

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА  
ім. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

**БАЙБАРА Олексій Євгенович**

УДК 621.762:537.621:537.311.33

**МІКРОСТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ФЕРОМАГНІТНИХ  
НАНОКОМПОЗИТІВ Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ТА Co/SiO<sub>2</sub>**

01.04.07 – фізика твердого тіла

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

КИЇВ-2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України

**Науковий керівник:** доктор фізико-математичних наук, професор **Лашкар'ов Георгій Вадимович**, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, завідувач відділу.

**Офіційні опоненти:** доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник **Братусь Віктор Якович**, Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкар'ова НАН України, завідувач лабораторії радіоспектроскопії;

кандидат фізико-математичних наук **Кравець Анатолій Федорович**, Інститут магнетизму НАН України, старший науковий співробітник.

Захист відбудеться “\_\_” квітня 2021 р. о 14.00 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01 Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03680, Київ-142, вул. Кржижановського 3.

Автореферат розісланий “\_\_” березня 2021 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01  
кандидат технічних наук

Коржова Н.П.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** У класі нанокристалічних магнітних матеріалів особливе місце займають феромагнітні наноккомпозити (ФМНК), які складаються з магнітних наночастинок (НЧ), розподілених у діамагнітній матриці. Наукова та практична значимість таких матеріалів зумовлена тим, що їх магнітними властивостями можна керувати через зміну концентрації та розміру магнітних наночастинок.

Останнім часом інтенсивно досліджуються структурні, електричні, термоелектричні та магнітні властивості феромагнітних наноккомпозитів на основі наночастинок феромагнітних металів у полімерних та неорганічних матрицях. Це обумовлено як фундаментальним, так і прикладним інтересом до цих матеріалів. ФМНК мають ряд важливих фізичних властивостей, які дозволяють використовувати їх для запису інформації, як матеріали для спінової електроніки та сенсорів магнітних полів з великою коерцитивною силою та високою температурною стабільністю магніторезистивного ефекту при екстремальних температурах.

Незважаючи на активні дослідження ФМНК, ряд проблем в розумінні їх властивостей залишається відкритим. До них, зокрема, відносяться інтерпретація явища електропереносу в середовищах метал-діелектрик, пояснення термоелектричних властивостей ФМНК, температурна стабільність магнітного стану НЧ, як можливих носіїв інформації та можливість формування НЧ заданої форми. Вирішення цих питань, так чи інакше, пов'язане з наявністю інформації про мікроструктуру та властивості ФМНК. Крім того, наявні результати великою мірою відносились до досить вузької області концентрацій металевої фази.

Виходячи з вищезазначених стверджень, дослідження процесів росту наночастинок Co в магнітному полі та вивчення електричних, термоелектричних, магнітних властивостей ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Co/SiO<sub>2</sub> є актуальною задачею для створення матеріалознавчих засад ФМНК і використання їх в якості сенсорів магнітних полів з високою температурною стабільністю магніторезистивного ефекту при екстремальних температурах.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалася у відділі № 35 Фізики і технології фотоелектронних та магнітоактивних матеріалів в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича за проектом в рамках Національної Академії наук України «Дослідження процесів росту наночастинок Co в магнітному полі та ефекту гігантської магнітотермоерс в феромагнітних наноккомпозитах» (№ держреєстрації 0115U001457), 2015-2019 р.р; бюджетною темою “Магнітоактивні гранульовані плівки на основі феромагнітних металів та оксидів РЗМ, алюмінію і кремнію” (№ держреєстрації 0111U002315), 2016-2018 р.р.

**Мета і завдання досліджень.** Мета роботи – дослідити мікроструктуру, електричні, магнітні та термоелектричні властивості феромагнітних

нанокомпозитів  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  з метою підвищення чутливості цих матеріалів до магнітного поля.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- дослідити вплив технологічних умов отримання ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  в зовнішньому магнітному полі різної орієнтації на їх мікроструктуру і властивості;
- встановити механізм електропереносу в ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ ;
- дослідити магнітні властивості ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ ;
- провести систематичне дослідження термоелектричних властивостей ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  для детального визначення механізму термоерс.

**Об'єкт досліджень.** Процеси та механізми, що визначають електричні, магнітні та термоелектричні властивості в феромагнітних нанокомпозитах  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ .

**Предмет досліджень.** Мікроструктура, електричні, термоелектричні та магнітні властивості феромагнітних нанокомпозитів  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ .

**Методи досліджень** - рентгенівський дифракційний аналіз, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (EDX), скануюча електронна мікроскопія (SEM), просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ), дослідження транспортних коефіцієнтів (електропровідність, магнітоопір, термоерс).

#### **Наукова новизна отриманих результатів.**

1. Встановлено зменшення порогу перколяції до 27 ат.%  $\text{Co}$  для зразків ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , вирощених в магнітному полі, що пов'язано зі зниженням тунельних бар'єрів між наночастинками  $\text{Co}$ .

2. Вперше спостережене гігантське збільшення термоерс в магнітному полі для ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

3. Запропоновано пояснення механізму виникнення спін-залежної гігантської термоерс в ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в магнітному полі за рахунок зменшення розсіювання електронів магнітними центрами локалізації при паралельній орієнтації магнітних моментів електронів та центрів локалізації при включенні магнітного поля в умовах стрибкового типу провідності.

4. Виявлено зменшення термоерс в магнітному полі для ФМНК  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ . Цей ефект пояснено хімічною взаємодією  $\text{Co}$  з  $\text{Si}$  та  $\text{O}_2$ , в результаті чого на поверхні НЧ  $\text{Co}$  в  $\text{SiO}_2$  утворюється суміш фаз  $\text{CoSi}$ ,  $\text{Co}_3\text{Si}$  (феромагнітна) і  $\text{CoO}$  (антиферомагнітна), які можуть створювати значні просторові флуктуації намагніченості, що призводить до збільшення розсіювання.

5. Вперше для ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з вмістом  $\text{Co}$  в інтервалі 12 ÷ 43 ат.%, вирощеного методом двухтігельного електронно-променевого розпилення, виявлений невеликий "магнітний обмінний зсув" (58 E).

6. Виявлено аномальне низькотемпературне загасання суперпарамагнітного та феромагнітного резонансу в ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Характер загасання проаналізовано з урахуванням структури оболонок наночастинок. Показано, що

внутрішні магнітні поля, які порушують умови резонансу в ФМНК, пов'язані з шаром антиферомагнітного CoO на поверхні НЧ Co або з можливістю існування магнітних вакансій кисню (МВК).

**Практичне значення отриманих результатів.** Запропонований метод отримання ФМНК може бути використаний для отримання матеріалів сенсорів магнітних полів з високою температурною стабільністю магніторезистивного ефекту при екстремальних температурах.

**Особистий внесок здобувача.** Всі основні результати експериментальних досліджень електропровідності та термоерс були виконані безпосередньо автором. Постановка задач та обговорення результатів проводились спільно з науковим керівником д.ф.-м.н., професором Лашкар'євим Г.В. Автором проведена робота по автоматизації установок для дослідження електричних, гальваномагнітних та термоелектричних властивостей ФМНК.

Особистий внесок в роботах, що опубліковано в співавторстві: аналіз літературних джерел та оформлення [1-4], підготовка зразків, експериментальні вимірювання електропровідності та термоерс [1, 3, 4].

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати та положення дисертаційної роботи доповідалися та обговорювалися на 45<sup>th</sup>, 46<sup>th</sup>, 47<sup>th</sup> "Jaszowiec" International Schools & Conference on the Physics of Semiconductors (Szczyrk, Poland, 2016, 2017, 2018); V, VI Наукових конференціях «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» (Україна, Київ, 2016, 2019); XVI Міжнародній конференції з фізики і технології тонких плівок і наносистем МКФТТПН-XVI (присвячена пам'яті професора Дмитра Фреїка) (Україна, Київ, 2017); XXII Уральській міжнародній зимовій школі по фізиці напівпровідників (Росія, Єкатеринбург, 2018); VI-й міжнародній Самсоновській конференції "Матеріалознавство тугоплавких з'єднань" (Україна, Київ, 2018), Всеукраїнській конференції з міжнародною участю «ХІМІЯ, ФІЗИКА ТА ТЕХНОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ», присвяченій 90-річчю від дня народження академіка НАН України Олексія Олексійовича Чуйка (Україна, Київ, 2020).

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи відображено в 4 публікаціях у цитованих наукових журналах та 11 тез доповідей у збірниках матеріалів наукових конференцій.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків та списку використаної літератури. Загальний обсяг дисертації становить 113 сторінок, 65 рисунки та 16 таблиць, список використаних джерел на 114 найменувань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**Перший розділ** дисертації присвячений аналізу літературних джерел по феромагнітним нанокompозитам. Основна увага була відведена роботам по ФМНК на основі діелектричних матриць  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{SiO}_2$  з включеннями НЧ феромагнітних металів. Розглянуті фізичні явища, характерні феромагнітним нанокompозитам.

**Другий розділ** дисертації присвячений методу отримання і дослідження структури феромагнітних нанокompозитів на основі діелектричних матриць  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  та феромагнітного металу  $\text{Co}$ .

Показано, що метод електронно-променевого випаровування і конденсації в вакуумі (ЕВ–PVD) добре підходить для отримання феромагнітних нанокompозитів під дією зовнішнього магнітного поля.

Структура зразків  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  була досліджена за допомогою ПЕМ та має вигляд фрагментованих включень металевого  $\text{Co}$  в діелектричній матриці  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На рис. 1 а приведена мікрофотографія композиту  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з вмістом  $\text{Co}$  7,8 ат.% нижче порогу перколяції, з якої видно, що він має двофазну структуру. Світлі ділянки відповідають НЧ  $\text{Co}$ . Різна інтенсивність пов'язана з різними глибинами залягання наночастинок. Параметри електроннограми (рис.1б) вказують на кристалічну структуру наночастинок  $\text{Co}$ .

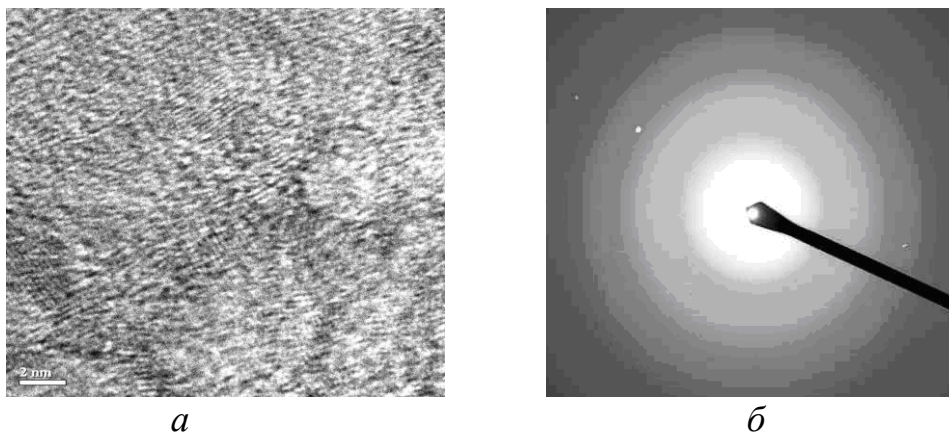
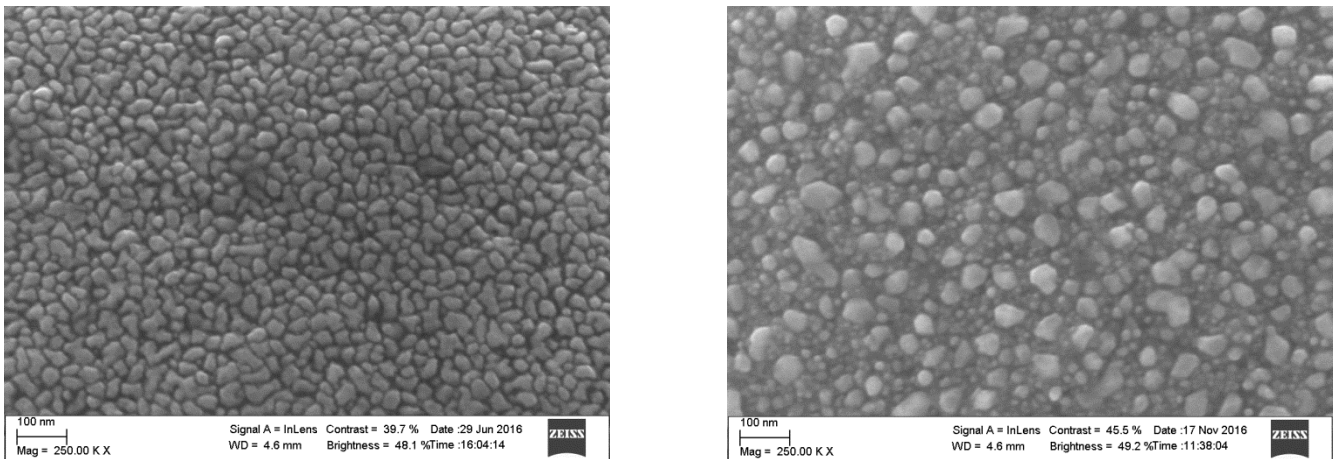


Рисунок 1 - Мікроструктура (а) та електроннограма (б) ФМНК з 7,8 ат.%  $\text{Co}$

За допомогою скануючої електронної мікроскопії отримані зображення поверхні ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ . На рис.2 наведені зображення ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з концентраціями 22 і 50 ат.%  $\text{Co}$ . Світлим областям відповідають наночастинки  $\text{Co}$ . Виявлено, що ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  складаються з щільно упакованих зерен неправильної форми, розміром від кількох нанометрів до 50 нм. Розмір НЧ може досягати 70 нм (рис. 2 б).



а

б

Рисунок 2 - СЕМ зображення поверхні ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з концентрацією 22 ат.% Co (а) та 50 ат.% Co (б)

На рис.3 показано СЕМ зображення ФМНК  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ . На відміну від матриці  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наночастинки Co в матриці  $\text{SiO}_2$  мають менший розподіл за розмірами (приблизно від 7 до 13 нм), що пов'язано з відмінними від матриці  $\text{Al}_2\text{O}_3$  фізико-хімічними властивостями  $\text{SiO}_2$ .

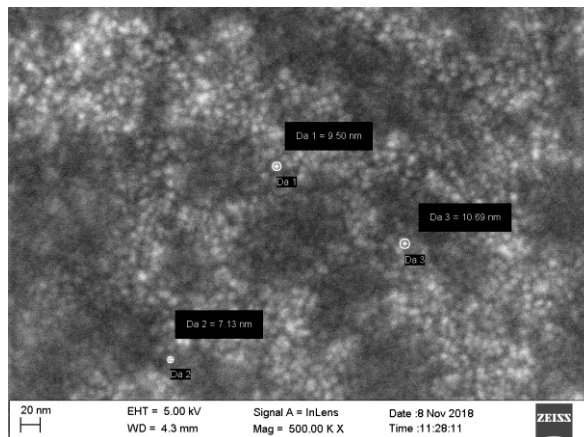


Рисунок 3 - СЕМ зображення поверхні ФМНК  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  з 31,7 ат. % Co

Дослідження хімічного складу ФМНК методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії показало, що його основними компонентами є алюміній, силіцій, кобальт та кисень. Зображення дає підтвердження, що всі очікувані компоненти входять до складу ФМНК. Спостерігається також невеликий вміст вуглецю від масляної системи відкачки.

**Третій розділ** містить інформацію про електричні властивості ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ , вирощених в паралельному та перпендикулярному до площини підкладки технологічному магнітному полі. Показано, що основним механізмом електропереносу в таких структурах є мотівський механізм з перемінною довжиною стрибка.

Для зразків ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , вирощених в магнітному полі, визначено зменшення порогу перколяції (від 43 до 27 ат. %  $\text{Co}$ ), що пов'язано із зниженням тунельного бар'єру між НЧ  $\text{Co}$  (рис. 4).

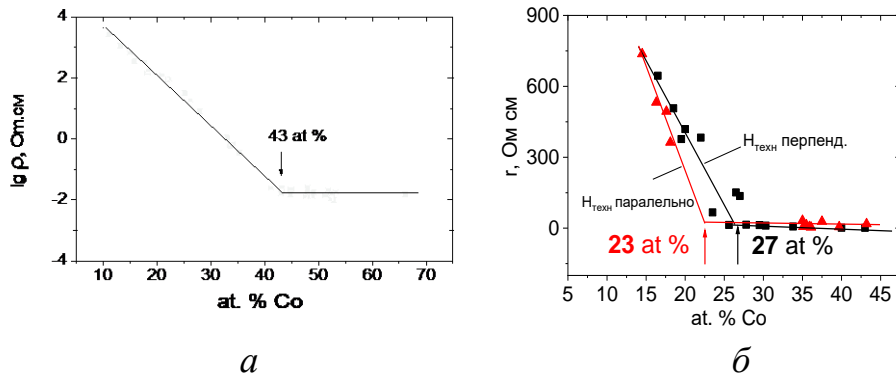


Рисунок 4 - Залежність питомого опору ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  від концентрації кобальту, вирощених в нульовому технологічному магнітному полі (а) та в полі 700 Е (б)

Механізми електропереносу в неупорядкованих матеріалах (до яких відносяться ФМНК) в загальному вигляді підкоряються закону  $\ln(\rho) = (T_0/T)^m$ , де  $T_0$  - константа, яка залежить від матеріалу;  $m$  – показник, який вказує на механізми електропереносу. Для нанокompatитів характерні значення  $m=1/4$ , що вказує на стрибковий механізм провідності (закон Мотта). В цьому випадку щільність квантових станів центрів локалізації електронів на рівні Фермі є постійною величиною або функцією енергії, яка слабо змінюється.

Для визначення механізму переносу електронів в ФМНК температурні залежності питомого опору були побудовані в координатах  $\ln(\rho/\rho_{280}) \propto f(T^{1/4})$ .

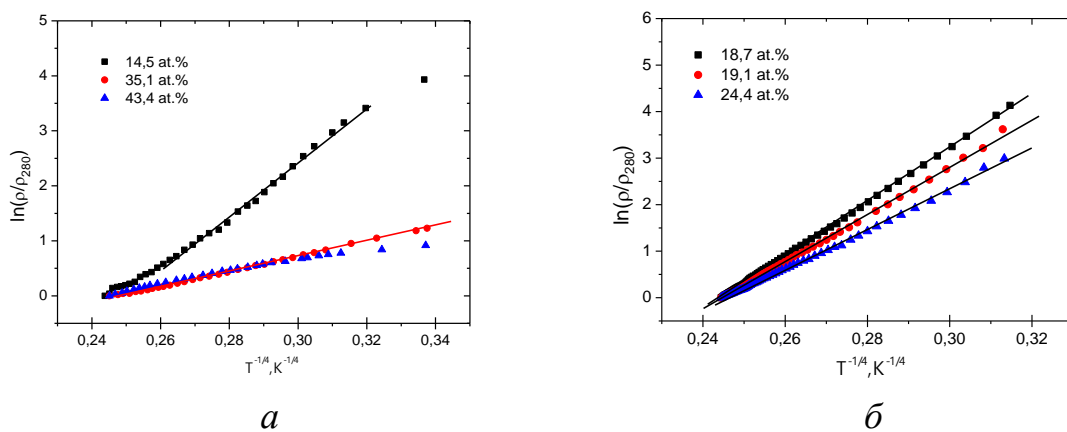


Рисунок 5 - Температурна залежність питомого опору ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , вирощених в паралельному магнітному полі (а) та перпендикулярному магнітному полі (б) з різним вмістом  $\text{Co}$

На рис.5 показано, що температурна залежність питомого опору ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , вирощених в паралельному та перпендикулярному магнітних полях, в



координатах  $\ln(\rho/\rho_{280}) \propto f(T^{-1/4})$  має лінійний характер в області температур 80÷280 К. Виявлено, що електропровідність ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , вирощених в технологічних магнітних полях, підкоряється мотівському механізму провідності (зі змінною довжиною стрибка) також, як і для ФМНК, вирощених у нульовому технологічному магнітному полі. При зміні конфігурації технологічного магнітного поля (паралельне чи перпендикулярне) нами не було помічено зміни в механізмі провідності.

В четвертому розділі показані результати дослідження магнітних властивостей ферромагнітних наноконкомпозитів  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ .

В розділі 4.1 представлені результати вимірювань магнітного моменту ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ . На рис. 6 показані температурні залежності намагніченості  $M_{\text{ZFC}}(T)$  і  $M_{\text{FC}}(T)$ , досліджені в режимах ZFC і FC для зразків ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  з концентрацією Co нижче (28,2 ат.% для матриці  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та 31,7 ат.% для матриці  $\text{SiO}_2$ ) і вище (48,5 ат.% для матриці  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та 65,4 ат.% для матриці  $\text{SiO}_2$ ) порогу перколяції.

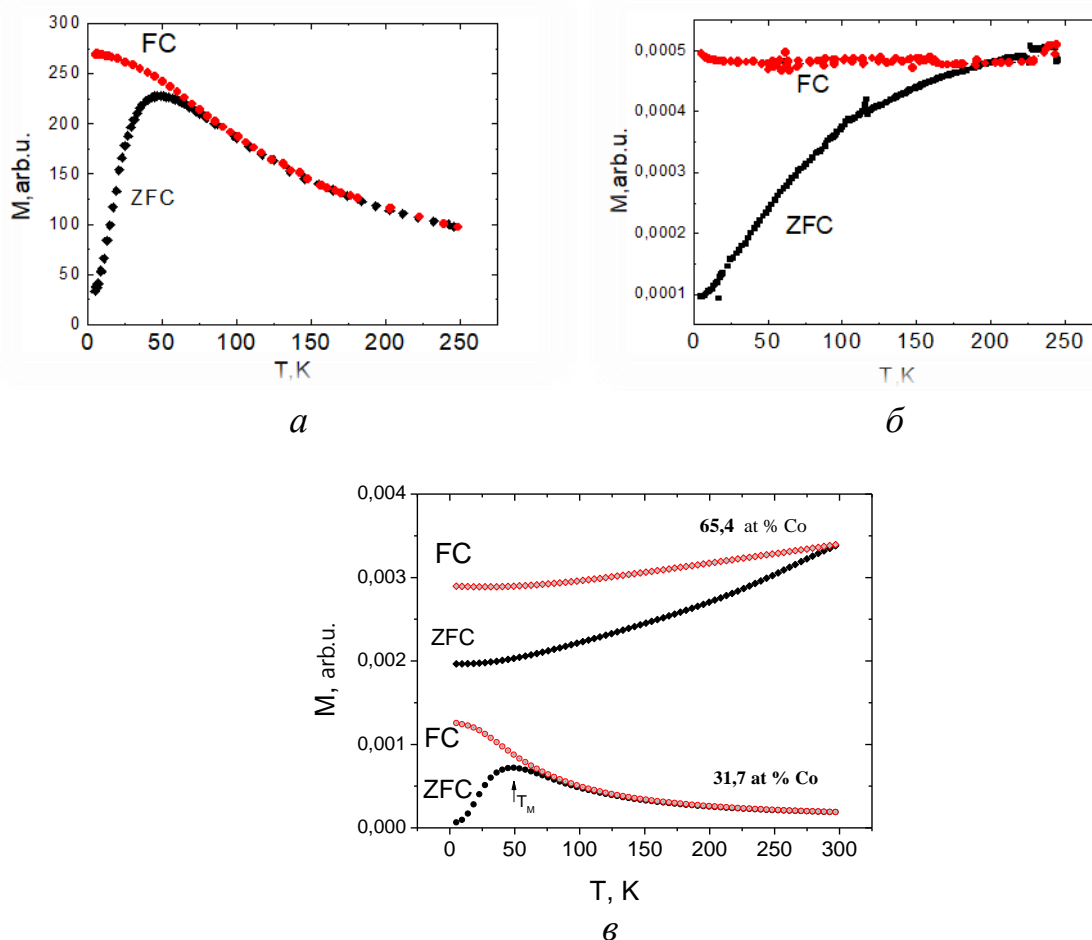


Рисунок 6 - Температурна залежність намагнічення одиниці об'єму ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (а - 28,2 ат.% Co, б – 48,5 ат.% Co) та ФМНК  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  (в) в режимах ZFC і FC

Поява максимуму на кривих  $M_{ZFC}$  (Т) вказує на те, що для більшості наночастинок поблизу  $T_B$  енергія анізотропії  $E_{ani} = K_{eff}V$  стає порівнянною з тепловою енергією  $k_B T$  (де  $V$  – об'єм частинки, а  $K_{eff}$  – ефективна константа анізотропії). Значення  $T_B$  та  $K_{eff}V$  пов'язані співвідношенням:

$$T_B = \frac{k_{eff}V}{k_B \ln(\tau_m / \tau_0)}, \quad (1)$$

де  $\tau_0$  – частота поворотів магнітних моментів наночастинок (типове значення  $\tau_0 = 10^{-9}$  с);  $\tau_m$  – характерний час вимірювання (для звичайної магнітометрії  $\tau_m = 10^2$  с).

Розрахунок ефективної анізотропії  $K_{eff}$  з наведеного вище відношення для зразка ФМНК Co/SiO<sub>2</sub> з концентрацією Co 31,7 ат. % (діаметр наночастинок Co визначений з СЕМ та становить близько 10 нм і  $T_B = 48$  К) дає  $K_{eff} = 3,2 \cdot 10^5$  ерг/см<sup>3</sup> ( $3,2 \cdot 10^4$  Дж/м<sup>3</sup>). Розрахункове значення  $K_{eff}$  на порядок менше, ніж для hcp-Co ( $\sim 4 \cdot 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>), і ближче до значення для магнітом'якого fcc-Co ( $\sim 3,5 \cdot 10^4$  Дж/м<sup>3</sup>).

В феромагнітних наноконкомпозитах не існує єдиної, чітко визначеної величини  $K_{eff}$  для нанометрового розміру частинок кобальту, і спостережувані значення коливаються від  $10^4$  Дж/м<sup>3</sup> до  $10^6$  Дж/м<sup>3</sup>. Це пояснюється тим, що магнітна енергія наночастинок є результатом різних вкладів, а саме: кубічної магнітокристалічної, поверхневої, форми та магнітопружної анізотропії. Так як для більших наночастинок ( $d > 3$  нм) анізотропія форми є визначальною, обґрунтовано припустити, що отримане значення  $K_{eff} = 3,2 \cdot 10^5$  ерг/см<sup>3</sup> може бути більше за рахунок одноосової анізотропії Co наночастинок, спричинених дефектами.

На рис. 7 показані криві намагніченості  $M(H)$ , виміряні при 5 і 300 К. Криві намагніченості, досліджені при 5 К, виявляють гістерезисну поведінку для обох зразків з коерцитивністю  $H_C$  1877 Ое та 1341 Ое для зразків з концентрацією Co 31,7 ат.% і 64,5 ат.%, відповідно (вставки на рисунку 7 а, б). При збільшенні магнітного поля до 9 Т залежності  $M(H)$  демонструють повільне магнітне насичення, подібне для обох зразків.

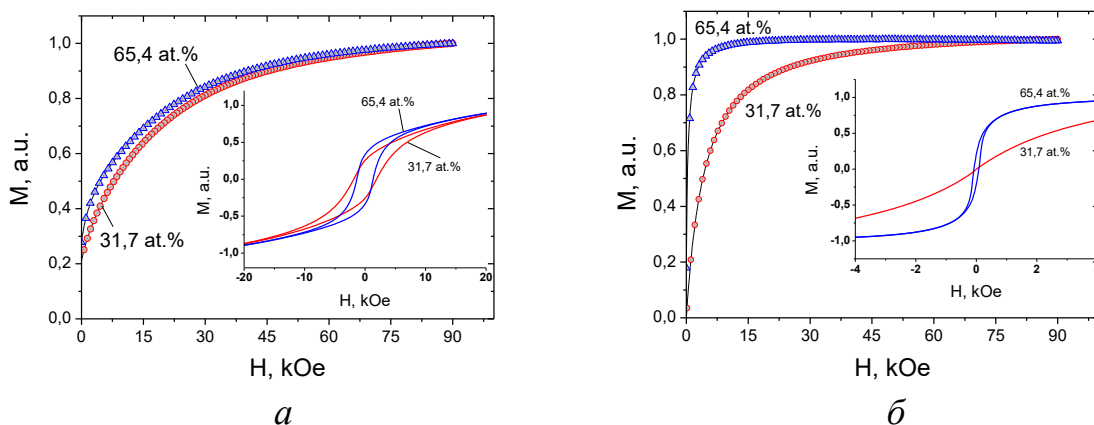


Рисунок 7 - Залежність намагнічення від магнітного поля ФМНК Co/SiO<sub>2</sub> з концентрацією Co 31,7 та 65,4 ат.% при 5 К (а) та 300 К(б)

Магнітна поведінка зразка з концентрацією Co 31,7 ат.% нижче порогу перколяції типова для суперпарамагнітної системи з блокуванням магнітних моментів наночастинок зі зменшенням температури. Це проявляється формою залежностей  $M_{ZFC}(T)$  та  $M_{FC}(T)$  із середньою температурою блокування  $T_B$  частинок, що відповідає температурі максимуму на кривій  $M_{ZFC}(T)$ , а також на кривій  $M(H)$  при кімнатній температурі з Ланжевєнівською формою.

Для зразка з більшою концентрацією (65,4 ат.% Co) суперпарамагнітна поведінка не виявлена до 300 К. Ненульова коерцитивність, що спостерігається при кімнатній температурі (82 Oe) та температурних залежностях кривих ZFC-FC (отримана після охолодження з нерівноважного теплового стану), вказує на те, що цей зразок складається зі значно більших частинок. Крім того, це може також вказувати на наявність значних магнітних взаємодій між частинками.

Значення намагніченості, близької до насичення (далі -  $M_{9T}$ ), визначали при магнітному полі 90 кОе та перераховували на кількість осадженого кобальту (31,7 та 65,4 ат.% Co). Крива намагніченості, виміряна при 5 К для зразка з 31,7 ат.% Co, показує значення  $M_{9T,5K} = 1293$  ему/см<sup>3</sup>, а для зразка з 65,4 ат.% Co -  $M_{9T,5K} = 1456$  ему/см<sup>3</sup>. Однак при 300 К, ми спостерігаємо значні втрати насичення намагніченості. Отримані значення  $M_{9T, 300K}$  складають 558 і 706 ему/см<sup>3</sup>, відповідно. Виявлено, що таке зниження спостережуваної високотемпературної намагніченості біля насичення може виникати з різних причин: (1) дуже широкий розподіл розмірів магнітних НЧ (від одиничних іонів Co до великих наночастинок Co); (2) вміст дефектів у нанокристалах Co; (3) поверхневі ефекти (поверхневе окислення, наявність декількох фаз).

В розділі 4.2 показано явище магнітного обмінного зсуву (MEB - magnetic exchange bias), зсув петлі гістерезису вздовж осі магнітного поля, яке спостерігається у феромагнітно (ФМ) - антиферомагнітних (АФМ) структурах.

Магнітний обмінний зсув спостерігається після охолодження системи у зовнішньому магнітному полі в діапазоні температур від  $T_N < T < T_C$  до  $T < T_N$ . Природа MEB відноситься до взаємодії магнітного обміну між магнітними моментами Co і CoO на їх інтерфейсі.

На рис. 8 показані петлі гістерезису для зразка з 42,87 ат.% Co при різних температурах. Коерцитивне поле зменшується від 629 до 121 Е і 20 Е при підвищенні температури від 5 К до 150 К і 300 К, відповідно. Найбільший зсув петлі гістерезису спостерігався для вимірювань при 5 К (MEB = 58 Е). При  $T = 300$  К петля гістерезису не зникає. Така поведінка пов'язана з переходом із стану спінового скла при температурі нижче температури блокування ( $T_B = 200$  К) до області феромагнітного впорядкування.

Було визначено, що залежність MEB від вмісту Co в ФМНК при  $T = 5$  К зростає. Це пояснено тим, що зі збільшенням концентрації Co у композиті збільшується розмір Co НЧ, а також збільшується і об'єм АФМ шару CoO. Це призводить до збільшення магнітної анізотропії, а отже, до збільшення MEB.

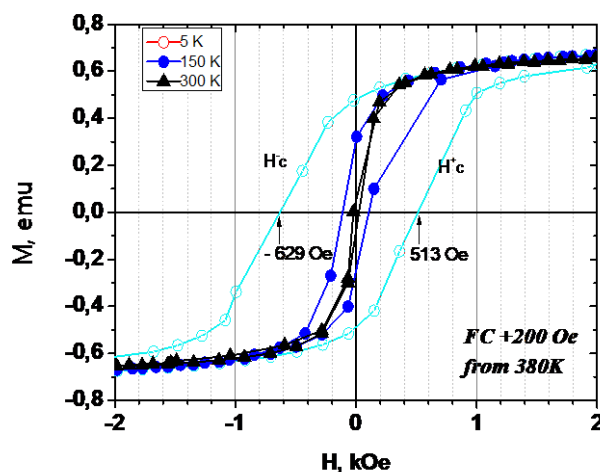


Рисунок 8 - Польові залежності магнітного моменту для ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з 42,87 ат.%  $\text{Co}$  при різних температурах

Дещо низька величина МЕВ (58 Е) в нашому випадку обумовлена невеликою товщиною шару  $\text{CoO}$ . Відповідно до формули:

$$MEB \propto J_{FM-AFM} \propto \sqrt{t_{AFM}}, \quad (2)$$

де  $J_{FM-AFM}$  - обмінна енергія на інтерфейсі ФМ/АФМ;  $t_{AFM}$  - товщина шару АФМ.

Другою причиною низької величини МЕВ є недосконала структура оболонки  $\text{CoO}$ , яке проявляється: 1) через негомогенний характер (нановключення  $\text{CoO}$  в наночастинки  $\text{Co}$ ); 2) через великі напруження, спричинені великою невідповідністю між НЧ  $\text{Co}/\text{CoO}$  та матрицею  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**П'ятий розділ** містить інформацію про термоелектричні властивості ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ . Представлено пояснення механізму термоерс у різних матрицях.

Вперше було спостережене явище гігантського збільшення термоерс в магнітному полі для ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в умовах стрибкового типу провідності електронів по центрах локалізації. На рис. 9 показані температурні залежності термоерс зразків ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з концентрацією  $\text{Co}$  нижче порогу перколяції (рис.9 а, б, в) та вище порогу перколяції (рис.9 г) в області температур (85÷300) К.

Гігантська термоерс пояснена зменшенням розсіювання електронів магнітними центрами, які містять атоми  $\text{Co}$ , завдяки паралельній орієнтації магнітних моментів електронів та магнітних центрів локалізації при включенні магнітного поля.

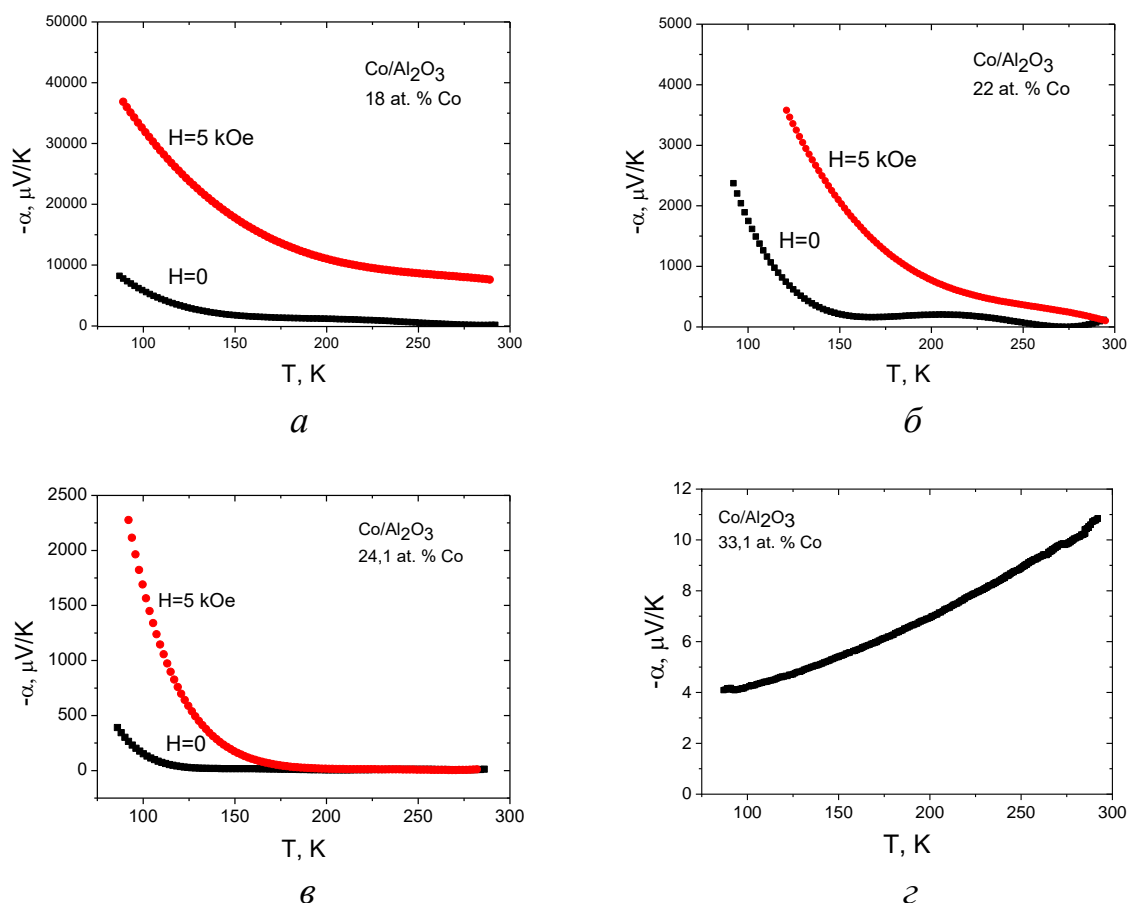


Рисунок 9 - Температурні залежності термоерс ФМНК  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  з вмістом Co 18 ат.% (а), 22 ат.% (б), 24,1 ат.% (в), 33 ат.% (г)

Коли температурний градієнт  $\nabla T$  прикладається до ФМНК, рух електронів стає спрямованим (від гарячого до холодного кінця зразка ФМНК). При включенні магнітного поля відбувається зменшення розсіювання електронів з поворотом спіну на магнітних центрах. Швидкість руху електронів збільшується, оскільки електрони та магнітні центри, які мають паралельний напрямок спінів та магнітних моментів, відштовхуються (див. рис. 10). Такий спін-залежний рух електронів у магнітному полі при температурному градієнті призводить до гігантської магнітотермоерс. Згасання електронного розсіювання при вимірюванні термоерс є аналогом подавлення ефекту Кондо за допомогою магнітного поля. Величина термоерс в магнітному полі зростає зі зменшенням температури внаслідок ослаблення теплової дезорієнтації магнітних моментів для магнітних центрів та електронів.

Температурні залежності термоерс ФМНК  $\text{Co/SiO}_2$  з різним вмістом Co були досліджені в області температур (85÷300) К без магнітного поля і в полі до 5 кЕ. На рис. 11 показані температурні залежності термоерс для ФМНК  $\text{Co/SiO}_2$  при  $H = 0$  і  $H = 5$  кЕ. Для низької концентрації Co (36 та 46 ат.% Co) термоерс зменшується у всьому спостережуваному діапазоні температур, а магнітотермоерс негативна.

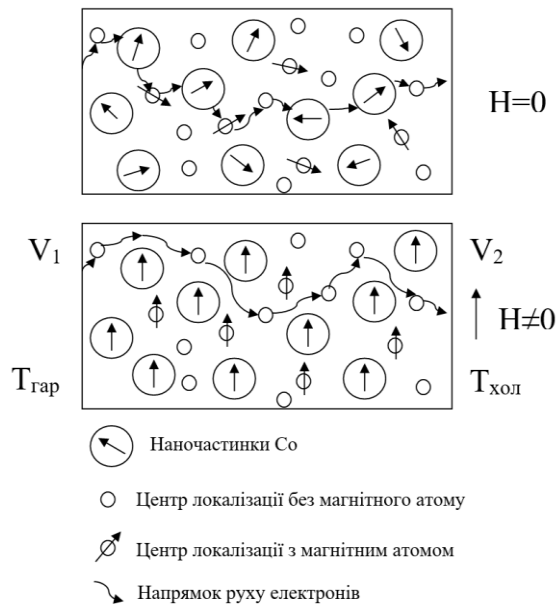


Рисунок 10 - Механізм виникнення гігантської термоерс для ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з вмістом  $\text{Co}$  нижче порогу перколяції за наявності магнітного поля та температурного градієнту ( $V_{\text{хол}} - V_{\text{гар}} \mid H \neq 0 > (V_{\text{хол}} - V_{\text{гар}}) \mid H = 0$ )

Для зразка з високим вмістом  $\text{Co}$  (65 ат.%) термоерс зростає зі збільшенням температури (квазіметалічна поведінка).

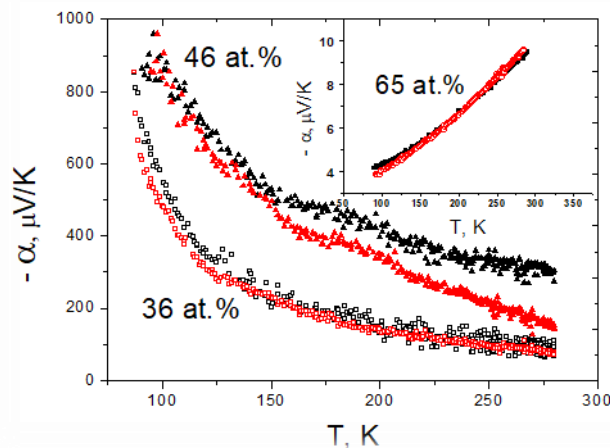


Рисунок 11 - Температурна залежність термоерс зразка ФМНК  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  №703-3 з вмістом  $\text{Co}$  36,2 ат.%

Теоретична залежність термоерс для наноккомпозитів описується як  $\alpha \sim T^{1/2}$ . У нашому випадку відхилення термоерс від кореневого викликане складним характером взаємодії наночастинок  $\text{Co}$  з діелектричною матрицею.

Поведінку магнітотермоерс в  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  пояснено тим, що крім спінозалежної стрибкової провідності внаслідок еластичного тунелювання електронів між НЧ ми також маємо стрибкову провідність через одиничні атоми  $\text{Co}$ , нанорозмірний антиферромагнітний шар  $\text{CoO}$  та ферромагнітні силіциди  $\text{CoSi}$ ,  $\text{Co}_3\text{Si}$ .

Також явище зменшення термоерс в магнітному полі для ФМНК  $\text{Co/SiO}_2$  пов'язане з хімічною взаємодією  $\text{Co}$  з  $\text{Si}$  та  $\text{O}_2$ , в результаті чого на поверхні НЧ  $\text{Co}$  в  $\text{SiO}_2$  утворюється суміш фаз  $\text{CoSi}$ ,  $\text{Co}_3\text{Si}$  (ферромагнітна) і  $\text{CoO}$  (антиферромагнітна) у матриці та на поверхні наночастинок  $\text{Co}$ , які можуть створювати значні просторові флуктуації намагніченості. Коли ці коливання посилюються з вмиканням магнітного поля, це може призвести до збільшення розсіювання електронів і, отже, до негативної магнітотермоерс.

Отримання ФМНК під дією зовнішнього технологічного магнітного поля може надати змогу впливати на форму НЧ у процесі формування та бути корисними для різноманітного використання в електроніці. На рис.12 показані температурні залежності магнітотермоерс для ФМНК  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  з різним вмістом  $\text{Co}$ .

ФМНК  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ , вирощені в технологічному магнітному полі, характеризуються зменшенням магнітотермоерс, на відміну від зразків ФМНК  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ , отриманих в нульовому технологічному магнітному полі. З ростом концентрації  $\text{Co}$  в ФМНК величина магнітотермоерс зростає від 2,5% при 18,9 ат.%  $\text{Co}$  до 5% при 24,4 ат.%  $\text{Co}$ .

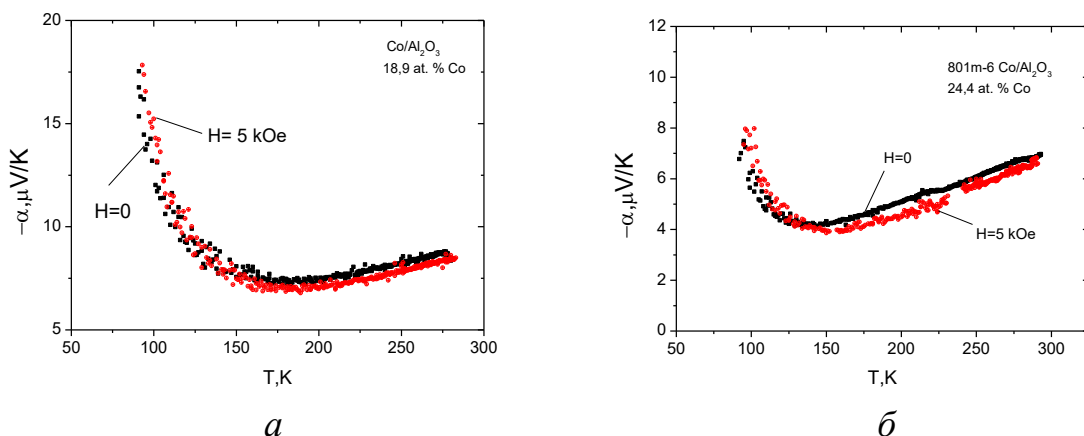


Рисунок 12 - Температурна залежність термоерс ФМНК  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ , вирощеного в магнітному полі перпендикулярному площині зразка з вмістом  $\text{Co}$  18,9 ат.% (а) та 24,4 ат.% (б)

Для отриманих нами експериментальних результатів було запропоновано теоретичний опис пояснення температурних залежностей термоерс при концентраціях нижче порогу перколяції. Найбільш придатним є наступне рівняння, яке базується на стрибковому механізмі провідності з перемінною довжиною стрибка:

$$\alpha \approx -\frac{k}{e} \left( \frac{\pi - 2 \varepsilon^2}{\pi} \frac{1}{kT} + \frac{2\pi}{3} kT \right) \left( \frac{d \ln N(E)}{dE} \right)_{E=\mu}, \quad (3)$$

де  $N(E)$  - електронна щільність станів на рівні Фермі  $E_F$ ,  $\varepsilon$  - енергія активації провідності.



На рис. 13 (суцільні криві) показані розраховані температурні залежності термоерс для ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  при різних енергіях активації. Рівняння (3) дозволяє досить чітко описати експериментальні результати. Однак значення енергії активації  $\epsilon$  та  $\frac{d \ln N(E)}{dE}$  виглядають значно завищеними. Тим не менш, формула дозволяє якісно описати температурну залежність термоерс для ФМНК з різними матрицями.

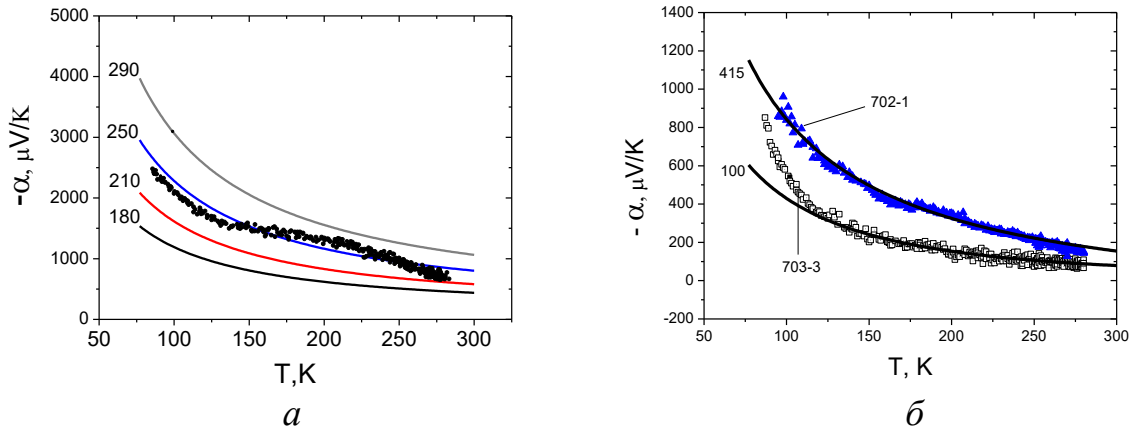


Рисунок 13 - Температурна залежність термоерс для ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з 19,3 ат.% Co (а) та ФМНК  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  з 36,2 та 46,5 ат.% Co (б). Суцільні криві відповідають теоретичним розрахункам зі значеннями  $\epsilon$  в меВ. Точки - експериментальні дані

**В шостому розділі** розглянуто аномальне низькотемпературне загасання суперпарамагнітного (СПР) та феромагнітного (ФМР) резонансу в ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Характер загасання проаналізовано з урахуванням структури оболонок наночастинок.

На рис.14 а, в представлена температурна залежність СПР (серія ліній 1) для зразка ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з 16 ат.% Co та 41 ат.% Co, відповідно. Амплітуда резонансу зі зниженням температури згасає. На рис.14 видно, що для зразка з 16 ат.% Co СПР зникає при  $T < 70$  К (рис.14 б), а для зразка з вмістом 41 ат.% Co загасання амплітуди резонансу відбувається при температурі близько 80 К (рис.14 г). В спектрах магнітного резонансу виявлено присутність сигналу ФМР (див. серію ліній 2 на рис. 14 а, в). ФМР обумовлено присутністю домішки  $\text{Fe}^{+2}$  в підкладці.

Відсутність резонансних максимумів при низьких температурах можна розглядати як значне збільшення ширини піку. Це свідчить про сильне загасання прецесії намагнічування. Умова резонансу в неоднорідних середовищах є наступним:

$$h\nu = \mu g (3,4 \text{ кЭ} + H_{in}) \text{ та } 3,4 \text{ кЭ} + H_{in} = H_r \quad (4)$$

де  $h$  - постійна Планка;  
 $\nu$  - резонансна частота;  
 $\mu$  - магнетон Бора;



$g$  – фактор;

$H_{in}$  - внутрішнє магнітне поле;

$H_r$  - магнітне поле резонансу.

Для об'ємного кобальту при  $g = 2$  магнітне поле резонансу має дорівнювати 3,4кЕ. Але експериментальні значення  $H_r$  більше цієї величини (рис.14 а, в). Отже, існує внутрішнє магнітне поле  $H_{in}$ . Воно порушує резонансну прецесію магнітних моментів. Однією з причин цього є взаємодія феромагнітного ядра НЧ з ансамблем некомпенсованих спінів атомів Со на інтерфейсі Со-СоО- $Al_2O_3$ . Обмінна взаємодія між цими спінами призводить до виникнення внутрішнього магнітного поля  $H_{in}(T)$  не колінеарного в полі спонтанної намагніченості НЧ. Параметри прецесії загального магнітного моменту у ФМНК стають залежними від  $H_{in}(T)$ . Залежність збільшується зі зменшенням температури. Це призводить до порушень умов ФМР, що проявляється в експериментально спостережуваному загасанні  $A(T)$ , зменшуючи  $H_r(T)$ .

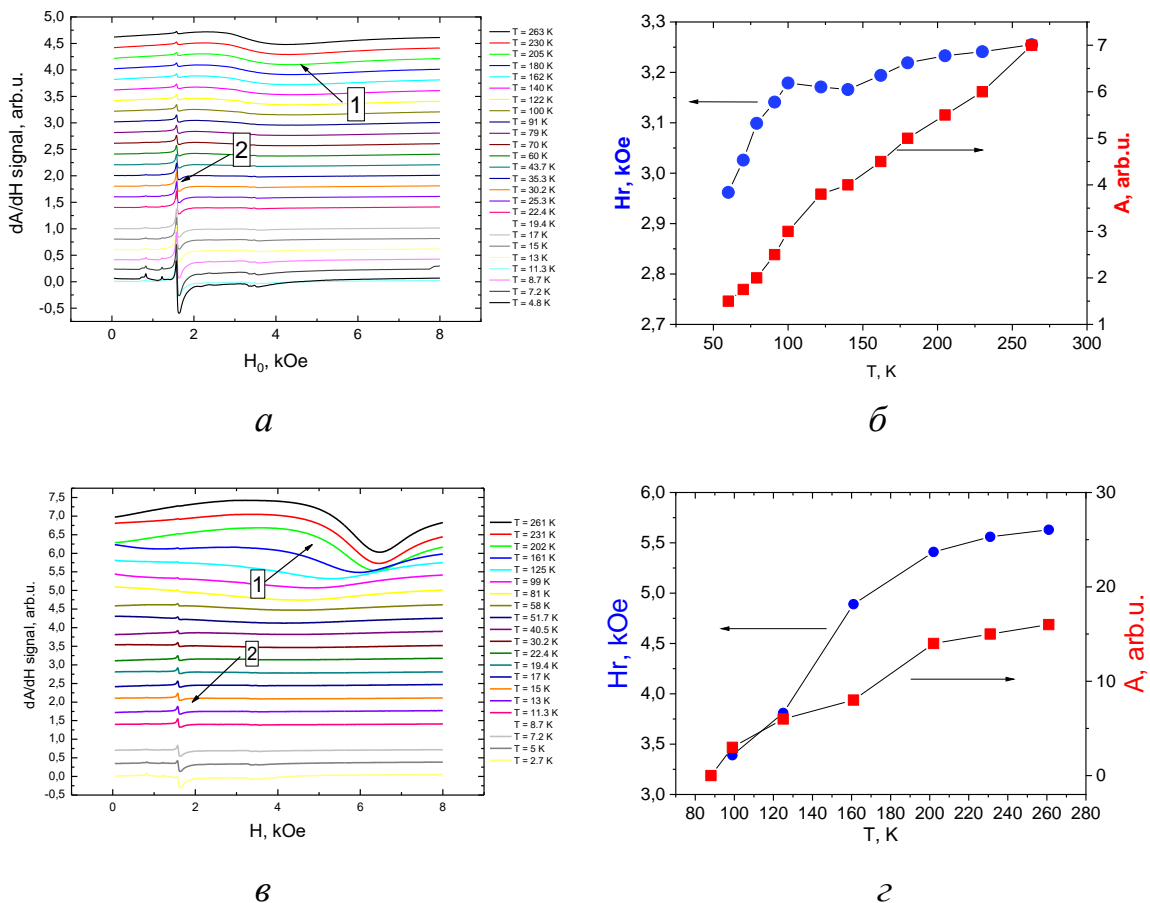


Рисунок 14 - Температурна залежність похідної сигналу магнітного резонансу ФМНК  $Co/Al_2O_3$  з вмістом Со 16 ат.% (а) та 41 ат.% (в) та резонансного магнітного поля СПР  $H_r$  і амплітуди резонансу  $A$  для зразків з 16 ат.% Со (б) та 41 ат.% Со (г). (1 - серія ліній СПР; 2 - серія ліній ФМР  $Fe^{+2}$ ). Зовнішнє магнітне поле  $H_0$  перпендикулярно площині зразка

Внутрішні магнітні поля, які порушують умови резонансу  $H_{in}$  в ФМНК, можуть бути пов'язані з наступним: (1) З шаром антиферомагнітного CoO на поверхні НЧ Co. Наявність CoO оболонки в ФМНК було виявлено магнітним зміщенням петлі гістерезису, а також з температурної залежності термоерс. (2) З можливістю існування магнітних вакансій кисню (МВК). Взаємодія пари однакових дефектів на поверхні металу (двома зарядженими домішками або вакансіями з двома електронами або дірками) виявляє феромагнітну взаємодію спінів з максимальною енергією обміну на певній відстані між дефектами. У матрицях, що містять кисень, інтерфейс НЧ складається з антиферомагнітного CoO і магнітних вакансій кисню.

Докази існування МВК можна отримати, порівнюючи дані ФМР до і після насичення зразків киснем. У нашому випадку це призводить до заповнення вакансій киснем, але водночас до збільшення частки CoO. Насичення киснем можливо під час відпалу в кисневому середовищі (повітрі), а також при тривалому впливі зразків в атмосфері без спеціального захисту їх поверхні (окислення).

### ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Методом осадження з парової фази, одержаної шляхом нагріву електронним променем (ЕВ-РVD), отримано феромагнітні наноккомпозити (ФМНК), які складаються з наночастинок Co, розподілених в діелектричних матрицях  $Al_2O_3$  і  $SiO_2$  в широкому діапазоні концентрацій Co.
2. Визначено, що ФМНК складається із щільно упакованих, неправильної форми НЧ нанометрового діапазону (10-70 нм) та не залежить від магнітного поля. Показано, що з ростом концентрації Co розміри НЧ зростають. ПЕМ дослідження показали, що НЧ Co мають кристалічну структуру та розташовані у аморфній матриці.
3. Визначено температурні залежності питомого опору ФМНК з різними матрицями. В координатах  $\ln(\rho/\rho_{77}) \propto (1/T)^{1/4}$  в діапазоні температур 95 – 290 К для обох матриць питомий опір лінійний і пояснюється стрибковим механізмом перенесення електронів зі змінною довжиною стрибка по локалізованим станам (мотівський механізм). Для зразків ФМНК Co/ $Al_2O_3$ , вирощених в магнітному полі, спостерігалася зменшення порогу перколяції до 27 ат.% Co (без дії магнітного поля при вирощуванні – 43 ат.%), що пов'язано зі зниженням тунельних бар'єрів між наночастинками Co.
4. Досліджено магнітні властивості ФМНК в області температур 5 ÷ 300 К та в магнітних полях до 90 кЕ. Визначені температури переходу в стан спінового скла ( $T_{sg}$ ). Для матриці  $SiO_2$  вона зрушена в бік високих температур. На відміну від Co/ $Al_2O_3$  феромагнітний наноккомпозит Co/ $SiO_2$  продемонстрував значно меншу коерцитивну силу, що також є результатом впливу силіцидних фаз кобальту і антиферомагнітного CoO. Для ФМНК Co/ $Al_2O_3$  виявлено, що температура переходу у стан спінового скла нижча

для плівок, вирощених в зовнішньому магнітному полі. Це пов'язано з виникненням порядку в розташуванні довгих вісей легкого намагнічування НЧ Со і зі збільшенням внутрішнього магнітного поля ФМНК в площині легкого намагнічування зразка.

5. Запропоновано пояснення механізму гігантського збільшення термоерс в магнітному полі для ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в умовах стрибкового типу провідності електронів по немагнітним центрам локалізації. Воно полягає у зменшенні розсіювання електронів магнітними центрами, які містять атоми Со або їх кластери, завдяки паралельному напрямку магнітних моментів електронів та центрів локалізації при включеному магнітному полі.
6. У випадку матриці  $\text{SiO}_2$ , виявлено зменшення термоерс при включенні магнітного поля. Це пояснено хімічною взаємодією Со з Si та  $\text{O}_2$ , в результаті чого на поверхні НЧ Со в  $\text{SiO}_2$  утворюється суміш фаз  $\text{CoSi}$ ,  $\text{Co}_3\text{Si}$  (ферромагнітна) і  $\text{CoO}$  (антиферромагнітна) у матриці та на поверхні наночастинок Со, які можуть створювати значні просторові флуктуації намагніченості. Якщо ці коливання посилюються з вмиканням магнітного поля, це може призвести до збільшення розсіювання електронів і, отже, до негативної магнітотермоерс.
7. Вперше для ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з вмістом Со в інтервалі  $12 \div 43$  ат.%, вирощеного методом двухтігельного електронно-променевого розпилення, виявлений невеликий "магнітний обмінний зсув" (58 Е), пов'язаний з магнітною взаємодією ферромагнітного ядра НЧ Со з його оболонкою у вигляді антиферромагнітного шару  $\text{CoO}$ .
8. Встановлено явище зникнення ферромагнітного резонансу для ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з вмістом Со 43,2 ат.% при  $T < 120$  К, яке було проаналізовано з урахуванням складної структури оболонки НЧ. Після окислення в цьому зразку став спостерігатися ФМР в широкому діапазоні температур  $3 \div 300$  К. Це явище можливо в разі заповнення магнітних вакансій кисню, одного з причинних факторів, що впливають на ферромагнітний резонанс. Загасання в СПР і ФМР в ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  пов'язано з конфліктом між ферромагнітними наночастинами Со і магнітним станом в оболонках НЧ.
9. Ферромагнітні нанокompозити  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  можуть бути використані в якості сенсорів магнітних полів з високою температурною стабільністю магніторезистивного ефекту при низьких температурах (до 77 К)

### Список опублікованих робіт за темою дисертації

1. Lashkarev G.V. Giant Thermoelectric Power in Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ferromagnetic Nanocomposites Below Percolation Threshold / G.V. Lashkarev, M.V. Radchenko, M.E. Bugaiova, **A.E. Baibara**, V. Knoff, T. Story, Y.A. Stelmakh, L.A. Krushinskaya, M. Foltyn, A.I. Dmitriev // Phys. Stat. Sol. (b). – 2017. – 254. – P.1700153.
2. Radchenko M.V. The phenomenon of magnetic exchange bias in ferromagnetic nanocomposites grown by electron beam evaporation / M.V. Radchenko, G.V. Lashkarev, M.E. Bugaiova, **O.E. Baibara**, Y. Stelmakh, L. Krushinskaya, Y. Dumond // Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics. – 2018. – 21 (2). – P. 125-129.
3. Lashkarev G. V. Nontrivial phenomena in magnetic nanocomposites Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co/SiO<sub>2</sub> / G.V. Lashkarev, M. V. Radchenko, **A. E. Baibara**, M. E. Bugaiova, L.I. Petrosian, Y. Dumond, T. Story, W. Knoff, N. Nedelko, A. Ślawska-Waniewska, M. Foltyn, Y. A. Stelmakh, and L. A. Krushinskaya // Low Temp. Phys. – 2019. – 45. – P. 228-231.
4. Radchenko M.V. Electronic transport and magnetic properties of Co/SiO<sub>2</sub> magnetic nanocomposites / M.V. Radchenko, G.V. Lashkarev, **A.E. Baibara**, M.E. Bugaiova, Y.A. Stelmakh, L.A. Krushinskaya, M. Foltyn, W. Knoff, T. Story, N. Nedelko, A. Slawska-Waniewska // Phys. Stat. Sol. (b). – 2019. – 256. – P.1900145.
5. G. Lashkarev, V. Kladko, M. Radchenko, M. Bugaiova, Y. Stelmakh, L. Krushinskaya, **A. Baibara**, A. Gudymenko, L. Petrosian, T. Osmanov, D. Fedorchenko/Laplace pressure on Co nanoparticles distributed in alumina matrix (Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/ 45<sup>th</sup> "Jaszowiec" International School & Conference on the Physics of Semiconductors, Szczyrk, Poland, June 18th - 24th. – 2016. – P.201
6. G. Lashkarev, M. Radchenko, M. Bugaiova, Y. Stelmakh, L. Krushinskaya, **A. Baibara**, T. Story, W. Knoff, L. Petrosian, T. Osmanov, D. Fedorchenko/Electrical and galvanomagnetic properties of ferromagnetic composites Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in magnetic field//45<sup>th</sup> "Jaszowiec" International School & Conference on the Physics of Semiconductors, Szczyrk, Poland, June 18th - 24th. – 2016. – P.202
7. G.V. Lashkarev, M.V. Radchenko, M.E. Bugaiova, **A.E. Baibara**, W. Knoff, T. Story, L.A. Krushinskaya, Y.A. Stelmakh / Giant thermoelectric power of ferromagnetic nanocomposites Co<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> in magnetic field // V Наукова конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології», Україна, Київ, 1-2 грудня. – 2016. – P. 26.
8. M. Radchenko, **A. Baibara**, M. Bugaiova, G. Lashkarev, Y. Stelmakh, L. Krushinskaya, W. Knoff, T. Story / New features of giant thermoelectric power in magnetic field for Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites below the percolation threshold // 46<sup>th</sup> "Jaszowiec" International School & Conference on the Physics of Semiconductors, Szczyrk, Poland, June 17th - 23th . – 2017. – P.184.

9. G.V. Lashkarev, M.V. Radchenko, M.E. Bugaiova, **A.E. Baibara**, W. Knoff, T. Story, L.A. Krushynskaya, Y.A. Stelmakh / Spin-dependent giant thermoelectric power in magnetic field for Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites // XVI Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем МКФТТПН-XVI (присвячена пам'яті професора Дмитра Фреїка) 15-20 травня. – 2017. – С.122.
10. **Baibara A.E.**, Bugaiova M.E., Lashkarev G.V., Radchenko M.V., Knoff W., Story T., Stelmakh Ya.A., Krushynskaya L.A., Dmitriev A.I. / Giant thermoelectric power in films of mezosopic ferromagnetic nanocomposites Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // XVI Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок і наносистем МКФТТПН-XVI (присвячена пам'яті професора Дмитра Фреїка) 15-20 травня. – 2017. – С. 22-23.
11. Лашкарев Г.В. Гигантская термоэдс и особенности магниторезонансных явлений в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> с распределенными в них наночастицами Co / Лашкарев Г.В., Радченко М.В., Дмитриев А.И., Бугаева М.Е., **Байбара А.Е.**, Стори Т., Кнофф В., Неделько Н., Стельмах Я.А., Крушинская Л.А. // XXII Уральская международная зимняя школа по физике полупроводников, Екатеринбург, 19 - 24 февраля. – 2018. – С.245 - 246.
12. Radchenko M. Electronic transport and magnetic properties of Co/SiO<sub>2</sub> ferromagnetic nanocomposites / M. Radchenko, G. Lashkarev, **A. Baibara**, M. Bugaiova, Y. Stelmakh, L. Krushinskaya, W. Knoff, T. Story, M. Foltyn, N. Nedelko, A. Ślawska-Waniewska // 47<sup>th</sup> "Jaszowiec" International School & Conference on the Physics of Semiconductors, Szczyrk, Poland, June 16th - 22th . – 2018. – P.171.
13. **Байбара А.Е.** Электрические, термоэлектрические и магнитные свойства ферромагнитных нанокомполитов с матрицами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> и распределенными в них наночастицами Co / Байбара А.Е., Лашкарев Г.В., Радченко М.В., Дмитриев А.И., Бугаева М.Е., Петросян Л.И., Стельмах Я.А., Крушинская Л.А. VI-я Международная Самсоновская конференция "Материаловедение тугоплавких соединений", Киев, Украина, 22 - 24 мая. – 2018. – С.161.
14. **Baibara O.E.**, Radchenko M. V., Dmitriev O. I., Bugayova M. E., Ievtushenko A. I., Stelmakh Y. A., Krushinskaya L. A., Story T./ Electronic transport and magnetic properties of ferromagnetic nanocomposites with Co nanoparticles distributed in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> matrices// VI Наукова конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології», Україна, Київ, 4-6 грудня. – 2019. – P. 25.
15. **Baibara A.E.**, Radchenko M.V., Bugaiova M.E., Bataev Y.N., Ievtushenko A.I., Stelmakh Y. A., Krushynskaya L.A., Przybylinska H., Story T., Dmitriev A.I. / Oxygen magnetic properties of the surface for Co nanoparticles // Proceeding of Ukrainian Conference with International Participation "Chemistry, Physics and Technology of Surface" dedicated to the 90<sup>th</sup> birthday of Academician Aleksey Chuiko, Ukraine, Kyiv, 21-22 October. – 2020. - P.26.

## АНОТАЦІЯ

**Байбара О. Є. Мікроструктура та властивості феромагнітних нанокompatитів Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Co/SiO<sub>2</sub>. - Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, 2021.

У дисертації представлено результати досліджень феромагнітних нанокompatитів (ФМНК) на основі Co в матрицях Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та SiO<sub>2</sub> на полікорових підкладках в умовах дії зовнішнього магнітного поля. Виявлено вплив магнітного поля в процесі осадження на мікроструктуру ФМНК, яке зменшує поріг перколяції, температуру переходу в стан спінового скла та залежить від орієнтації цього магнітного поля.

Електронна дифракція міжплощинних відстаней в наночастинках (НЧ) Co ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> свідчить про гексагональну структуру НЧ Co. Лінії рентгенівської дифрактограми уширені внаслідок нанорозмірності наночастинок Co і утворюють розмитий максимум, зрушений в бік більших кутів 2θ, що свідчить про зменшення періодів їх ґраток. Скануюча електронна мікроскопія показала, що ФМНК складається із щільно упакованих, неправильної форми НЧ нанометрового діапазону (10-70 нм) та не залежить від магнітного поля. Визначено, що з ростом концентрації Co розміри НЧ зростають. З досліджень просвічуючої електронної мікроскопії визначено, що НЧ Co мають кристалічну структуру та розташовані у аморфній матриці.

Досліджено температурні залежності питомого опору ФМНК з різними матрицями. Визначено, що в координатах  $\ln(\rho/\rho_{77}) \propto (1/T)^{1/4}$  в діапазоні температур 90- 280 К для обох матриць питомий опір лінійний, що пояснюється стрибковим механізмом перенесення електронів зі змінною довжиною стрибка по локалізованим станам (мотівський механізм).

Вперше виявлено та пояснено механізм виникнення спін-залежної гігантської термоерс в ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в магнітному полі за рахунок зменшення розсіювання електронів магнітними центрами локалізації при паралельній орієнтації магнітних моментів електронів та центрів локалізації при включенні магнітного поля в умовах стрибкового типу провідності. Виявлено зменшення термоерс в магнітному полі для ФМНК Co/SiO<sub>2</sub>. Цей ефект пояснено хімічною взаємодією Co з Si та O<sub>2</sub>, в результаті чого на поверхні НЧ Co в SiO<sub>2</sub> утворюється суміш фаз CoSi, Co<sub>3</sub>Si (феромагнітна) і CoO (антиферомагнітна), які можуть створювати значні просторові флуктуації намагніченості, що призводить до збільшення розсіювання.

Досліджено магнітні властивості ФМНК в області температур 5 ÷ 300 К та в магнітних полях до 90 кЕ. Показано, що технологічні умови вирощування ФМНК (температура підкладки) впливають на їх величину від'ємного тунельного магнітоопору. Максимальне значення магнітоопору становить

3,6 % при  $H=6,8$  кОе в ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з концентрацією 28 ат.% Co. Показано, що на відміну від  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ФМНК  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  продемонстрував значно меншу коерцитивну силу, що є результатом впливу силіцидних фаз кобальту і антиферомагнітного  $\text{CoO}$ .

Визначено, що температура блокування  $T_B$  для матриці  $\text{SiO}_2$  більша, ніж для матриці  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що пов'язано з особливістю структури. Для ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  виявлено, що температура блокування нижча для плівок, вирощених в зовнішньому магнітному полі. Це пов'язано з виникненням порядку в розташуванні довгих вісей легкого намагнічування НЧ Co і зі збільшенням внутрішнього магнітного поля ФМНК в площині легкого намагнічування зразка.

Вперше для ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з вмістом Co в інтервалі  $12 \div 43$  ат.%, вирощеного методом двухтігельного електронно-променевого розпилення, виявлений невеликий "магнітний обмінний зсув" (58 Е), пов'язаний з магнітною взаємодією феромагнітного ядра НЧ Co з його оболонкою у вигляді антиферомагнітного шару  $\text{CoO}$ .

Досліджено зникнення феромагнітного резонансу для ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з вмістом Co 43,2 ат.% при  $T < 120$  К. Цей ефект було проаналізовано з урахуванням складної структури оболонки НЧ. Після окислення в цьому зразку став спостерігатися ФМР в широкому діапазоні температур  $3 \div 300$  К. Це явище можливо в разі заповнення магнітних вакансій кисню, одного з причинних факторів, що впливають на феромагнітний резонанс. Загасання в суперпарамагнітного і феромагнітного резонансів в ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  пов'язано з конфліктом між феромагнітними наночастинками Co і магнітним станом в оболонках НЧ.

ФМНК можуть бути використані як матеріали сенсорів магнітних полів з високою температурною стабільністю магніторезистивного ефекту при екстремальних температурах.

**Ключові слова:** *електронно - промєневе осадження, феромагнітні нанокмпозити, наночастинки Co, термоерс, магнітообмінний зсув, феромагнітний резонанс.*

**ABSTRACT****Baibara O. E. Microstructure and properties of the ferromagnetic nanocomposites Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co/SiO<sub>2</sub>. - Manuscript.**

Thesis for a Ph.D. degree by speciality 01.04.07 – solid state physics. – I. M. Frantsevich Institute for Problems of Material Science of National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to the research of ferromagnetic nanocomposites (FMNC) Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co/SiO<sub>2</sub> on polycor substrates under the conditions of external magnetic field. The influence of the magnetic field during deposition on the microstructure of FMNC is revealed, which reduces the percolation threshold, the transition temperature to the spin glass state and depends on the orientation of this magnetic field.

The phenomenon of spin-dependent giant positive thermopower in the magnetic field for FMNC Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was observed for the first time under the conditions of the hopping type of electron conductivity on localization centers. This effect is explained by the decrease in the scattering of electrons by magnetic centers containing Co atoms due to the parallel orientation of electrons magnetic moments and magnetic centers of localization when the magnetic field is switched on. In the case of the SiO<sub>2</sub> matrix, a negative magnetothermoer is detected, which is explained by the chemical interaction of Co with SiO<sub>2</sub>, resulting in a mixture of CoSi (ferromagnetic) and CoO (antiferromagnetic) phases on the surface of Co nanoparticles, which leads to significant spatial magnetization fluctuations.

The magnetic properties of FMNC in the temperature range 5 ÷ 300 K and in magnetic fields up to 90 kOe have been studied. A magnetic exchange bias was detected in FMNC Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which is explained by the magnetic interaction of the Co nanoparticle nucleus with the antiferromagnetic CoO layer on their surface.

FMNCs can be used as materials for magnetic field sensors with high temperature stability of the magnetoresistive effect at extreme temperatures.

**Keywords:** *electron beam deposition, ferromagnetic nanocomposites, Co nanoparticles, thermopower, magnetic exchange bias, ferromagnetic resonance.*



## АННОТАЦИЯ

**Байбара А. Е. Микроструктура и свойства ферромагнитных нанокompозитов Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co/SiO<sub>2</sub>. - Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела. - Институт проблем материаловедения им. И. М. Францевича НАН Украины, Киев, 2021.

В диссертации представлены результаты исследований ферромагнитных нанокompозитов (ФМНК) на основе Co в матрицах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> на поликорковых подложках в условиях действия внешнего магнитного поля. Выявлено влияние магнитного поля в процессе осаждения на микроструктуру ФМНК, которое уменьшает порог перколяции, температуру перехода в состояние спинового стекла и зависит от ориентации этого магнитного поля.

Впервые обнаружено явление спин-зависимой гигантской положительной термоэдс в магнитном поле для ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в условиях прыжкового типа проводимости электронов по центрам локализации. Этот эффект объяснено уменьшением рассеяния электронов магнитными центрами, которые содержат атомы Co благодаря параллельной ориентации магнитных моментов электронов и магнитных центров локализации при включении магнитного поля. В случае матрицы SiO<sub>2</sub> обнаружена отрицательная магнитотермоэдс, которая объяснена химическим взаимодействием Co и SiO<sub>2</sub> в результате чего образуется смесь фаз CoSi (ферромагнитная) и CoO (антиферромагнитная) на поверхности наночастиц Co и приводит к значительным пространственным колебаниям намагниченности.

Исследовано магнитные свойства ФМНК в области температур 5 ÷ 300 К и в магнитных полях до 90 кЭ. В ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обнаружено магнитообменный сдвиг, который объяснено магнитным взаимодействием ядра наночастицы Co с антиферромагнитным слоем CoO на их поверхности.

ФМНК могут быть использованы как материалы сенсоров магнитных полей с высокой температурной стабильностью магниторезистивного эффекта.

**Ключевые слова:** *электронно - лучевое осаждение, ферромагнитные нанокompозиты, наночастицы Co, термоэдс, магнитообменный сдвиг, ферромагнитный резонанс.*