe				
0^0	0.6%	-	$-(B_{\max} \sim 0.9 \text{ Тл})$	+
30^0	0.15%	$(-B, B)$, ~ 0.1%	$-(B_{\max} \sim 1.7 \text{ Тл})$	+/-
60^0	-1%	-	± 0.8 Тл	-
БВНТ – NiCo				

0^0	0.1%	$(-B, B),$ $\sim 0.1\%$	$-(B_{max} \sim 1.0 \text{ Тл})$	+/-
30^0	-1.2%	$(B), \sim 0.06\%$	$-(B_{max} \sim 1.4 \text{ Тл})$	+/-
60^0	-0.1%	$(-B, B), \sim -$ 0.1%	$-(B_{max} \sim 1.25 \text{ Тл})$	+/-
90^0	-1%	-	$-(B_{max} \sim 1.7 \text{ Тл})$	-

* кут між напрямком струму через зразок і напрямком зовнішнього магнітного поля;

** гілка залежності $\Delta\rho/\rho(B)$ в якій спостерігається гістерезис, відповідно додатна(B), або від'ємна($-B$);

*** максимальна індукція магнітного поля досягнута в експерименті.

Аналізуючи таблицю 4.3 можна відмітити ряд принципових відмінностей для БВНТ декорованих двома металами. Величина магнітоопору, БВНТ декорованих сплавами CoFe та NiCo не перевищує 1.2% при максимальному полі, при цьому для БВНТ декорованих NiFe $\Delta\rho/\rho(B)$ рівний, або на порядки більший для всіх орієнтацій зразка в магнітному полі. Гістерезис спостерігається для усіх зразків БВНТ декорованих двома металами одночасно. Для зразків БВНТ, декорованих NiFe в залежностях $\Delta\rho/\rho(B)$ гістерезис сягає 12 %, для БВНТ, декорованих CoFe та NiCo величина гістерезису не перевищує $\sim 0.1\%$. У зразку БВНТ, декорованому NiFe, поздовжня орієнтація і під кутом 30 градусів показує насичення магнітоопору при магнітному полі приблизно 1 Тл. На відміну від цього, для БВНТ, декорованих CoFe та NiCo, насичення майже відсутнє при будь-якій відносній орієнтації до магнітного поля, навіть до максимального вимірювального поля приблизно 1,75 Тл. У випадку БВНТ, декорованих NiFe, не спостерігається зміни знаку магнітоопору для певної орієнтації магнітного поля. Однак для БВНТ, декорованих CoFe та NiCo, відзначається зміна знаку магнітоопору.

У розділі 2, було визначено, що частинки магнітного металів, мають форму еліпсоїдних гранул розміром від 10 нм до 40 нм, рівномірно та однорідно розподілені по поверхні БВНТ. Залежно від форми, магнітні частинки можуть проявляти анізотропію магнітних моментів. Відповідно вісь легкого намагнічування буде направлена вздовж осі еліпсоїда, а не діаметру. Відповідно орієнтація таких частинок на пряму впливає на магнітотранспорт.

Ще одним фактором, що впливає на величину коерцитивної сили, є розмір магнітних гранул. У роботах [115], [116] встановлено критичний розмір сферичних гранул заліза, кобальту та нікелю. Результати показують, що критичні розміри (d_c) становлять 14 нм для Fe, 70 нм для Co та 50 нм для Ni. Для сфероїдальних частинок перехід в однодомений стан може відбуватися при трохи більших критичних розмірах. Отже, розміри магнітних гранул на поверхні БВНТ потрапляють у цей діапазон, де відбувається перехід частинок магнітного сплаву з однодоменого магнітного стану в суперпарамагнітний стан.

В роботі [87] досліджувалися магнітні властивості БВНТ, декорованих магнітними металами NiFe, CoFe та NiCo. На рисунку 4.18 наведені петлі гістерезису для вказаних зразків при кімнатній температурі (за результатами роботи [87])

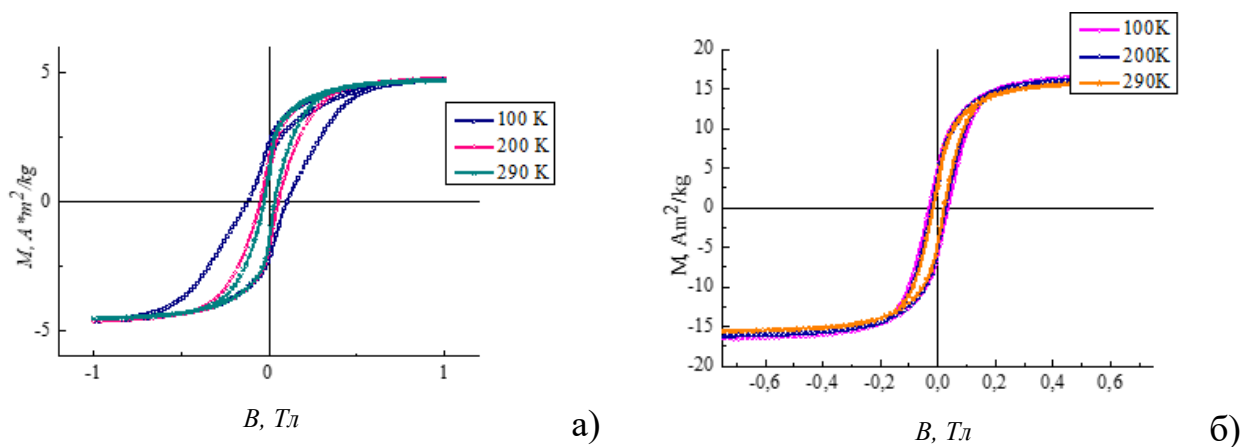


Рис. 4.18. Петлі гістерезису для БВНТ, декорованих NiCo (а) та NiFe (б) при різних температурах (адаптовано з [87])

Проаналізувавши петлі гістерезису, на рис. 4.20 (а), можна зробити висновок, що частинки NiFe мають низьку коерцитивну силу 0.04 Тл при 290 К та 0.05 Тл при 100 К, частинки знаходяться у феромагнітному стані. Порівнюючи петлі намагніченості для NiCo при кімнатній температурі та 100 К, можна бачити збільшення коерцитивної сили зі зменшенням температури, а також насичення досягається починаючи з 0.7 Тл в той час, як для частинок NiFe насичення починається з 0.45 Тл. Як зазначено в [117], однодоменні феромагнітні гранули мають прямий вплив на спостереження ефекту ГМО. Ще одне явище, яке спостерігається в цих системах і яке унікальним чином пов'язане з характеристиками магнітних металів, — це анізотропний магнітоопір.

Мінімальний гістерезис, який спостерігається в магнітоопорі БВНТ, декорованих CoFe та NiCo, ймовірно, пов'язаний з тим, що магнітні частинки в цих системах перебувають у суперпарамагнітному стані.

Суперпарамагнетизм - це форма магнетизму, яку проявляють малі феромагнітні або феримагнітні наночастинки. При розмірах менше сотні нанометрів наночастинки є однодоменними, що дозволяє наближено оцінити намагніченість наночастинок як один магнітний момент шляхом підсумовування індивідуальних магнітних моментів кожного атома, що входить до складу наночастинок. Коли наночастинки досить малі, енергетичні бар'єри для зміни намагніченості, які пропорційні об'єму зерна, відносно низькі порівняно з тепловою енергією. При достатній кількості теплової енергії їх намагніченість може випадково змінювати напрямок за короткі проміжки часу, а час між двома змінами напрямку називається часом релаксації Нееля. Суперпарамагнітний стан означає, що середня намагніченість наночастинок в середньому дорівнює нулю, коли зовнішнє магнітне поле відсутнє, а час вимірювання намагніченості наночастинок більший за час релаксації Нееля. При накладенні зовнішнього магнітного поля наночастинки намагнічуються як парамагнетики, але з набагато більшою сприйнятливістю. Хоча будь-який феромагнітний або неферомагнітний матеріал може проявляти парамагнітну поведінку, різниця полягає

в тому, що це зазвичай відбувається вище температури Кюрі, тоді як в суперпарамагнетиках це відбувається нижче температури Кюрі. Крім того, зміна магнітоопору для певних орієнтацій зразка, свідчить про те, що анізотропний магнітоопір також присутній у БВНТ, декорованих CoFe та NiCo. Можна зробити висновок, що значний гістерезис, який спостерігається в магнітоопорі БВНТ, декорованих NiFe, пов'язаний з наявністю ефекту гігантського магнітоопору в гранульованих системах. У цьому випадку середній вектор намагніченості орієнтований від нуля до тридцяти градусів відносно осі БВНТ.

4.3.4. Графітові нанопластижки, модифіковані Ni та Fe

На рис. 4.19 представлено типові залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ поперечного та поздовжнього магнітоопору для об'ємного зразка модифікованих нікелем та залізом ГНП за кімнатної температури та $T = 77\text{ K}$.

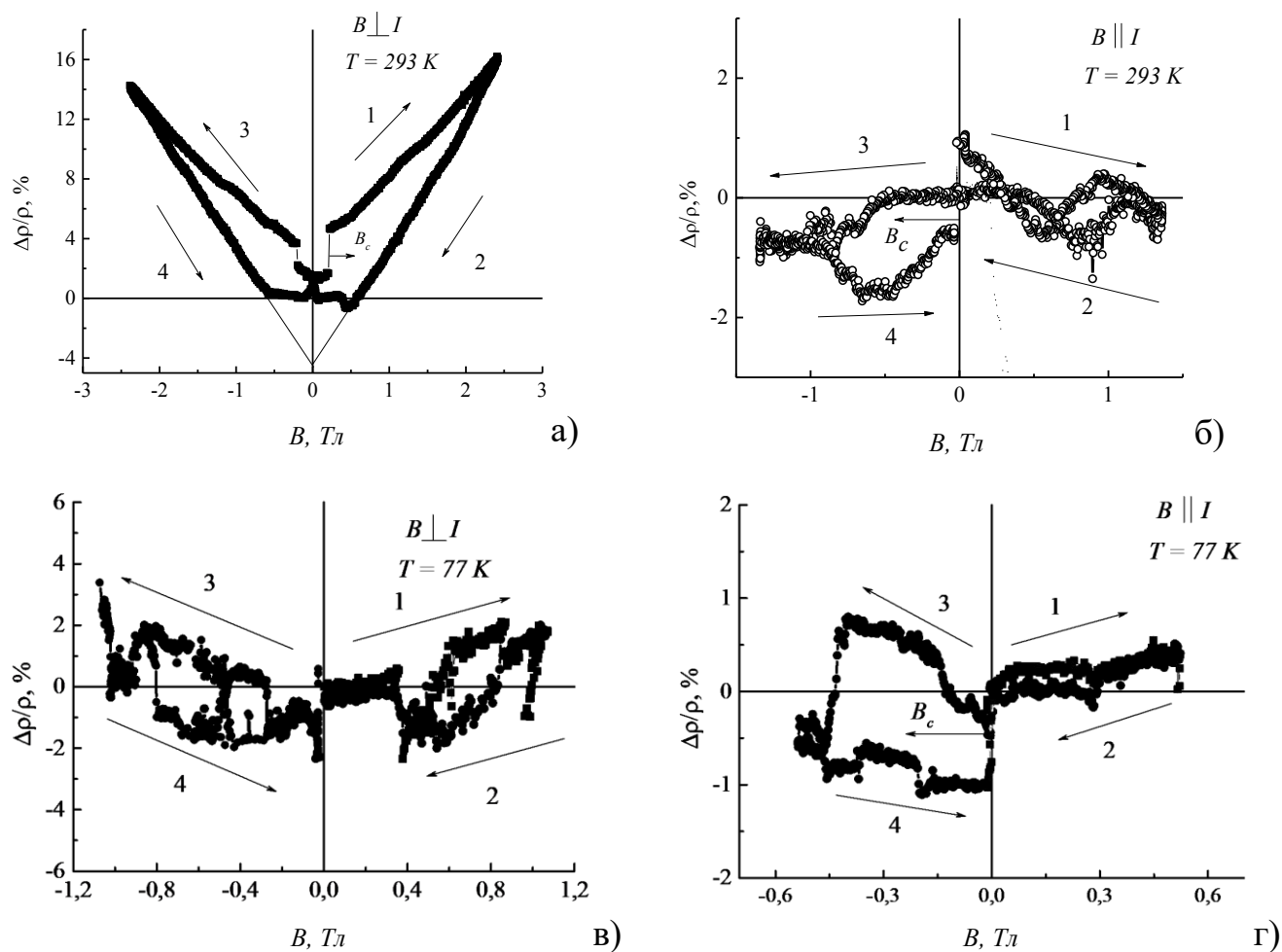


Рис 4.19. Залежності поперечного (а, в) та поздовжнього (б, г) магнітоопору ($\Delta\rho/\rho_0(B)$) об'ємного зразка ГНП, модифікованих Ni та Fe при кімнатній температурі (а, б) і $T = 77\text{ K}$ (в, г).

Як видно з рис. 4.19 (а), залежність $\Delta\rho/\rho_0(B)$, при куті $\alpha = 90^\circ$, симетрична відносно нуля магнітного поля, в залежності присутній гістерезис, максимум магнітоопору сягає 16 %. Для поперечного магнітоопору, за різних температур не

спостерігається насичення та відсутня зміна знаку магнітоопору при зміні напрямку магнітного поля. При температурі 77 К (рис 4.19 (в)) залежність $\Delta\rho/\rho_0(B)$ при куті $\alpha = 90^\circ$ зберігається симетрія та присутність гістерезису, але максимальний магнітоопір не перевищує 4%. Залежність $\Delta\rho/\rho_0(B)$, при куті $\alpha = 0^\circ$, за кімнатної температури та азотної температури має асиметрію відносно нуля магнітного поля, спостерігається асиметричний гістерезис, причому відносно менший ніж при куті $\alpha = 90^\circ$, присутня зміна знаку магнітоопору, також досягається насичення.

Подібні залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$ для модифікованих магнітними домішками ГНП експериментально виявлено вперше, схожа поведінка спостерігалась для БВНТ модифікованих магнітними металами.

Проаналізуємо отримані експериментальні залежності $\Delta\rho/\rho(B)$ для ГНП модифікованих одночасно нікелем та залізом детальніше. Відмітимо, що залежність $\Delta\rho/\rho_0(B)$, при куті $\alpha = 90^\circ$ лінійна у всьому діапазоні магнітних полів, при цьому присутній гістерезис $\sim 5\%$, коерцитивна сила $B_c \sim 0,3$ Тл. При температурі 77 К B_c залишається сталим, гістерезис зменшується до 3,8 %. Залежності $\Delta\rho/\rho_0(B)$, при куті $\alpha = 0^\circ$, притаманне збільшення гістерезису до 1,8 %, після зміни напрямку магнітного поля, коерцитивна сила для кімнатної температури становить 0,5 Тл, а для азотної 0,25 Тл.

Отже, можна зробити висновок, що в ГНП модифікованих одночасно залізом та нікелем, відбувається взаємодія носіїв заряду з магнітною складовою зразка. Причому, це можливо за умови, що магнітна фаза знаходить у міжплощинному просторі ГНП, або на краях ГНП.

4.4. Висновки до розділу

1. Для зразків модифікованих БВНТ, що містять залізо та його сполуки у внутрішній порожнині нанотрубок, магнітоопір при кімнатній температурі визначається комбінацією двох ефектів: гігантського магнітоопору, який виникає в

шаруватих або кластерних системах, що складаються з магнітних і немагнітних матеріалів, а також ефект анізотропного магнітоопору, характерний для феромагнітних металів.

2. При низьких температурах ефекти гігантського та анізотропного магнітоопору в модифікованих БВНТ зникають. Основний внесок у магнітоопір дають механізми, що спостерігаються для немодифікованих БВНТ з недосконалою структурою, а саме магнітоопір, пов'язаний із взаємодією носіїв заряду та слабкими ефектами локалізації.
3. В об'ємному зразку ОВНТ, модифікованому частинками нікелю, має місце ефект асиметричного магнітоопору. Цей ефект пов'язаний з неоднорідністю структури зразка та наявністю нанорозмірних частинок магнітної фази в немагнітній матриці, що зумовлює неоднорідність поперечної холлівської напруги вздовж зразка. Проте такої кількості магнітного металу (0,3 мас. %) в ОВНТ недостатньо для появи іншого ефекту, пов'язаного зі спин-залежним розсіюванням електронів провідності на магнітних моментах атомів магнітної домішки, а саме гігантського магніторезистивного ефекту.
4. Магнітоопір модифікованих магнітними металами високої концентрації БВНТ визначається адитивним внеском механізмів, що викликають магнітоопір багат шарових вуглецевих нанотрубок і магнітних металів (анізотропний магнітоопір), а також носіїв заряду, пов'язаних із взаємодією у БВНТ з магнітними моментами атомів феромагнітної і антиферомагнітної фази (гігантський магніторезистивний і асиметричний магніторезистивний ефекти).
5. Якщо БВНТ модифікувати одночасно кількома феромагнітними домішками з різними коерцитивними силами і різною магнітною орієнтацією, то для таких систем можна спостерігати гігантський магнітоопір. Важливими параметрами для спостереження гігантського магніторезистивного ефекту є розподіл і відстань між магнітними частинками в БВНТ, а також орієнтація магнітних осей у магнітних частинках відносно осі БВНТ. Для БВНТ, модифікованих лише однією

феромагнітною фазою, гігантський магнітоопір не був експериментально виявлений. Однак для таких систем існує ефект асиметричного магнітоопору, який пов'язаний з наявністю в зразку неоднорідних поперечних напруг Холла внаслідок вираженої спин-орбітальної взаємодії електронів провідності та магнітних моментів магнітної фази. Крім того, для модифікованих БВНТ також спостерігається анізотропний магніторезистивний ефект, який ідентифікується за зміною знака магнітоопору при різних величинах і напрямках магнітного поля.

6. Для БВНТ декорованих $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ спостерігається виражений гістерезис (окрім орієнтації 60°), величина магнітоопору сягає 200% (при орієнтації 90°), магнітоопір не змінює знак. Така поведінка вказує, на присутність ефекту гігантського магнітоопору. Для БВНТ декорованих $\text{Co}_{93}\text{Fe}_{07}$ та $\text{Ni}_{20}\text{Co}_{80}$ гістерезис або відсутній, або його величина дуже мала, магнітоопір не перевищує 1.2 %, для деяких орієнтацій присутня зміна знаку магнітоопору, магнітні частинки даних БВНТ знаходять в суперпарамагнітному стані, ефект ГМО майже не проявляється, натомість присутній анізотропний магнітоопір.

7. Експериментально вперше виявлено прояв ефектів гігантського магнітоопору та анізотропного магнітоопору в нанографітових структурах, модифікованих магнітними металами. Прояв цих ефектів у модифікованих структурах нанографіту вказує на те, що для цих структур існує взаємодія носіїв заряду в шарах графіту з магнітними моментами атомів модифікуючих металів, як це має місце для модифікованих вуглецевих нанотрубок або нанотрубок з феромагнітним контактом.

РОЗДІЛ 5. МАГНІТООПІР МАСИВУ ОРІЄНТОВАНИХ БАГАТОСТІННИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК, ЗАПОВНЕНИХ ЗАЛІЗОМ

5.1. Магнітоопір вздовж осі багатостінних вуглецевих нанотрубок

На рисунку 5.1 наведені залежності магнітоопору від магнітного поля вздовж осі БВНТ при різних кутах α , масиву орієнтованих БВНТ при кімнатній температурі.

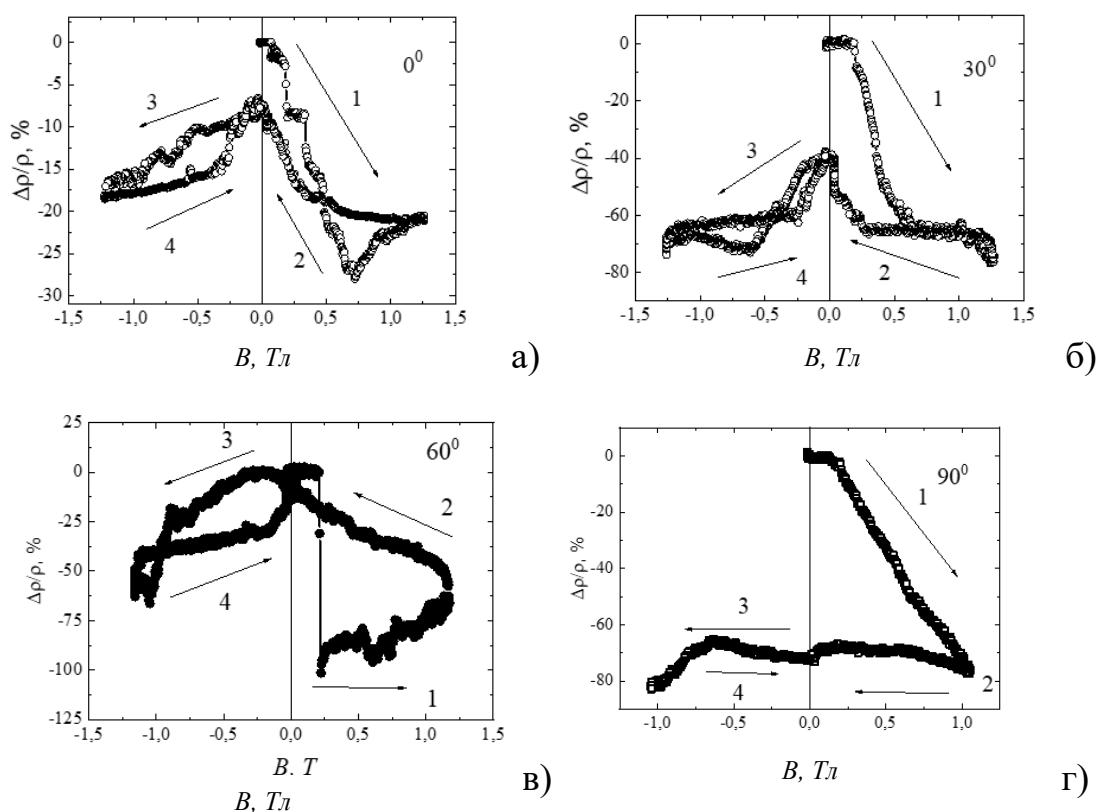


Рис. 5.1. Залежність $\Delta\rho/\rho(B)$ масиву орієнтованих БВНТ, для різних кутів α : а) 0° , б) 30° , в) 60° , г) 90° , при кімнатній температурі, стрілки та цифри вказують порядок та напрям вимірювання.

При куті $\alpha = 0^\circ$, магнітоопір спадає при збільшенні магнітного поля, при чому в інтервалі від 0.2 до 0.3 Тл спостерігається сталість магнітоопору, магнітоопір продовжує спадати, до значення магнітного поля близько 0.75 Тл, після цього

магнітоопір починає зростати до значення близько -20%. При зменшенні магнітного поля спостерігається поступове зменшення магнітоопору, причому при 0.3 Тл спадання магнітоопору збільшується і зберігається до нуля. Після зміни напрямку магнітного поля спостерігається спад магнітного поля до -0.3 Тл, симетричний у додатній гілці магнітоопору.

При куті $\alpha = 30^\circ$ спостерігається дещо схожа залежність, як при куті $\alpha = 0^\circ$, магнітоопір спадає до -65% до магнітного поля 0.5 Тл, при подальшому збільшенні магнітного поля магнітоопір змінюється мало. При зміні напрямку магнітного поля магнітоопір спадає до 0.6 Тл, а після цього змінює знак та зростає на приблизно на 2-3%.

При куті $\alpha = 60^\circ$ можна бачити суттєву зміну магнітоопору, при магнітному полі 0.25 Тл, на понад 100%. При подальшому збільшенні та зменшенні магнітного поля магнітоопір монотонно зростає. Після зміни напрямку магнітного поля, відбувається спад магнітоопору до ~65%, а після зменшення магнітного поля магнітоопір поступово збільшується до висхідного значення.

У випадку на рисунку 5.1(г), магнітоопір спочатку мало змінюється, але після досягнення 0.25 Тл відбувається монотонне зменшення магнітоопору до максимального поля в 1 Тл. Після зменшення магнітного поля та зміни напрямку магнітного поля в залежності $\Delta\rho/\rho(B)$, відсутні яскраво виражені особливості, хоча варто відмітити, спад магнітоопору, при досягненні 0.75 Тл та відсутність гістерезису у від'ємній вітці магнітоопору.

На рисунках 5.2 наведені залежності $\Delta\rho/\rho(B)$ для масиву орієнтованих БВНТ в напрямку вздовж осі БВНТ для різних орієнтацій зразка відносно напрямку магнітного поля при $T = 77$ К.

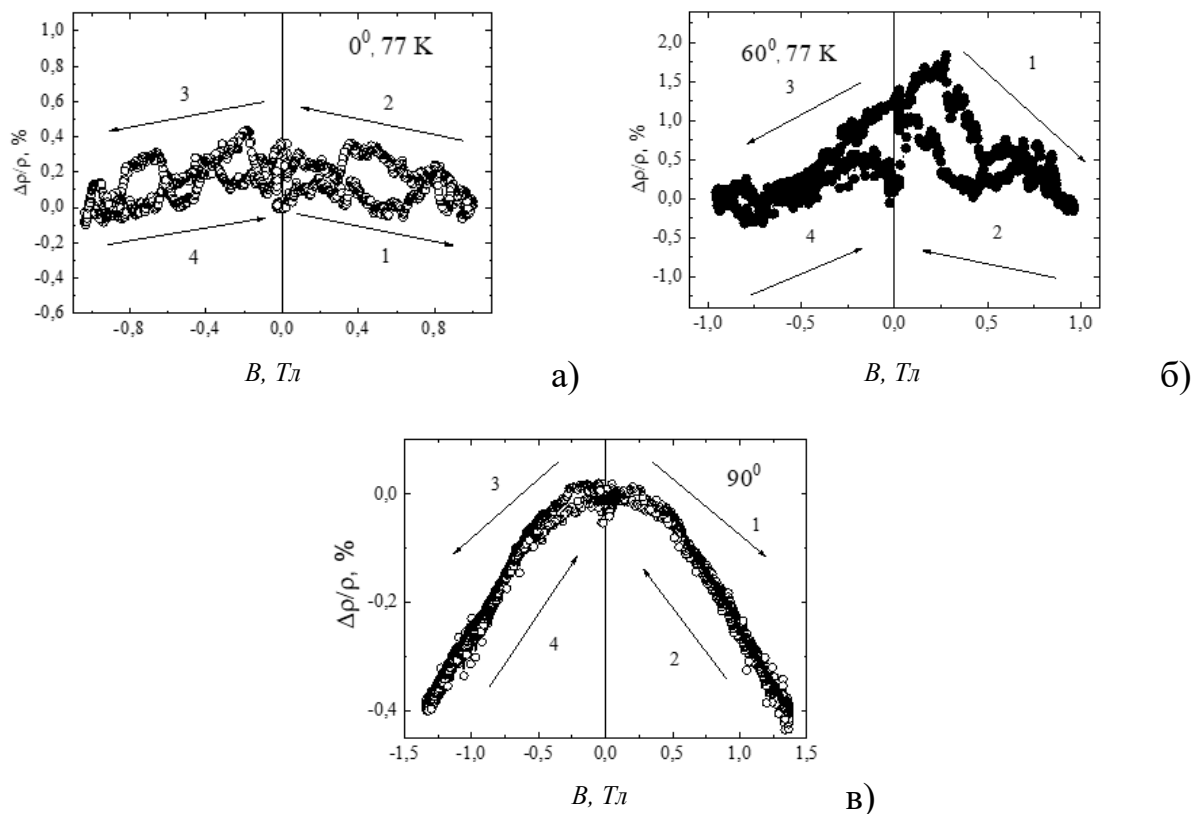


Рис. 5.2. Залежність $\Delta\rho/\rho(B)$ масиву орієнтованих БВНТ, для різних кутів α : а) 0° , б) 60° , в) 90° , при азотній температурі, стрілки та цифри вказують порядок та напрям вимірювання.

Згідно з даними на рисунку 5.2 можна бачити, що при 77 K, відсутні особливості магнітоопору, що спостерігались при кімнатній температурі. При всіх кутах α , для яких проводилося вимірювання при азотній температурі, зміна магнітоопору набагато менше (0.4% та 1.5 %), відсутній гістерезис та насичення, при куті $\alpha = 90^\circ$ присутня симетрія магнітоопору.

5.2. Магнітоопір перпендикулярно осі багатостінних вуглецевих нанотрубок

Рис. 5.3. Залежність $\Delta\rho/\rho(B)$ масиву орієнтованих БВНТ для різних кутів α , при кімнатній температурі.

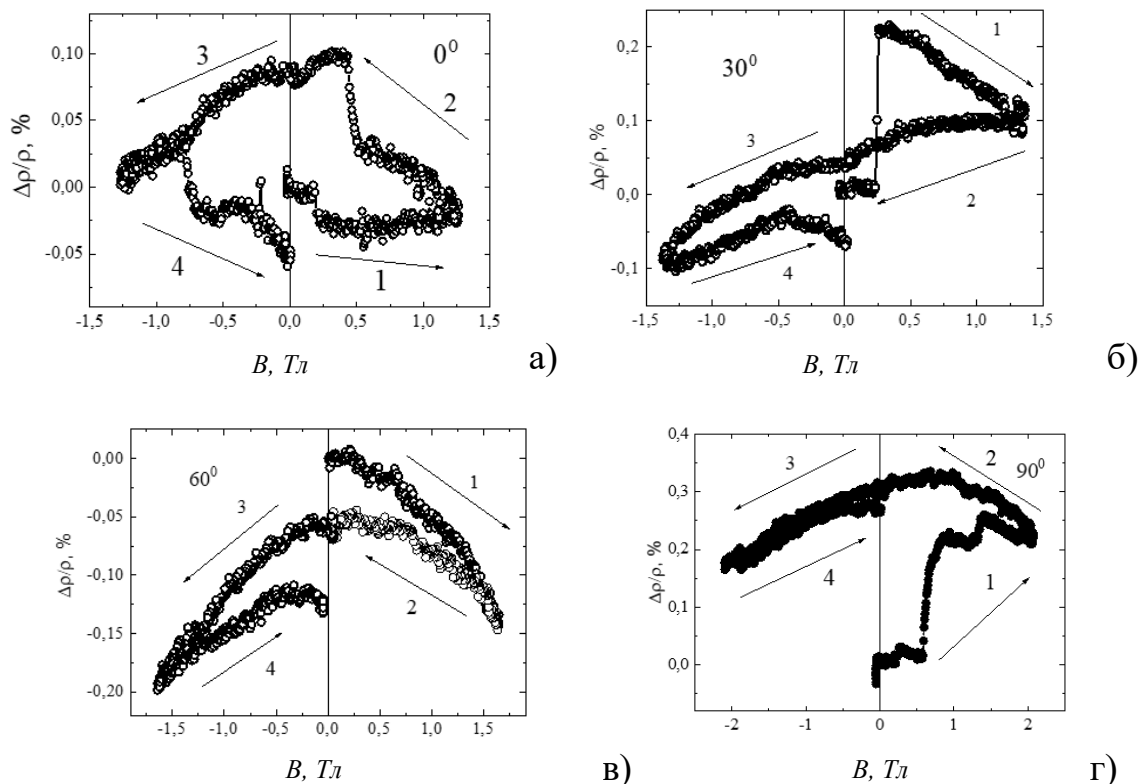


Рис. 5.3. Залежність $\Delta\rho/\rho(B)$ масиву орієнтованих БВНТ, для різних кутів α : а) 0° , б) 30° , в) 60° , г) 90° , при кімнатній температурі, стрілки та цифри вказують порядок та напрям вимірювання.

Як видно з рисунків, основною відмінністю залежностей $\Delta\rho/\rho(B)$ перпендикулярно осі масиву орієнтованих БВНТ від залежностей $\Delta\rho/\rho(B)$ паралельно осі масиву орієнтованих БВНТ є величина магнітоопору, величина магнітоопору паралельної орієнтації вимірювань, більша мінімум у 66. Хоча, в залежностях присутній гістерезис, він не є замкненим (найбільше значення складає $\sim 0.25\%$). У жодному з кутів α , не досягається насичення.

Зважаючи на особливості, що проявляються у залежностях $\Delta\rho/\rho(B)$ масиву орієнтованих БВНТ, у даному зразку проявляється ефект спин-поляризованого транспорту, а саме ГМО. У розділі 2 було праведно структурно-морфологічний аналіз масиву орієнтованих БВНТ за результатами якого було визначено, містять у внутрішній порожнині частинки α -Fe, γ -Fe, Fe_3C , FeO, розміром від 5 до 20 нм. Також

за даними було визначено розмір кристалтів, що складає 40 нм. Як вже загадувалось раніше однією з умов виникнення ефекту ГМО є довжина вільного пробігу електронів. Зважаючи на те, що відстань між частинками модифікуючої фази менша ніж розмір кристаліту, можна вважати, що дана умова виконується.

Також, варто розглянути стан в якому перебувають частинки заліза. У роботі [116] критичний розмір для заліза оцінено у 14 нм. Отже, розміри частинок досліджуваних зразків близькі до критичних значень для переходу від феромагнітного до суперпарамагнітного станів.

На рисунку 5.4 наведено залежність намагнічування від магнітного поля та на рисунку 5.5 криві залежності намагнічування від температури для масиву орієнтованих БВНТ в паралельній і повздовжній геометрії вимірювання.

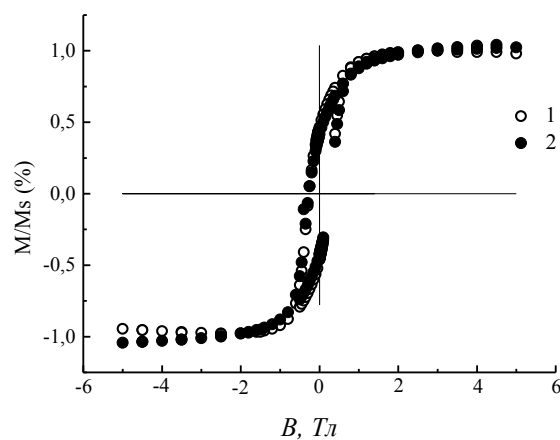


Рис. 5.4. Залежність відносного намагнічування M/M_s від прикладеного магнітного поля при кімнатній температурі в перпендикулярній (1) та в паралельній (2) геометрії вимірювання для масиву орієнтованих БВНТ.

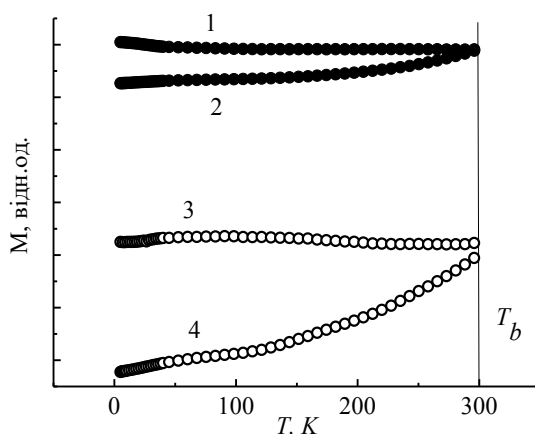


Рис. 5.5. Температурні залежності намагнічування $M(T)$ для масиву орієнтованих БВНТ: паралельна (1,2) та перпендикулярна геометрія (3,4), охолодження в режимі FC (1, 3) та ZFC (2, 4).

Як можна бачити, на рис. 5.4 криві петель гістерезису досить подібні для обох варіацій вимірювань. Проте у випадку (1) відбувається насичення при магнітному полі більше 2 Тл, а у випадку (2) насичення не спостерігається, при цьому коерцитивна сила $H_c \sim 0,3$ Тл.

Як можна бачити, на рис. 5.5 криві намагнічування для обох режимів та орієнтацій доволі схожі. Також оцінивши розходження кривих (1),(2) та (3),(4) не можна однозначно стверджувати, що більшість частинок перебуває в суперпарамагнітному стані, оскільки температура, блокування близька до кімнатної.

Розглянемо залежності магнітоопору більш детально. Аналіз результатів магнітоопору для масиву орієнтованих БВНТ, виміряних вздовж осі БВНТ при кімнатній температурі, показує два різних типи залежностей $\Delta\rho/\rho(B)$. У випадку поздовжнього магнітоопору, коли кут $\alpha = 30^\circ$, спостерігається насичення магнітоопору. І навпаки, для поперечного магнітоопору при куті $\alpha = 60^\circ$ між напрямками струму та магнітного поля насичення не відбувається; натомість магнітоопір продовжує зростати.

На рисунку 5.6 наведені типові залежності магнітоопору від прикладеного магнітного поля і схематично показані відповідні зміни в орієнтації магнітних моментів магнітної фази.

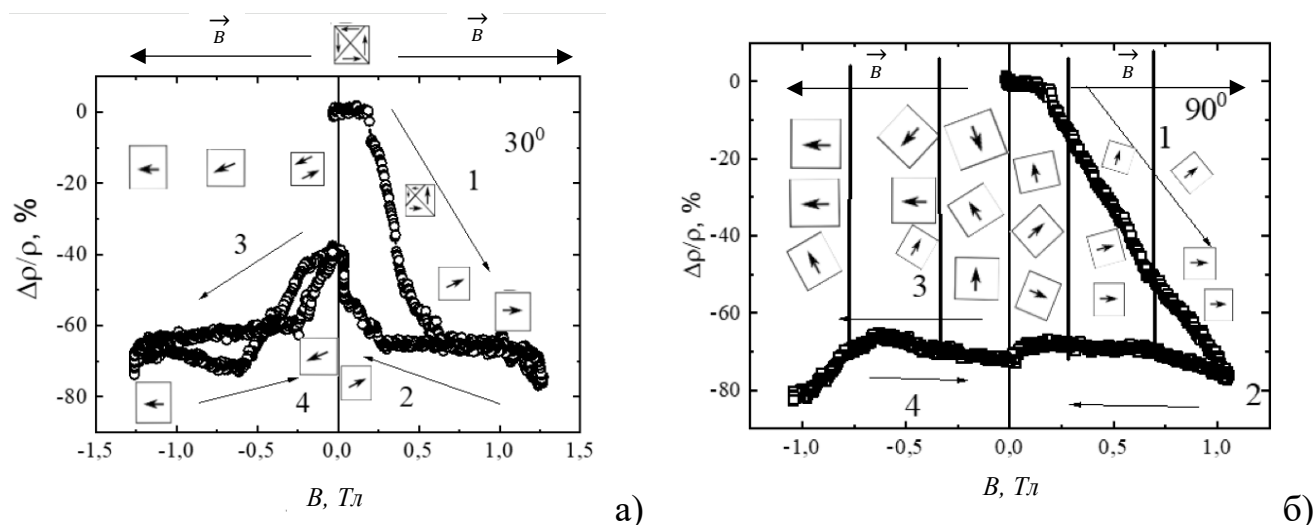


Рис. 5.6. Залежності $\Delta\rho/\rho(B)$ вздовж осі БВНТ для кутів $\alpha = 30^\circ$ (а) та $\alpha = 90^\circ$ (б) .

Як показано, на малюнку 5.6(а) в інтервалі від 0 Тл до 0.25 Тл, відбувається процес переходу частинок заліза від багато доменної структури в однодоменні. При подальшому збільшенні магнітного поля, магнітні моменти орієнтуються по осі легкого намагнічування, що супроводжується різким спадом магнітоопору. Подальше збільшенні магнітоопору призводить до насичення магнітоопору. Після зменшення магнітного поля, зберігаючи однодоменну структура магнітні частинки зберігають залишкову намагніченість, що добре видно в залежності, після зменшення магнітного поля від 0.25 Тл до 0 Тл. Тобто в даному випадку можна вважати, що частинки магнітної фази знаходять у стані феромагнетика однодоменної структури.

У випадку поперечного магнітоопору зі збільшенням прикладеного магнітного поля абсолютне значення магнітоопору також зростає. Однак, на відміну від поздовжньої орієнтації та кута 30° градусів, не спостерігається насичення магнітоопору в усьому діапазоні магнітних полів. Коли прикладене магнітне поле зменшується і його напрямок змінюється, швидкість зміни магнітоопору значно

зменшується, але насичення залишається відсутнім. Відсутність насичення магнітоопору разом із лінійною залежністю між магнітоопором і магнітним полем вказує на суперпарамагнітний стан у магнітній фазі.

Враховуючи експериментальні дані структурно морфологічного аналізу та залежностей магнітоопору від магнітного поля, криві намагнічування та петлі гістерезису, можна дійти висновку, що масив БВНТ містить частинки заліза, що перебувають в феромагнітному, однодоменному та суперпарамагнітному станах при температурі 293 К, які спричиняють прояв ефекту ГМО. При температурі 77 К (нижче температури блокування), ефект ГМО формують частинки в суперпарамагнітній фазі. Також виявлено, що взаємодія носіїв заряду з магнітними частинками також відбувається і перпендикулярно осі масиву БВНТ, проте абсолютні значення ГМО в такому випадку значно менше.

5.3. Висновки до розділу

Магнітоопір уздовж осі БВНТ приблизно в 250 разів перевищує магнітоопір, перпендикулярний до осі БВНТ. Ця значна різниця пояснюється низькою провідністю масиву орієнтованих БВНТ у напрямку, перпендикулярному їх осі. При кімнатній температурі поздовжній ГМО у масиві орієнтованих БВНТ, модифікованих магнітною фазою, є результатом взаємодії між носіями заряду в шарах графіту та магнітними моментами частинок як в однодоменному феромагнітному стані, так і в суперпарамагнітному стані. Коли температура падає нижче температури блокування для суперпарамагнітної фази, основний внесок у ГМО відбувається, через частинки у суперпарамагнітному стані.

ВИСНОВКИ

1. Експериментально досліджено електро- та магнітотранспортні властивості багатостінних вуглецевих нанотрубок різної структурної досконалості в широкому діапазоні температур (4.2-300) К та магнітних полів (до 2 Тл) і показано, що особливості температурної залежності електроопору та магнітоопору зумовлені проявом квантових ефектів слабкої локалізації та взаємодії носіїв заряду, при чому, для багатостінних вуглецевих нанотрубок недосконалої структури основним механізмом магнітоопору при низьких температурах є слабка локалізація носіїв заряду, тоді як для багатостінних вуглецевих нанотрубок досконалої структури основний внесок у магнітоопір пов'язаний із взаємодією носіїв заряду.
2. З використанням отриманих експериментальних даних розраховані значення енергії Фермі та константи взаємодії, які складають для багатостінних вуглецевих нанотрубок недосконалої структури 0.282 еВ та 0.001, а для багатостінних вуглецевих нанотрубок досконалої структури, відповідно, 0.195 еВ та 1.25×10^{-4} , відповідно.
3. Експериментально встановлено, що модифікування вуглецевих нанотрубок магнітними металами не впливає на величину та характер температурної залежності електроопору.
4. Виявлені основні чинники, що зумовлюють зміни магнітотранспортних властивостей вуглецевих нанотрубок при модифікування частинками магнітних металів, зокрема, структура вуглецевих нанотрубок, що модифікуються, структурно-фазовий склад, характер розподілу, розмір та морфологічні особливості частинок модифікуючої магнітної фази, анізотропія структури об'ємних зразків вуглецевих нанотрубок.
5. Встановлені основні закономірності зміни магнітотранспортних властивостей вуглецевих нанотрубок при модифікації їх частинками магнітної фази:
 - для одностінних вуглецевих нанотрубок, в яких вміст магнітного металу не перевищує 0.3 масових відсотків, має місце прояв асиметричного магнітоопору;

- для багатостінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих одночасно декількома феромагнітними домішками з різними коерцитивними силами і різною їх магнітною орієнтацією, ефект гігантського магнітоопору спостерігається при різних взаємних орієнтація магнітного поля та струму через зразок, причому антипаралельна орієнтація магнітних моментів феромагнітних фаз досягається за рахунок їх різної коерцитивної сили;
- для багатостінних вуглецевих нанотрубок, модифікованих одночасно феромагнітними та антиферомагнітними домішками, ефект гігантського магнітоопору може спостерігатися тільки нижче температури Нееля для антиферомагнітної фази, при цьому антипаралельна орієнтації магнітних моментів феромагнітної та антиферомагнітної фаз зумовлена обмінною анізотропією;
- якщо магнітна домішка у внутрішній порожнині багатостінних вуглецевих нанотрубок знаходиться в суперпарамагнітному стані, то для таких вуглецевих нанотрубок основним ефектом, який зумовлює поведінку магнітоопору, є асиметричний та анізотропний магнітоопір.

6. Вперше експериментально виявлений ефект гігантського магнітоопору в шаруватих нанокарбонових структурах (графітові нанопластики) модифікованих одночасно двома магнітними металами. Прояв даного ефекту вказує на те, що для модифікованих магнітними домішками шаруватих нанокарбонових структур має місце взаємодія носіїв заряду в графітових шарах з магнітними моментами атомів модифікуючих металів.

7. Для масиву орієнтованих багатостінних вуглецевих нанотрубок, заповнених у внутрішній порожнині магнітною фазою, вперше виявлений прояв як повздовжнього, так і поперечного ГМО.

8. Показано, що величина повздовжнього ГМО (магнітоопір в напрямку вздовж осі вуглецевих нанотрубок) перевищує поперечний магнітоопір (в напрямку перпендикулярно осі вуглецевих нанотрубок) в ~ 250 разів, що пояснюється низькою

провідністю масиву в напрямку перпендикулярно осі орієнтованих вуглецевих нанотрубок.

9. Повздовжній ГМО в масиві орієнтованих заповнених магнітною фазою багатостінних вуглецевих нанотрубок при кімнатній температурі виникає як результат взаємодії носіїв заряду в графітових шарах з магнітними моментами частинок, які знаходяться як в однодоменному феромагнітному стані, так і суперпарамагнітному стані. При зниженні температури нижче температури блокування для суперпарамагнітної фази основний внесок в формування ГМО дають частинки магнітної фази, які знаходяться в суперпарамагнітному стані.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Thamavaranakup, N., Hoeppe, H. A., Ruiz-Gonzalez, L., Costa, P. M. F. J., Sloan, J., Kirkland, A., & Green, M. L. H. (2004). Single-Walled Carbon Nanotubes Filled with MOH (M: K, Cs) and Then Washed and Refilled with Clusters and Molecules. *ChemInform*, 35(42). <https://doi.org/10.1002/chin.200442243>
2. Ajayan, P. M., & Iijima, S. (1993). Capillarity-induced filling of carbon nanotubes. *Nature*, 361(6410), 333–334. <https://doi.org/10.1038/361333a0>
3. Loiseau, A., & Willaime, F. (2001). Growth of Nanotubes: The Combined Tem and Phase-Diagram Approach. In *Carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins, Differing Applications?* (pp. 133–148). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-010-0777-1_9
4. Watts, P. C. P., Hsu, W. K., Kotzeva, V., & Chen, G. Z. (2002). Fe-filled carbon nanotube-polystyrene: RCL composites. *Chemical Physics Letters*, 366(1–2), 42–50. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01533-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01533-6)
5. Kozhuharova, R., Ritschel, M., Elefant, D., Graff, A., Mönch, I., Mühl, T., Schneider, C. M., & Leonhardt, A. (2005). (Fe_xCo_{1-x})-alloy filled vertically aligned carbon nanotubes grown by thermal chemical vapor deposition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 290–291, 250–253. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.194>
6. Elías, A. L., Rodríguez-Manzo, J. A., McCartney, M. R., Golberg, D., Zamudio, A., Baltazar, S. E., López-Urías, F., Muñoz-Sandoval, E., Gu, L., Tang, C. C., Smith, D. J., Bando, Y., Terrones, H., & Terrones, M. (2005). Production and Characterization of Single-Crystal FeCo Nanowires Inside Carbon Nanotubes. *Nano Letters*, 5(3), 467–472. <https://doi.org/10.1021/nl0479583>
7. Demoncey, N., Stéphan, O., Brun, N., Colliex, C., Loiseau, A., & Pascard, H. (1998). Filling carbon nanotubes with metals by the arc-discharge method: the key role of sulfur. *The European Physical Journal B*, 4(2), 147–157. <https://doi.org/10.1007/s100510050363>

8. Loiseau, A., & Willaime, F. (2000). Filled and mixed nanotubes: from TEM studies to the growth mechanism within a phase-diagram approach. *Applied Surface Science*, 164(1–4), 227–240. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00341-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00341-X)
9. Guerret-Piécourt, C., Bouar, Y. le, Lolseau, A., & Pascard, H. (1994). Relation between metal electronic structure and morphology of metal compounds inside carbon nanotubes. *Nature*, 372(6508), 761–765. <https://doi.org/10.1038/372761a0>
10. Zhang, X., Cao, A., Wei, B., Li, Y., Wei, J., Xu, C., & Wu, D. (2002). Rapid growth of well-aligned carbon nanotube arrays. *Chemical Physics Letters*, 362(3–4), 285–290. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01025-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01025-4)
11. Lee, Y. H., Kim, S. G., & Tománek, D. (1997). Catalytic Growth of Single-Wall Carbon Nanotubes: An *Ab Initio* Study. *Physical Review Letters*, 78(12), 2393–2396. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.2393>
12. Deck, C. P., & Vecchio, K. (2005). Growth mechanism of vapor phase CVD-grown multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 43(12), 2608–2617. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.05.012>
13. Kunadian, I., Andrews, R., Qian, D., & Pinar Mengüç, M. (2009). Growth kinetics of MWCNTs synthesized by a continuous-feed CVD method. *Carbon*, 47(2), 384–395. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.10.022>
14. Müller, C., Golberg, D., Leonhardt, A., Hampel, S., & Büchner, B. (2006). Growth studies, TEM and XRD investigations of iron-filled carbon nanotubes. *Physica Status Solidi (a)*, 203(6), 1064–1068. <https://doi.org/10.1002/pssa.200566126>
15. Müller, C., Hampel, S., Elefant, D., Biedermann, K., Leonhardt, A., Ritschel, M., & Büchner, B. (2006). Iron filled carbon nanotubes grown on substrates with thin metal layers and their magnetic properties. *Carbon*, 44(9), 1746–1753. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.12.036>

16. Zhang, G. Y., & Wang, E. G. (2003). Cu-filled carbon nanotubes by simultaneous plasma-assisted copper incorporation. *Applied Physics Letters*, 82(12), 1926–1928. <https://doi.org/10.1063/1.1562341>
17. Satishkumar, B. C., Govindaraj, A., Mofokeng, J., Subbanna, G. N., & Rao, C. N. R. (1996). Novel experiments with carbon nanotubes: opening, filling, closing and functionalizing nanotubes. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 29(21), 4925–4934. <https://doi.org/10.1088/0953-4075/29/21/006>
18. Borowiak-Palen, E., Mendoza, E., Bachmatiuk, A., Rummeli, M. H., Gemming, T., Nogues, J., Skumryev, V., Kalenczuk, R. J., Pichler, T., & Silva, S. R. P. (2006). Iron filled single-wall carbon nanotubes – A novel ferromagnetic medium. *Chemical Physics Letters*, 421(1–3), 129–133. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.01.072>
19. Yin, M., Wang, M., Miao, F., Ji, Y., Tian, Z., Shen, H., & Jia, N. (2012). Water-dispersible multiwalled carbon nanotube/iron oxide hybrids as contrast agents for cellular magnetic resonance imaging. *Carbon*, 50(6), 2162–2170. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.01.026>
20. Sun, Z., Liu, Z., Wang, Y., Han, B., Du, J., & Zhang, J. (2005). Fabrication and characterization of magnetic carbon nanotube composites. *Journal of Materials Chemistry*, 15(42), 4497. <https://doi.org/10.1039/b509968d>
21. Chancolon, J., Archaimbault, F., Pineau, A., & Bonnamy, S. (2006). Filling of Carbon Nanotubes with Selenium by Vapor Phase Process. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6(1), 82–86. <https://doi.org/10.1166/jnn.2006.17908>
22. Mickelson, W., Aloni, S., Han, W.-Q., Cumings, J., & Zettl, A. (2003). Packing C₆₀ in Boron Nitride Nanotubes. *Science*, 300(5618), 467–469. <https://doi.org/10.1126/science.1082346>
23. Sandoval, S., & Tobias, G. (2021). Encapsulation of Fullerenes: A Versatile Approach for the Confinement and Release of Materials Within Open-Ended Multiwalled Carbon

- Nanotubes. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 9. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.644793>
24. Fan, Z., Zhao, Q., Li, T., Yan, J., Ren, Y., Feng, J., & Wei, T. (2012). Easy synthesis of porous graphene nanosheets and their use in supercapacitors. *Carbon*, 50(4), 1699–1703. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.12.016>
 25. Ajayan, P. M., Stephan, O., Redlich, Ph., & Colliex, C. (1995). Carbon nanotubes as removable templates for metal oxide nanocomposites and nanostructures. *Nature*, 375(6532), 564–567. <https://doi.org/10.1038/375564a0>
 26. Baaziz, W., Begin-Colin, S., Pichon, B. P., Florea, I., Ersen, O., Zafeiratos, S., Barbosa, R., Begin, D., & Pham-Huu, C. (2012). High-Density Monodispersed Cobalt Nanoparticles Filled into Multiwalled Carbon Nanotubes. *Chemistry of Materials*, 24(9), 1549–1551. <https://doi.org/10.1021/cm300293b>
 27. Georgakilas, V., Otyepka, M., Bourlinos, A. B., Chandra, V., Kim, N., Kemp, K. C., Hobza, P., Zboril, R., & Kim, K. S. (2012). Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. *Chemical Reviews*, 112(11), 6156–6214. <https://doi.org/10.1021/cr3000412>
 28. Chen, J., Hamon, M. A., Hu, H., Chen, Y., Rao, A. M., Eklund, P. C., & Haddon, R. C. (1998). Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 282(5386), 95–98. <https://doi.org/10.1126/science.282.5386.95>
 29. Azamian, B. R., Coleman, K. S., Davis, J. J., Hanson, N., & Green, M. L. H. (2002). Directly observed covalent coupling of quantum dots to single-wall carbon nanotubes. Electronic supplementary information (ESI) available: TEM image of SWNTs decorated with silver colloids, and energy dispersive X-ray (EDX) spectrum. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b1/b110690b/>. *Chemical Communications*, 4, 366–367. <https://doi.org/10.1039/b110690b>
 30. Bittencourt, C., Felten, A., Espinosa, E. H., Ionescu, R., Llobet, E., Correig, X., & Pireaux, J.-J. (2006). WO₃ films modified with functionalised multi-wall carbon nanotubes:

Morphological, compositional and gas response studies. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 115(1), 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.07.067>

31. Charlier, J.-C., Arnaud, L., Avilov, I. v, Delgado, M., Demoisson, F., Espinosa, E. H., Ewels, C. P., Felten, A., Guillot, J., Ionescu, R., Leghrib, R., Llobet, E., Mansour, A., Migeon, H.-N., Pireaux, J.-J., Reniers, F., Suarez-Martinez, I., Watson, G. E., & Zanolli, Z. (2009). Carbon nanotubes randomly decorated with gold clusters: from nano² hybrid atomic structures to gas sensing prototypes. *Nanotechnology*, 20(37), 375501. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/37/375501>

32. Zanolli, Z., Leghrib, R., Felten, A., Pireaux, J.-J., Llobet, E., & Charlier, J.-C. (2011). Gas Sensing with Au-Decorated Carbon Nanotubes. *ACS Nano*, 5(6), 4592–4599. <https://doi.org/10.1021/nn200294h>

33. Bittencourt, C., Felten, A., Douhard, B., Colomer, J.-F., van Tendeloo, G., Drube, W., Ghijsen, J., & Pireaux, J.-J. (2007). Metallic nanoparticles on plasma treated carbon nanotubes: Nano2hybrids. *Surface Science*, 601(13), 2800–2804. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.12.045>

34. Claessens, N., Demoisson, F., Dufour, T., Mansour, A., Felten, A., Guillot, J., Pireaux, J.-J., & Reniers, F. (2010). Carbon nanotubes decorated with gold, platinum and rhodium clusters by injection of colloidal solutions into the post-discharge of an RF atmospheric plasma. *Nanotechnology*, 21(38), 385603. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/38/385603>

35. Larrude, D. G., Ayala, P., Maia da Costa, M. E. H., & Freire, F. L. (2012). Multiwalled Carbon Nanotubes Decorated with Cobalt Oxide Nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2012(1). <https://doi.org/10.1155/2012/695453>

36. Sahoo, S., Husale, S., Karna, S., Nayak, S. K., & Ajayan, P. M. (2011). Controlled Assembly of Ag Nanoparticles and Carbon Nanotube Hybrid Structures for Biosensing. *Journal of the American Chemical Society*, 133(11), 4005–4009. <https://doi.org/10.1021/ja1093327>

37. Kim, Y. L., Li, B., An, X., Hahm, M. G., Chen, L., Washington, M., Ajayan, P. M., Nayak, S. K., Busnaina, A., Kar, S., & Jung, Y. J. (2009). Highly Aligned Scalable Platinum-Decorated Single-Wall Carbon Nanotube Arrays for Nanoscale Electrical Interconnects. *ACS Nano*, 3(9), 2818–2826. <https://doi.org/10.1021/nn9007753>
38. Soldano, C., Kar, S., Talapatra, S., Nayak, S., & Ajayan, P. M. (2008). Detection of Nanoscale Magnetic Activity Using a Single Carbon Nanotube. *Nano Letters*, 8(12), 4498–4505. <https://doi.org/10.1021/nl802456t>
39. Martin, C. R. (1994). Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach. *Science*, 266(5193), 1961–1966. <https://doi.org/10.1126/science.266.5193.1961>
40. Miller, S. A., Young, V. Y., & Martin, C. R. (2001). Electroosmotic Flow in Template-Prepared Carbon Nanotube Membranes. *Journal of the American Chemical Society*, 123(49), 12335–12342. <https://doi.org/10.1021/ja011926p>
41. Lee, J. S., Min, B., Cho, K., Kim, S., Park, J., Lee, Y. T., Kim, N. S., Lee, M. S., Park, S. O., & Moon, J. T. (2003). Al₂O₃ nanotubes and nanorods fabricated by coating and filling of carbon nanotubes with atomic-layer deposition. *Journal of Crystal Growth*, 254(3–4), 443–448. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01203-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01203-X)
42. Modi, A., Koratkar, N., Lass, E., Wei, B., & Ajayan, P. M. (2003). Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes. *Nature*, 424(6945), 171–174. <https://doi.org/10.1038/nature01777>
43. Cottet, A., Kontos, T., Sahoo, S., Man, H. T., Choi, M.-S., Belzig, W., Bruder, C., Morpurgo, A. F., & Schönenberger, C. (2006). Nanospintronics with carbon nanotubes. *Semiconductor Science and Technology*, 21(11), S78–S95. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/21/11/S11>
44. McIntosh, G. C., Kim, G. T., Park, J. G., Krstic, V., Burghard, M., Jhang, S. H., Lee, S. W., Roth, S., & Park, Y. W. (2002). Orientation dependence of magneto-resistance behaviour in a carbon nanotube rope. *Thin Solid Films*, 417(1–2), 67–71. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(02\)00592-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00592-8)

45. Tyagi, P. K., Misra, A., Singh, M. K., Misra, D. S., Ghatak, J., Satyam, P. v., & le Normand, F. (2005). High-resolution transmission electron microscopy mapping of nickel and cobalt single-crystalline nanorods inside multiwalled carbon nanotubes and chirality calculations. *Applied Physics Letters*, 86(25). <https://doi.org/10.1063/1.1953881>
46. Grobert, N., Hsu, W. K., Zhu, Y. Q., Hare, J. P., Kroto, H. W., Walton, D. R. M., Terrones, M., Terrones, H., Redlich, Ph., Rühle, M., Escudero, R., & Morales, F. (1999). Enhanced magnetic coercivities in Fe nanowires. *Applied Physics Letters*, 75(21), 3363–3365. <https://doi.org/10.1063/1.125352>
47. Ray, S. C., Bhattacharyya, S., Wu, S. L., Ling, D. C., Pong, W. F., Giorcelli, M., Bianco, S., & Tagliaferro, A. (2010). High coercivity magnetic multi-wall carbon nanotubes for low-dimensional high-density magnetic recording media. *Diamond and Related Materials*, 19(5–6), 553–556. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.01.031>
48. Ray, S. C. (2016). Comparison of Electronic Structure and Magnetic Properties of Few Layer Graphene and Multiwall Carbon Nanotubes. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2016/7362131>
49. Demoncy, N., Stéphan, O., Brun, N., Colliex, C., Loiseau, A., & Pascard, H. (1998). Filling carbon nanotubes with metals by the arc-discharge method: the key role of sulfur. *The European Physical Journal B*, 4(2), 147–157. <https://doi.org/10.1007/s100510050363>
50. Borowiak-Palen, E., Ruemmeli, M. H., Gemming, T., Pichler, T., Kalenczuk, R. J., & Silva, S. R. P. (2006). Silver filled single-wall carbon nanotubes—synthesis, structural and electronic properties. *Nanotechnology*, 17(9), 2415–2419. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/9/058>
51. Geng, F., & Cong, H. (2006). Fe-filled carbon nanotube array with high coercivity. *Physica B: Condensed Matter*, 382(1–2), 300–304. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.03.003>

52. Li, Y., Kaneko, T., Ogawa, T., Takahashi, M., & Hatakeyama, R. (2007). Magnetic characterization of Fe-nanoparticles encapsulated single-walled carbonnanotubes. *Chem. Commun.*, 3, 254–256. <https://doi.org/10.1039/B611256K>
53. Zhang, X. X., Wen, G. H., Huang, S., Dai, L., Gao, R., & Wang, Z. L. (2001). Magnetic properties of Fe nanoparticles trapped at the tips of the aligned carbon nanotubes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 231(1), 9–12. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00134-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00134-2)
54. Ray, S. C., Sitha, S., & Papakonstantinou, P. (2017). Change of magnetic behaviour of nitrogenated carbon nanotubes on chlorination/oxidation. *International Journal of Nanotechnology*, 14(1/2/3/4/5/6), 356. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2017.082456>
55. Lipert, K., Kretzschmar, F., Ritschel, M., Leonhardt, A., Klingeler, R., & Büchner, B. (2009). Nonmagnetic carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*, 105(6). <https://doi.org/10.1063/1.3077177>
56. del Bianco, L., Hernando, A., Multigner, M., Prados, C., Sánchez-López, J. C., Fernández, A., Conde, C. F., & Conde, A. (1998). Evidence of spin disorder at the surface–core interface of oxygen passivated Fe nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 84(4), 2189–2192. <https://doi.org/10.1063/1.368282>
57. Zhang, H., Du, N., Wu, P., Chen, B., & Yang, D. (2008). Functionalization of carbon nanotubes with magnetic nanoparticles: general nonaqueous synthesis and magnetic properties. *Nanotechnology*, 19(31), 315604. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/31/315604>
58. Yang, X., Li, Y., Yu, H., Gui, X., Wang, H., Huang, H., & Peng, F. (2016). Enhanced Catalytic Activity of Carbon Nanotubes for the Oxidation of Cyclohexane by Filling with Fe, Ni, and FeNi alloy Nanowires. *Australian Journal of Chemistry*, 69(6), 689. <https://doi.org/10.1071/CH15516>
59. Narayanan, T. N., Reena Mary, A. P., Shaijumon, M. M., Ci, L., Ajayan, P. M., & Anantharaman, M. R. (2009). On the synthesis and magnetic properties of multiwall carbon

- nanotube–superparamagnetic iron oxide nanoparticle nanocomposites. *Nanotechnology*, 20(5), 055607. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/5/055607>
60. Titus, E., Krishna, R., Grcio, J., Singh, M., Luis, A., & G, R. (2011). Carbon Nanotube Based Magnetic Tunnel Junctions (MTJs) for Spintronics Application. In *Electronic Properties of Carbon Nanotubes*. InTech. <https://doi.org/10.5772/16539>
 61. Hu, F. M., Gubernatis, J. E., Lin, H.-Q., Li, Y.-C., & Nieminen, R. M. (2012). Behavior of a magnetic impurity in graphene in the presence of a vacancy. *Physical Review B*, 85(11), 115442. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.115442>
 62. Hu, F. M., Ma, T., Lin, H.-Q., & Gubernatis, J. E. (2011). Magnetic impurities in graphene. *Physical Review B*, 84(7), 075414. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.075414>
 63. Voloshina, E., & Dedkov, Y. (2011). Electronic and Magnetic Properties of the Graphene- Ferromagnet Interfaces: Theory vs. Experiment. In *Physics and Applications of Graphene - Experiments*. InTech. <https://doi.org/10.5772/14922>
 64. Le, H. M., Hirao, H., Kawazoe, Y., & Nguyen-Manh, D. (2014). Nanostructures of C₆₀—Metal—Graphene (Metal = Ti, Cr, Mn, Fe, or Ni): A Spin-Polarized Density Functional Theory Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(36), 21057–21065. <https://doi.org/10.1021/jp5078888>
 65. Raji, A. T., & Lombardi, E. B. (2015). Stability, magnetic and electronic properties of cobalt–vacancy defect pairs in graphene: A first-principles study. *Physica B: Condensed Matter*, 464, 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.02.017>
 66. Li, B., Xu, D., Zhao, J., & Zeng, H. (2015). First Principles Study of Electronic and Magnetic Properties of Co-Doped Armchair Graphene Nanoribbons. *Journal of Nanomaterials*, 2015(1). <https://doi.org/10.1155/2015/538180>
 67. Donati, F., Dubout, Q., Autès, G., Patthey, F., Calleja, F., Gambardella, P., Yazyev, O. v., & Brune, H. (2013). Magnetic Moment and Anisotropy of Individual Co Atoms on Graphene. *Physical Review Letters*, 111(23), 236801. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.236801>

68. Vita, H., Böttcher, St., Leicht, P., Horn, K., Shick, A. B., & Máca, F. (2014). Electronic structure and magnetic properties of cobalt intercalated in graphene on Ir(111). *Physical Review B*, 90(16), 165432. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.165432>
69. Decker, R., Brede, J., Atodiresei, N., Caciuc, V., Blügel, S., & Wiesendanger, R. (2013). Atomic-scale magnetism of cobalt-intercalated graphene. *Physical Review B*, 87(4), 041403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.041403>
70. Rougemaille, N., N'Diaye, A. T., Coraux, J., Vo-Van, C., Fruchart, O., & Schmid, A. K. (2012). Perpendicular magnetic anisotropy of cobalt films intercalated under graphene. *Applied Physics Letters*, 101(14). <https://doi.org/10.1063/1.4749818>
71. Vermisoglou, E. C., Devlin, E., Giannakopoulou, T., Romanos, G., Boukos, N., Psycharis, V., Lei, C., Lekakou, C., Petridis, D., & Trapalis, C. (2014). Reduced graphene oxide/iron carbide nanocomposites for magnetic and supercapacitor applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 590, 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.087>
72. Afshar, M., & Doosti, H. (2015). Magnetic properties of cobalt single layer added on graphene: A density functional theory study. *Modern Physics Letters B*, 29(02), 1450262. <https://doi.org/10.1142/S0217984914502625>
73. Andrew Lin, K.-Y., Hsu, F.-K., & Lee, W.-D. (2015). Magnetic cobalt–graphene nanocomposite derived from self-assembly of MOFs with graphene oxide as an activator for peroxydisulfate. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(18), 9480–9490. <https://doi.org/10.1039/C4TA06516F>
74. Zhang, L., Huang, Y., Zhang, Y., Ma, Y., & Chen, Y. (2013). Sol–Gel Autocombustion Synthesis of Graphene/Cobalt Magnetic Nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13(2), 1129–1131. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.6000>
75. Yang, S., Cui, G., Pang, S., Cao, Q., Kolb, U., Feng, X., Maier, J., & Müllen, K. (2010). Fabrication of Cobalt and Cobalt Oxide/Graphene Composites: Towards High-

Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *ChemSusChem*, 3(2), 236–239. <https://doi.org/10.1002/cssc.200900106>

76. Yao, Y., Xu, C., Qin, J., Wei, F., Rao, M., & Wang, S. (2013). Synthesis of Magnetic Cobalt Nanoparticles Anchored on Graphene Nanosheets and Catalytic Decomposition of Orange II. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(49), 17341–17350. <https://doi.org/10.1021/ie401690h>

77. Umair, A., & Raza, H. (2012). Controlled synthesis of bilayer graphene on nickel. *Nanoscale Research Letters*, 7(1), 437. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-437>

78. Dlubak, B., Martin, M.-B., Weatherup, R. S., Yang, H., Deranlot, C., Blume, R., Schloegl, R., Fert, A., Anane, A., Hofmann, S., Seneor, P., & Robertson, J. (2012). Graphene-Passivated Nickel as an Oxidation-Resistant Electrode for Spintronics. *ACS Nano*, 6(12), 10930–10934. <https://doi.org/10.1021/nn304424x>

79. Sicot, M., Bouvron, S., Zander, O., Rüdiger, U., Dedkov, Yu. S., & Fonin, M. (2010). Nucleation and growth of nickel nanoclusters on graphene Moiré on Rh(111). *Applied Physics Letters*, 96(9). <https://doi.org/10.1063/1.3341176>

80. Mural, P. K. S., Pawar, S. P., Jayanthi, S., Madras, G., Sood, A. K., & Bose, S. (2015). Engineering Nanostructures by Decorating Magnetic Nanoparticles onto Graphene Oxide Sheets to Shield Electromagnetic Radiations. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(30), 16266–16278. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02703>

81. Qu, W., Zhang, L., & Chen, G. (2013). Magnetic loading of graphene–nickel nanoparticle hybrid for electrochemical sensing of carbohydrates. *Biosensors and Bioelectronics*, 42, 430–433. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.11.011>

82. Fang, J., Zha, W., Kang, M., Lu, S., Cui, L., & Li, S. (2013). Microwave absorption response of nickel/graphene nanocomposites prepared by electrodeposition. *Journal of Materials Science*, 48(23), 8060–8067. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7600-6>

83. Matsui, D., Ovsienko, I., Lazarenko, O., Prylutsky, Y., & Matsui, V. (2011). Abnormal Electron Transport in Graphite Intercalation Compounds with Iron. *Molecular*

Crystals and Liquid Crystals, 535(1), 64–73.
<https://doi.org/10.1080/15421406.2011.537941>

84. Len, T. A., Ovsienko, I. v., Matzui, L. Yu., Brusilovetz, O. A., & Kunitskyi, Yu. A. (2016). Electrotransport Properties of Irradiated with Ultraviolet Carbon Nanotubes. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 8(1), 01016-1-01016–4.
[https://doi.org/10.21272/jnep.8\(1\).01016](https://doi.org/10.21272/jnep.8(1).01016)

85. Perets, Y., Matzui, L., Vovchenko, L., Ovsienko, I., Yakovenko, O., Lazarenko, O., Zhuravkov, A., & Brusilovets, O. (2016). Influence of Ultraviolet/Ozonolysis Treatment of Nanocarbon Filler on the Electrical Resistivity of Epoxy Composites. *Nanoscale Research Letters*, 11(1), 370. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1577-4>

86. Marinin, O. D., Ovsienko, I. v., Len, T. A., Matzui, L. Yu., Prylutskyi, Y. I., Naumova, D. D., & Ritter, U. (2019). *The Effect of Ultraviolet Irradiation on the Electro-transport Properties of Carbon Nanotubes* (pp. 145–163). https://doi.org/10.1007/978-3-030-17755-3_10

87. Matzui, L. Yu., Vovchenko, L. L., Syvolozhskyi, O. A., Yakovenko, O. S., Borovoy, M. O., Gomon, O. O., Dyachenko, A. G., Ischenko, O. v., Vakaliuk, A. v., Bodnaruk, A. v., & Kalita, V. M. (2023). Structure and magnetic properties of MWCNTs decorated by NiFe, CoFe, NiCo nanoparticles. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 752(1), 77–94.
<https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2091275>

88. Dyachenko, A. G., Ishchenko, O. V., Matzui, L. Yu., Diyuk, V. E., Vakalyuk, A. V., Yatsymyrskyi, A. V., Syvolozhskyi, O. A., Yakovenko, O. S., & Mischanchuk, O. V. (2020). Graphite Nanoplatelets Modified with Bimetallic Ni–Fe Particles for Catalysis Purposes. *METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHOLOGII*, 42(8), 1055–1063.
<https://doi.org/10.15407/mfint.42.08.1055>

89. Ovsienko, I. v., Matzuy, L., Zakharenko, N. I., Babich, N. G., Len, T. A., Prylutskyi, Y. I., Hui, D., Strzhemechny, Y. M., & Eklund, P. C. (2008). Magnetometric Studies of

- Catalyst Refuses in Nanocarbon Materials. *Nanoscale Research Letters*, 3(2), 60. <https://doi.org/10.1007/s11671-007-9115-z>
90. Babich, M., Matzui, L., Nakonechna, O., Vovchenko, L., & Zakharenko, M. (2001). The Properties of Magnetic Nanoscaled Phases in Composites of Thermoexfoliated Graphite with Ni and Co. *Materials Science Forum*, 373–376, 241–244. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.373-376.241>
91. Perets, Yu. S., Yakovenko, O. S., Lazarenko, O. A., Vovchenko, L. L., & Matzui, L. Yu. (2018). Influence type filler on tunnel conductivity in composites. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 674(1), 76–91. <https://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578514>
92. Piraux, L., Bayot, V., Michenaud, J.-P., & Issi, J.-P. (1988). Weak localization and coulomb interaction in graphite acceptor intercalation compounds. *Physica Scripta*, 37(6), 942–947. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/37/6/021>
93. Ovsienko, I. v., Len, T. A., Matsuy, L. Yu., Prylutsky, Yu. I., Berkutov, I. B., Andrievskii, V. v., Komnik, Yu. F., Mirzoiev, I. G., Grechnev, G. E., Kolesnichenko, Yu. A., Hayn, R., & Scharff, P. (2015). Magnetoresistance and electrical resistivity of N-doped multi-walled carbon nanotubes at low temperatures. *Physica Status Solidi (b)*, 252(6), 1402–1409. <https://doi.org/10.1002/pssb.201451657>
94. Wallace, P. R. (1947). The Band Theory of Graphite. *Physical Review*, 71(9), 622–634. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>
95. Altshuler, E. L., Altshuler, B. L., & Aronov, A. G. (1985). Quasielastic electron-electron scattering and anomalous magnetoresistance. *Solid State Communications*, 54(7), 617–620. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(85\)90090-0](https://doi.org/10.1016/0038-1098(85)90090-0)
96. Altshuler, B. L., Khmel'nitzkii, D., Larkin, A. I., & Lee, P. A. (1980). Magnetoresistance and Hall effect in a disordered two-dimensional electron gas. *Physical Review B*, 22(11), 5142–5153. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.22.5142>

97. Piraux, L., Bayot, V., Michenaud, J.-P., & Issi, J.-P. (1988). Weak localization and coulomb interaction in graphite acceptor intercalation compounds. *Physica Scripta*, 37(6), 942–947. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/37/6/021>
98. Pogorelov, Yu. G., Azevedo, M. M. P. de, & Sousa, J. B. (1998). Microscopic theory of magnetoresistance in granular materials. *Physical Review B*, 58(1), 425–431. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.425>
99. Moon, T. S., & Merrill, R. T. (1985). Nucleation theory and domain states in multidomain magnetic material. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 37(2–3), 214–222. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(85\)90053-6](https://doi.org/10.1016/0031-9201(85)90053-6)
100. Sajitha, E. P., Prasad, V., Subramanyam, S. V., Eto, S., Takai, K., & Enoki, T. (2004). Synthesis and characteristics of iron nanoparticles in a carbon matrix along with the catalytic graphitization of amorphous carbon. *Carbon*, 42(14), 2815–2820. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.06.027>
101. Chen, C., Kitakami, O., Okamoto, S., & Shimada, Y. (1999). Surface anisotropy in giant magnetic coercivity effect of cubic granular FeCo/SiO₂ and NiCo/SiO₂ films: A comparison with Néel's theory. *Journal of Applied Physics*, 86(4), 2161–2165. <https://doi.org/10.1063/1.371024>
102. Cheng, X. M., Urazhdin, S., Tchernyshyov, O., Chien, C. L., Nikitenko, V. I., Shapiro, A. J., & Shull, R. D. (2005). Antisymmetric Magnetoresistance in Magnetic Multilayers with Perpendicular Anisotropy. *Physical Review Letters*, 94(1), 017203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.017203>
103. Ovsienko, I., Matzui, L., Berkutov, I., Mirzoiev, I., Len, T., Prylutsky, Y., Prokopov, O., & Ritter, U. (2018). Magnetoresistance of graphite intercalated with cobalt. *Journal of Materials Science*, 53(1), 716–726. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1511-x>
104. Tkachuk, V. Ya., Ovsienko, I. v., Matzui, L. Yu., Len, T. A., Prylutsky, Yu. I., Brusylovets, O. A., Berkutov, I. B., Mirzoiev, I. G., & Prokopov, O. I. (2016). Asymmetric

- magnetoresistance in the graphite intercalation compounds with cobalt. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 639(1), 137–150. <https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1255069>
105. Segal, A., Shaya, O., Karpovski, M., & Gerber, A. (2009). Asymmetric field dependence of magnetoresistance in magnetic films. *Physical Review B*, 79(14), 144434. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.144434>
106. Céspedes, O., Ferreira, M. S., Sanvito, S., Kociak, M., & Coey, J. M. D. (2004). Contact induced magnetism in carbon nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(10), L155–L161. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/10/L06>
107. Watts, P. C. P., Hsu, W. K., Randall, D. P., Kotzeva, V., & Chen, G. Z. (2002). Fe-Filled Carbon Nanotubes: Nano-electromagnetic Inductors. *Chemistry of Materials*, 14(11), 4505–4508. <https://doi.org/10.1021/cm021288p>
108. Christides, C. (2003). Strong interplay between giant and anisotropic magnetoresistance observed in face-centered-cubic-Co/Au multilayers between 5 and 280 K. *Journal of Applied Physics*, 94(4), 2516–2523. <https://doi.org/10.1063/1.1593804>
109. Shpylka, D. O., Ovsienko, I. V., Len, T. A., Matzui, L. Y., Trukhanov, S. V., Trukhanov, A. V., & Yakovenko, O. S. (2022). The features of the magnetoresistance of carbon nanotubes modified with Fe. *Ceramics International*, 48(14), 19789–19797. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.253>
110. Krompiewski, S., Gutiérrez, R., & Cuniberti, G. (2004). Giant magnetoresistance of multiwall carbon nanotubes: Modeling the tube/ferromagnetic-electrode burying contact. *Physical Review B*, 69(15), 155423. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.155423>
111. Ovsienko, I. V., Tsaregradskaya, T. L., Shpylka, D. O., Matzui, L. Yu., Saenko, G. V., Ritter, U., Len, T. A., & Prylutsky, Yu. I. (2021). Magnetoresistance of Carbon Nanotubes Filled by Iron. *2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, 1–5. <https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568395>

112. Krainov, I. v., Klier, J., Dmitriev, A. P., Klyatskaya, S., Ruben, M., Wernsdorfer, W., & Gornyi, I. v. (2017). Giant Magnetoresistance in Carbon Nanotubes with Single-Molecule Magnets TbPc₂. *ACS Nano*, 11(7), 6868–6880. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b02014>
113. Ovsiienko, I., Len, T., Matzui, L., Tkachuk, V., Berkutov, I., Mirzoiev, I., Prylutsky, Y., Tsierkezos, N., & Ritter, U. (2016). Magnetoresistance of functionalized carbon nanotubes. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, 47(2–3), 254–262. <https://doi.org/10.1002/mawe.201600482>
114. Taniguchi, H., Watanabe, M., Tokuda, M., Suzuki, S., Imada, E., Ibe, T., Arakawa, T., Yoshida, H., Ishizuka, H., Kobayashi, K., & Niimi, Y. (2020). Butterfly-shaped magnetoresistance in triangular-lattice antiferromagnet Ag₂CrO₂. *Scientific Reports*, 10(1), 2525. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-59578-z>
115. Shiratsuchi, Y., Yamamoto, M., & Bader, S. D. (2007). Magnetism and surface structure of atomically controlled ultrathin metal films. *Progress in Surface Science*, 82(2–3), 121–160. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2006.08.001>
116. Ю.О. Тихоненко-Поліщук, О.І. Товстоли́ткін // Журнал нано- та електронної фізики. – 2017. – Т. 9, № 2. – С. 02028-1 – 02028-17
117. Wang, C., Rong, Y., & (Xu Zuyao), T. Y. H. (2006). Key role in giant magnetoresistance of granular films: Single-domain ferromagnetic granules. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 305(2), 310–314. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.01.016>

ДОДАТКИ

Додаток А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus

1. Ovsiienko, I. v., Len, T. A., Matzui, L. Yu., Normand, F. le, Tsaregradskaya, T. L., Saenko, G. v., & **Shpylka, D. O.** (2021). Intercalated multiwall carbon nanotubes with cobalt: structure and properties. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1–12. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1861525>
2. Ovsiienko, I. v., Tsaregradskaya, T. L., **Shpylka, D. O.**, Matzui, L. Y., Saenko, G. v., Ritter, U., Len, T. A., & Prylutsky, Y. I. (2021). Magnetoresistance of Carbon Nanotubes Filled by Iron. *Proceedings of the 2021 IEEE 11th International Conference “Nanomaterials: Applications and Properties”, NAP 2021*, 1–5. <https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568395>
3. **Shpylka, D. O.**, Ovsiienko, I. v., Len, T. A., Matzui, L. Y., Trukhanov, S. v., Trukhanov, A. v., & Yakovenko, O. S. (2022). The features of the magnetoresistance of carbon nanotubes modified with Fe. *Ceramics International*, 48(14), 19789–19797. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.253>
4. **Shpylka, D.**, Ovsiienko, I., Len, T., Syvolozhskyi, O., Matzui, L., Mirzoiev, I., Tsaregradskaya, T., & Saenko, G. (2022). Magnetoresistance of Graphite Nanoplatelets Simultaneously Modified with Nickel and Iron. *2022 IEEE 12th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP)*, TPNS02-1-TPNS02-6. <https://doi.org/10.1109/NAP55339.2022.9934152>
5. **Shpylka, D.**, Ovsiienko, I., Len, T., Matzui, L., Prylutsky, Yu. I., & Tsaregradskaya, T. (2023). Asymmetric Magnetoresistance of Single-Walled Carbon Nanotubes Filled by Nickel. *2023 IEEE 13th International Conference Nanomaterials: Applications &*

Properties

(NAP),

TPNS01-1-TPNS01-6.

<https://doi.org/10.1109/NAP59739.2023.10310929>

6. **Shpylka, D. O.**, Ovsienko, I. v., Len, T. A., Matzui, L. Yu., Prylutsky, Y. I., Mirzoiev, I., & Tsaregradskaya, T. L. (2023). *Transport Properties of Surface-Modified Single-Walled Carbon Nanotubes*. In: Fesenko, O., Yatsenko, L. (eds) Nanostructured Surfaces, Nanocomposites and Nanomaterials, and Their Applications. NANO 2022. Springer Proceedings in Physics, vol 296. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-42704-6_5
7. Zaiats, D., **Shpylka, D.**, Ovsienko, I., & Matzui, L. (2024). Magnetoresistance of nanocarbon structure modified by NiFe. *Bulletin of Taras Shevchenko National University of Kyiv. Series: Physics and Mathematics*, 2, 89–95. <https://doi.org/10.17721/1812-5409.2024/2.14>

Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. I. V. Ovsienko, T. A. Len, L. Yu. Matzui, F. Le Normand, T. L. Tsaregradskaya, G. V. Saenko., **Shpylka, D.O.** Two stage intercalation of multiwall carbon nanotubes with cobalt. International conference “Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials” (ICEPOM – 12). June 1-5, 2020, Kamianets-Podilskyi, Ukraine. Conference abstract, p. 147.
2. Ovsienko, O. Syvolozhskiy, O. Marinin, I. Mirzoiev, I. Berkutov, V. Andrievskii, **D. Shpylka**, L. Matzui. Magnetoresistance of nanographite particles with different structure. X International Conference for Professionals and Young Scientists. -2019. - P. 115.
3. Len T.A., Ovsienko I.V., Marinin O.D., Matzui L.Yu., Prylutsky Yu.I., **Shpylka D.O** The magnetoresistance of single wall carbon nanotubes modified by nickel. The 21-th Young Scientists Conference “Optics and High Technology Material Science (SPO-2020). September 25-26, 2020, Kyiv, Ukraine. Abstract book p.104.
4. **Shpylka D.O**, Ovsienko I.V., Len T.A., Matzui L.Yu., Trukhanov Alex.V. Magnetoresistance of modified by cobalt carbon nanotubes International research and

practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2021) 2021, 25-28 August, Lviv, Ukraine. Abstract book. P. 39. Ovsienko I.V., Len T.A., Matzui L.Yu., Trukhanov Alex.V.

5. I. V. Ovsienko, **D.O. Shpylka**, L. Yu. Matzui, T. A. Len, T. L. Tsaregradskaya, G. V. Saenko, Yu.I. Prylutskyi, Uwe Ritter Magnetoresistance of carbon nanotubes filled by iron. 2021 IEEE 11th International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2021). 11th International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties" (NAP-2021) Odesa, Ukraine, Sept. 5-11, 2021

6. Shpylka D.O., Ovsienko I.V., Len T.A., Matzui L.Yu., Prylutskyi Yu.I. Tsaregradskaya T.L, Mirzoiev I.G., "Transport properties of surface modified single-walled carbon nanotubes", International research and practice conference Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2022) 2022, 25-27 August, Lviv, Ukraine. Abstract book. P. 26

7. Ovsienko I.V., Len T.A., Matzui L.Yu., **Shpylka D.O.**, Naumova D.D. "Transverse resistivity of acceptor graphite intercalation compounds" International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2022) 2022, 25-27 August, Lviv, Ukraine. Abstract book. P. 25

8. **D. Shpylka**, I. Ovsienko, T. Len, O. Syvolozhskyi, L. Matzui, I. Mirzoiev, "Magnetoresistance of nanocarbon structures modified with nickel and iron", International Advanced Study Conference on Condensed Matter and Low Temperature Physics "CM & LTP". Charkiv, Ukraine, June 2022

9. **Shpylka D.O.**, Ovsienko I.V., Len T.A., Matzui L.Yu., Naumova D.D. Effect of phase transitions on the electrical conductivity of graphite intercalation compound with bromine. International research and practice conference Nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2023) 2023, 16-19 August, Bukovel, Ukraine. Abstract book. P.57.

10. **Shpylka, D.**, Ovsienko, I., Len, T., Matzui, L., Prylutskyi, Yu. I., & Tsaregradskaya, T.. Asymmetric Magnetoresistance of Single-Walled Carbon Nanotubes Filled by Nickel.

2023 IEEE 13th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2023)

11. **Shpylka D.O.**, Ovsiienko I.V., Len T.A., Matzui L.Yu., Zaiatc D.O Magnetic and magnetotransport properties of nanocarbon sructures midified by cobalt. International research and practice conference Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2024) 1-24 of August 2024, Uzhhorod, Ukaraine
12. Zaiatc D. , Ovsiienko I. , **Shpylka D.**, Len T. , Matzui L. , Mirzoiev I. , Beliayev Ye.Magnetoresistance of carbon nanotubes modified by NiFe, CoFe and CoNi. International research and practice conference Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2024) 1-24 of August 2024, Uzhhorod, Ukaraine