

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**БАЙБАРА ОЛЕКСІЙ ЄВГЕНОВИЧ**

УДК 621.762:573.621:537.311.33

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**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

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико – математичних наук

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

О.Є. Байбара

Науковий керівник: Лашкар'юв Георгій Вадимович, професор, доктор фізико-математичних наук

Київ - 2021

## АНОТАЦІЯ

**Байбара О. Є. Мікроструктура та властивості феромагнітних нанокompatитів  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ . - 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  $\text{Co}$  в матрицях  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{SiO}_2$  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.

Вперше спостережено явище спін-залежної гігантської позитивної термоерс в магнітному полі для ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в умовах стрибкового типу провідності електронів по центрам локалізації. Цей ефект пояснено зменшенням розсіювання електронів магнітними центрами, які містять атоми  $\text{Co}$  завдяки паралельній орієнтації магнітних моментів електронів та магнітних центрів локалізації при включенні магнітного поля. У випадку матриці  $\text{SiO}_2$  виявлена негативна магнітотермоерс, яка пояснена хімічною взаємодією  $\text{Co}$  з  $\text{SiO}_2$  в результаті чого утворюється суміш фаз  $\text{CoSi}$  (феромагнітна) і  $\text{CoO}$  (антиферомагнітна) на поверхні наночастинок  $\text{Co}$ , що призводить до значних просторових коливань намагніченості.

Досліджено магнітні властивості ФМНК в області температур  $5 \div 300$  К та в магнітних полях до 90 кЕ. В ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  виявлено магнітообмінний зсув, який пояснено магнітною взаємодією ядра наночастинок  $\text{Co}$  з антиферомагнітним шаром  $\text{CoO}$  на їх поверхні.

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

**Ключові слова:** *електронно - променеве осадження, феромагнітні нанокompatити, наночастинок  $\text{Co}$ , 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.

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.*

## Список публікацій за темою дисертації

### Роботи, в яких опубліковані основні наукові результати 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.

### Роботи, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

1. 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

2. 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

3. 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.

4. 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.185.

5. G.V. Lashkarev, M.V. Radchenko, M.E. Bugaiova, **A.E. Baibara**, W. Knoff, T. Story, L.A. Krushinskaya, 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.

6. **Baibara A.E.**, Bugaiova M.E., Lashkarev G.V., Radchenko M.V., Story T., Stelmakh Ya.A., Krushinskaya L.A., Dmitriev A.I. / Giant thermoelectric power in films of mesoscopic 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.

7. 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.62 - 63.

8. 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.

9. **Байбара А.Е.** Электрические, термоэлектрические и магнитные свойства ферромагнитных нанокompозитов 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.162.

10. **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.

11. **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.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	9
ВСТУП.....	10
РОЗДІЛ 1 Огляд літератури.....	14
1.1. Феромагнітні нанокompозити.....	14
1.2. Фізичні явища, властиві феромагнітним нанокompозитам.....	22
1.2.1. Магніторезистивний ефект.....	22
1.2.2. Магнітний обмінний зсув.....	24
1.2.3. Аномальний ефект Холла.....	26
1.2.4. Оптичні та магнітооптичні ефекти.....	28
1.2.5. Особливості феромагнітного резонансу при низьких температурах.....	31
РОЗДІЛ 2 Технологія отримання та дослідження структури ФМНК Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> та Co/SiO <sub>2</sub> .....	33
2.1. Технологія отримання ФМНК Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> та Co/SiO <sub>2</sub> .....	33
2.2. Рентгенодифрактометричні дослідження та фазовий аналіз ФМНК Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> та Co/SiO <sub>2</sub> .....	42
2.3. Дослідження мікроструктури ФМНК Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> та Co/SiO <sub>2</sub> .....	44
2.4. Висновки до розділу 2.....	48
РОЗДІЛ 3 Електричні та магніторезистивні властивості феромагнітних нанокompозитів Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> та Co/SiO <sub>2</sub> .....	50
3.1. Електричні властивості феромагнітних нанокompозитів Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> та Co/SiO <sub>2</sub> .....	50



3.2. Магніторезистивні властивості феромагнітних нанокompatитів Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> та Co/SiO <sub>2</sub> .....	59
3.3. Висновки до розділу 3.....	61
РОЗДІЛ 4 Магнітні властивості ФМНК Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> та Co/SiO <sub>2</sub> .....	62
4.1. Дослідження залежності магнітного моменту ФМНК Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> та Co/SiO <sub>2</sub> від температури і магнітного поля.....	62
4.2. Магнітний обмінний зсув в ФМНК Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	72
4.3. Висновки до розділу 4.....	77
РОЗДІЛ 5 Термоелектричні властивості феромагнітних нанокompatитів Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> та Co/SiO <sub>2</sub> .....	79
Висновки до розділу 5.....	91
РОЗДІЛ 6 Низькотемпературне загасання суперпарамагнітного та феромагнітного резонансу в ФМНК Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	92
Висновки до розділу 6.....	98
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	99
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	102

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ**

*AФМ* – антиферомагнетик

*ГМО* – гігантський магнітоопір

*ІЧ* – інфрачервоний діапазон

*М* – магнітний момент

*МРЕ* – магніторезистивний ефект

*НЧ* – наночастинка

*ПЕМ* – просвічуюча електронна мікроскопія

*СЕМ* – скануюча електронна мікроскопія

*СПР* – суперпарамагнітний резонанс

*ФМНК* – феромагнітний нанокомпозит

*ФМР* – феромагнітний резонанс

*FC* – охолодження зразку в магнітному полі

*H<sub>техн</sub>* – технологічне магнітне поле

*T<sub>C</sub>* – температура Кюрі

*T<sub>B</sub>* – температура блокування

*T<sub>N</sub>* – температура Нееля

*XRD* – рентгенодифракційний аналіз

*ZFC* – охолодження зразку в нульовому магнітному полі

$\alpha$  – термоерс

*k<sub>a</sub>* – константа анізотропії

*M<sub>R</sub>* – магнітоопір

## ВСТУП

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 №: П-5-15 (Н) «Дослідження процесів росту наночастинок Co в магнітному полі та ефекту гігантської магнітотермоерс в феромагнітних нанокompозитах» (№ 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 нанокompозитів  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  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 нанокompозитах  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ .

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

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

1. Встановлено зменшення порогу перколяції до 27 ат.% Co для зразків ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вирощених в магнітному полі, що пов'язано зі зниженням тунельних бар'єрів між наночастинками Co.

2. Вперше спостережене гігантське збільшення термоерс в магнітному полі для ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

3. Запропоновано пояснення механізму 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.

4. 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 (ферромагнітна) і CoO (антиферромагнітна), які можуть створювати значні просторові флуктуації намагніченості, що призводить до збільшення розсіювання.

5. Вперше для ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з вмістом Co в інтервалі 12 ÷ 43 ат.%, вирощеного методом двухтігельного електронно-променевого розпилення, виявлений невеликий "магнітний обмінний зсув" (58 E).

6. Виявлено аномальне низькотемпературне загасання суперпара-магнітного та ферромагнітного резонансу в ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Характер загасання проаналізовано з урахуванням структури оболонок наночастинок. Показано, що внутрішні магнітні поля, які порушують умови резонансу в ФМНК, пов'язані з шаром антиферромагнітного 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'ювим Г.В. Автором проведена робота по автоматизації установок для дослідження електричних, гальваноманітних та термоелектричних властивостей ФМНК.

Особистий внесок в роботах, що опубліковано в співавторстві: аналіз літературних джерел та оформлення [1-4], експериментальні дослідження 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).

**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.

## РОЗДІЛ 1

### Огляд літератури

#### 1.1. Феромагнітні нанокompозити

Феромагнітні нанокompозити складаються з магнітних наночастинок, розподілених у діамагнітній матриці. Інтерес до нанокompозитних систем, що містять НЧ, дуже високий через їх сучасне та перспективне функціональне застосування. Це пов'язано з великим відношенням поверхні до об'єму та високою загальною площею міжфазної поверхні НЧ [1].

Феромагнітні НЧ є одними з найпопулярніших функціональних нанонаповнювачів [2,3]. На магнітні властивості ФМНК, що утворюються, впливає ступінь дисперсії/агрегації НЧ, сила взаємодії між частинками та вплив поверхні на магнетизм [4,5]. Деякі аспекти досі незрозумілі, наприклад, ступінь впливу межі розділу між феромагнітними НЧ та матрицею на їх властивості [6,7].

Феромагнітні нанокompозити вперше були досліджені в 70-х роках ХХ століття. Одною з знакових робіт в області дослідження ФМНК була робота В. Abeles і ін. [8], в якій феромагнітні нанокompозити у вигляді тонкої плівки були отримані на основі металів (Ni, Pt, Au) і діелектриків ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Об'ємна частка металу змінювалася від  $x = 1$  до  $x = 0,05$ . Авторами запропонована класифікація плівок по об'ємній частці металевих гранул, яка визначає фізичні властивості плівок:

1. Діелектричний режим: коли концентрація металічної фази дуже мала і структура ФМНК складається з невеликих ізольованих НЧ, розподілених в діелектричній матриці. Властивості нанокompозиту у цьому випадку характеризуються властивостями матриці.

2. Режим перколяції. У цьому режимі концентрація металічної фази стає достатньою для формування окремих провідних кластерів, які з подальшим збільшенням концентрації утворюють провідний ланцюг. Електропровідність в

цьому режимі обумовлена провідність по металевій структурі і тунелюванням електронів між ізольованими металевими НЧ.

3. Металевий режим: коли концентрація металічної фази дуже велика, НЧ стикаються один до одної і утворюють металевий провідний ланцюг з діелектричними включеннями. В металевому режимі зберігаються явища, залежні від перенесення електронів. Однак властивості, що залежать від електронного вільного пробігу, сильно змінюються через сильне розсіювання електронів на діелектричних включеннях і границях зерен.

Одночасно з [8] J. I. Gittleman та ін. [9] вперше досліджували електричні і магнітні властивості ФМНК Ni/SiO<sub>2</sub>. Автори показали, що плівки мають значення магнітоопору близько 1% при кімнатній температурі і величиною магнітного поля 270 Ое, а найкращими показниками володіють плівки з об'ємною часткою SiO<sub>2</sub> близько 50%. В роботі [10] вперше зафіксовано явище суперпарамагнетизму в ФМНК Ni/SiO<sub>2</sub> та Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Підвищення інтересу до ФМНК почалося з відкриттям явища гігантського магнітоопору А. Фертом и П. Грюнбергом в 1988 році в багат шарових структурах (001)Fe/(001)Cr, які складаються з феромагнітних і немагнітних шарів. Крім того, було виявлено, що композити з феромагнітними НЧ характеризуються наявністю тунельного магнітоопору та гігантського ефекту Холла [11,12]. Подальші дослідження ФМНК були сконцентровані в основному на покращенні гігантського магнітоопору.

Останнім часом, з появою нових магнітних матеріалів, а також методів їх виготовлення, були отримані і досліджені ФМНК різних складів. В якості матриць найчастіше використовують Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13-15], SiO<sub>2</sub> [16-20], TiO<sub>2</sub> [21, 22], ZrO<sub>2</sub> [23-25], ZnO [26, 27] і In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [28, 29]. Як матеріал для феромагнітних НЧ використовується залізо, кобальт, нікель, їх тверді розчини, наприклад FeCo [17, 27], FeNi [20], а також потрібні з'єднання, такі як FeCoV [18, 19], FeCoZr [30] та ін.

В таблиці 1.1 проведено порівняння магніторезистивних характеристик ФМНК на основі різних діелектричних матриць Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>.



Найважливіший критерій для вибору компонентів нанокompозитів — їх взаємна нерозчинність один в одному. Якщо цей критерій не виконується, можливість отримання НЧ одного матеріалу в матриці іншого компонента мало ймовірна. Наступний дуже важливий параметр, який потрібно враховувати при утворенні НЧ одного складу в матриці іншого матеріалу — поверхнева енергія.

Найкращі результати в сенсі формування наноструктурних композитів можна одержати тоді, коли поверхнева енергія однієї речовини значно перевищує поверхневу енергію іншої. Так, наприклад, легко формуються НЧ металевих елементів або їх сплавів в діелектричній матриці — тому що поверхнева енергія переважної більшості металів досить висока.

Таблиця 1.1 – Магніторезистивні параметри ФМНК

ФМНК	Технологія отримання	Розмір НЧ, нм	Магніто-опір, %	H, кОе	T, К	Літературне джерело
$Fe_x(SiO_2)_{1-x}$	іонно-променева	5	+10 -10	0,1 10	300 77	[31]
$Co_x(SiO_2)_{1-x}$	іонно-променева	4	-6	20	77	[32]
$Co_{46}(Al_2O_n)_{54}$ $Co_{58}(Al_2O_n)_{42}$	іонно-променева	4	+1,5 -6,5	0,1 10	293 293	[33]
$Co_x(TiO_2)_{1-x}$	магнітронне напилення	–	-4	6	300	[34]
$(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}$	іонно-променева	3 – 6	-10	10	300	[35]
$(Co_{0,4}Fe_{0,6})_{48}(MgF_2)_{52}$	іонно-променева	–	-13	10	–	[36]
$(Co_{0,5}Fe_{0,5})_x(Al_2O_3)_{1-x}$ $(Co_{0,5}Fe_{0,5})_x(HfO_2)_{1-x}$	іонно-плазмове напилення	3 – 5	-7,5 -4,3	8,2	300	[37]

В роботі [38] ФМНК Fe/SiO<sub>2</sub> отримали за допомогою іонної імплантації та дослідили його транспортні властивості для концентрації Fe вище порогу

перколяції. Автори показали, що електричний транспорт здійснюється шляхом тунелювання електронів по одному за допомогою випадкового провідного ланцюга, що складається лише з декількох ізольованих наночастинок заліза. Транспортні характеристики з часом змінюються внаслідок коливань фонового заряду, наявного поблизу провідного ланцюга. На рис.1.1 показана структура нанокompозиту, з якої видно, що НЧ Fe мають об'ємноцентровану кристалічну структуру.

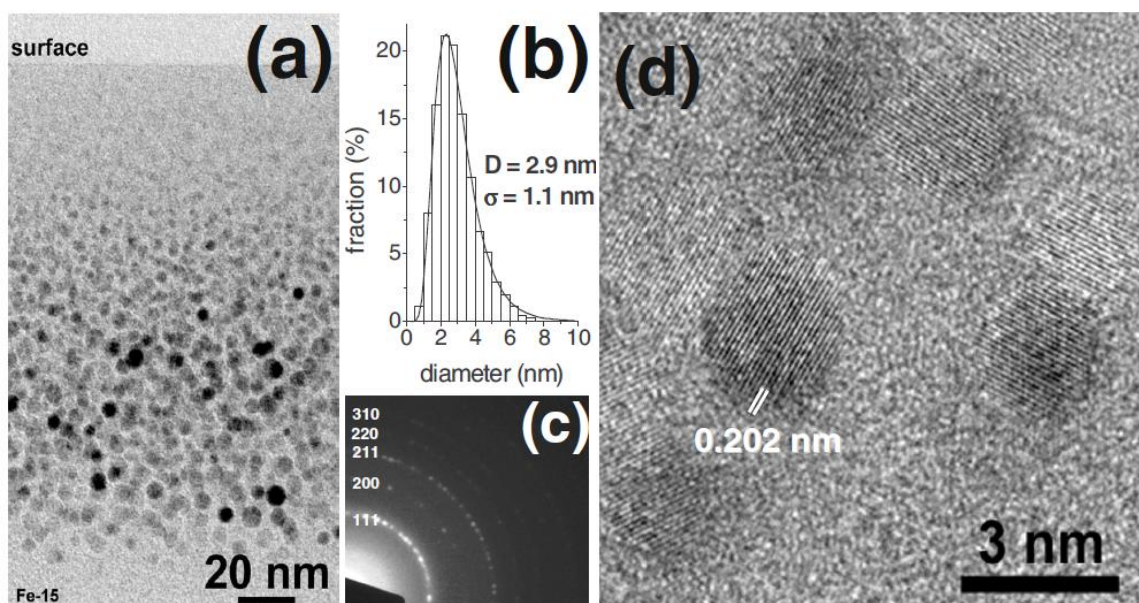


Рисунок 1.1 - Поперечний переріз ПЕМ ФМНК Fe/SiO<sub>2</sub>(a), розподіл за розмірами частинок (b), електронограма (c), високороздільна ПЕМ (d)

В [39] ФМНК Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>/SiO<sub>2</sub>, отримані методом радіочастотного магнетронного напилення, досліджено вплив об'ємної частки SiO<sub>2</sub> на мікроструктуру та електромагнітні характеристики. В роботі показано, що режим перколяції пов'язаний з перетворенням механізму електропереносу. Питомий опір зростає експотенціально, коли об'ємна частка SiO<sub>2</sub> наближається до порогу перколяції, тоді як проникність мікрохвиль залишається великою. Таким чином, електромагнітні характеристики та мікрохвильові параметри ФМНК можна регулювати, щоб задовольнити вимоги застосування в якості мікрохвильової техніки. На рис.1.2 показана структура ФМНК в залежності від концентрації діелектричної фази.

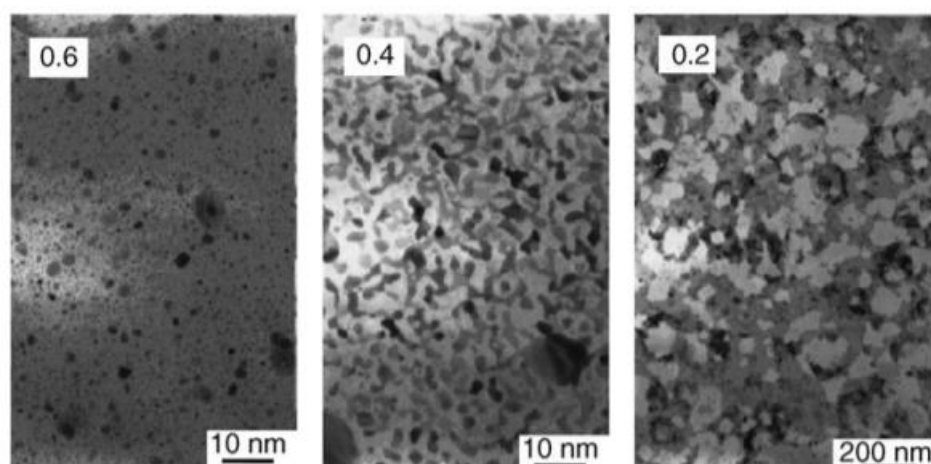


Рисунок 1.2 - ПЕМ зображення ФМНК  $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}/\text{SiO}_2$  з різною об'ємною часткою  $\text{SiO}_2$

Далі в роботах показано, що матриці  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{SiO}_2$  мають суттєві відмінності у взаємодії з  $\text{Co}$ .

Наприклад в [40] досліджували ФМНК  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  та  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , отримані іонно-променевим напиленням. Максимальна величина від'ємного магнітоопору для  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  та  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  спостерігалася при концентрації кобальту  $\sim 50$  ат.% (вище порогу перколяції) і склала 5,6 % і 7,8 % відповідно. Різниця в величині магніторезистивного ефекту на досліджуваних об'єктах пов'язана з особливостями взаємодії кобальту з діелектричними матрицями. Зразки обох типів в широкій області температур виявляють високу температурну стабільність магніторезистивного ефекту. Але спостерігалася збільшення опору при зменшенні температури в плівках, що містять  $\text{SiO}_2$ , яке відбувається значно інтенсивніше, ніж в плівках з  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Це може свідчити про різний характер інтерфейсів між гранулами  $\text{Co}$  і діелектричними матрицями і, зокрема, з формуванням на поверхні  $\text{Co}$  шару суміші силіцидних фаз кобальту, який суттєво модифікує фізичні властивості нанокompозиту (див. Таблицю 1.2).

До такого ж висновку прийшли і автори статті [41], які за допомогою дифрактометричних досліджень проаналізували структуру композиту  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$ , отриманого методом іонно-променевого розпилення мішені з осадженням

матеріалу на підкладки з NaCl та ситалу. Рентгенівська спектроскопія свідчить про те, що наноккомпозит є складною багатофазною системою. При цьому виявлено міжатомну взаємодію на межі металева наночастинка — діелектрична матриця, в результаті якої на ній можуть утворюватися декілька фаз: Fe-Si та Co-Si.

Таблиця 1.2 — Властивості кобальту, його оксидів та силіцидів

Хімічна формула	Сингонія гратки	Молекулярна маса, а.е.м.	Температура плавлення, °С	Ентальпія сполуки, кДж/моль	Тип провідності	Магнітні властивості
Co	$\alpha$ -гекс. $\gamma$ -кубічна	58,933	1494	-	n	Феромагнетик $T_{\text{Кюрі}}=1121^{\circ}\text{C}$
CoO	кубічна	74,932	1830	-237,9	p	Антиферомагнетик $T_{\text{Нееля}}=290\text{ K}$
CoSi	ромбічна	87,02	1395	-100,48 (т)	n	Парамагнетик Феромагнетик (нанорозмір) $T_{\text{Кюрі}} > T_{\text{Кімн.}}$
CoSi <sub>2</sub>	кубічна	145,95	1327	-103 (т)	p	Парамагнетик
Co <sub>2</sub> Si	ромбічна	145,95	1332	-115 (т)	p	Парамагнетик
Co <sub>3</sub> Si	Нестабільна фаза (отримували у діапазоні 1190÷1200°С)					Феромагнетик

Силіциди феромагнітних металів є традиційними матеріалами мікроелектроніки, але в об'ємному стані вони не проявляють магнітне упорядкування, та у випадку нанорозмірних утворень картина кардинально змінюється і може з'являтися феромагнетизм. На поверхні наноструктур реалізуються умови переходу нанокластерів в стан, в якому існує магнітний момент [42].

Так, в роботі [43] виявлено феромагнетизм ансамблю нанодротів CoSi, вирощених на поверхні Si (100). Їх магнітні властивості досліджували за допомогою надпровідного квантового інтерференційного магнетометру SQUID. Поява магнітних властивостей у нанодротів CoSi автори роботи [43] пов'язують з

нескомпенсованими спінами, що виникають через зменшення координації поверхневих атомів, оскільки об'ємний силіцид кобальту є діамагнітним матеріалом.

В [44] досліджували магнітомякі НЧ Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub> рівномірно вбудовані в аморфну ізолюючу матрицю SiO<sub>2</sub>. На рис.1.3 показано, що зразок складається з оцк НЧ Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>. Відсутність дифракційних піків, що відповідають кристалічному SiO<sub>2</sub>, вказує на аморфну структуру SiO<sub>2</sub>.

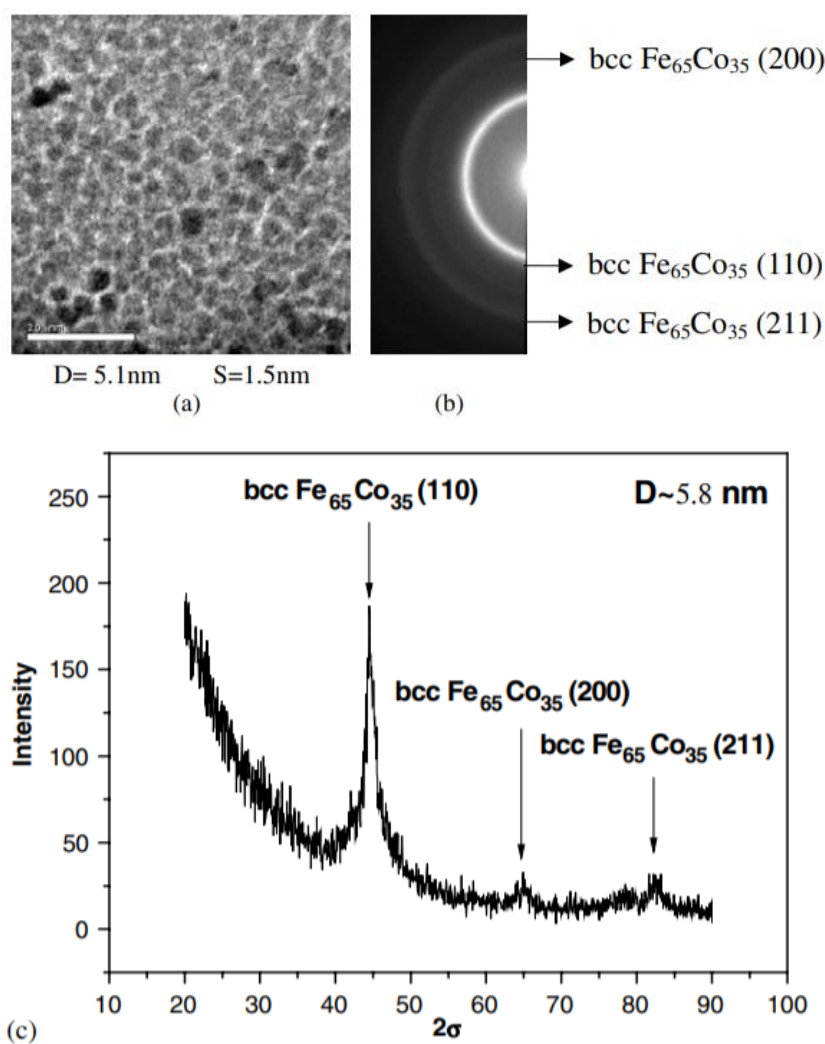


Рисунок 1.3 - ПЕМ зображення високої роздільної здатності (а), електронограма (b), а також спектр XRD (c) для концентрації  $x = 0,57$

Мінімальні значення  $H_c$  1,7 Oe були отримані для зразка вище порогу перколяції  $x = 0,57$ . Такі відмінні м'які магнітні властивості приписуються високим  $M_s$  сплаву Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub> та обмінному зв'язку між магнітними частинками.

В роботі [45] повідомляється про виготовлення матеріалу  $\text{Co}_3\text{Si}$  у вигляді наночастинок з високою коерцитивністю (17,4 кЕ при 10 К і 4,3 кЕ при 300 К) та значною поляризацією насичення. Також спостерігали значну анізотропію, яка зазвичай призводить до малої коерцитивності в об'ємних кристалах. Цей результат є наслідком унікальної наноструктури і пояснюється квантовомеханічною обмінною взаємодією.

Проаналізувавши літературні джерела зроблено висновок, що в якості феромагнітного металу ФМНК найкраще підходить  $\text{Co}$ , який має великі значення магнітного моменту та відносну стійкість проти окислення, а в якості діелектричних матриць вигідно використовувати  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{SiO}_2$  через їх цікаві фізико-хімічні властивості та різноманіття методів отримання.

Осадження ФМНК під дією зовнішнього технологічного магнітного поля може надати змогу впливати на форму НЧ у процесі формування. Анізотропні за формою (несферичні) НЧ можуть бути корисними для спінтроники. Експериментальні дані та теоретичні розрахунки демонструють, що міжчастинкова анізотропна магнітна диполь-дипольна взаємодія та кінетичні фактори можуть грати суттєву роль у процесах росту магнітних наночастинок під дією зовнішніх полів. Нажаль, в літературі дуже мало робіт, присвячених впливу магнітного поля на отримання феромагнітних нанокompatитів, а для ФМНК  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  та  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  таких робіт зовсім немає, що робить такі матеріали цікавими для створення матеріалознавчих засад.

Треба зазначити, що експериментальне вивчення термоерс дозволяє отримати додаткову інформацію про механізми електронного переносу. Відомо лише декілька робіт, присвячених термоерс в ФМНК [46 - 48].

Ймовірно, що першою публікацією про термоелектричні властивості ФМНК була робота 1998 р. [46], в якій вивчалася поведінка термоерс ФМНК складу  $\text{Co} - \text{Al} - \text{O}$  поблизу порогу перколяції. Знайдено, що величина термоерс майже в 2,5 рази менше, ніж у плівок металічного  $\text{Co}$ , і лінійно залежить від температури в діапазоні  $4,2 \div 300$  К. Ці результати стали підставою для припущення про те, що природа термоерс в ФМНК  $\text{Co} - \text{Al} - \text{O}$  пов'язана з тунельним типом провідності

[47]. В цій роботі показано, що термоерс є малою величиною і приблизно лінійно залежить від температури.

В роботі [48] досліджено концентраційні і температурні залежності термоерс композитів з наночастинками Co в діелектричній матриці  $Co_x (Al_2O_n)_{1-x}$ . Зразки були отримані методом іонно-променевого розпилення іонами аргону складної мішені метал-діелектрик з осадженням на ситалові підкладки і представляли собою шари товщиною 5-10 мкм. Вміст Co був (54÷75) ат.%. Область порогу перколяції вказана в межах  $X_p \approx (56\div65)$  ат.%. При  $T \leq 205$  K для  $x < X_p$  термоерс є постійна величина. При  $T > 205$  K спостерігається плавне зростання термоерс зі швидкістю, що досягає  $\approx 0.12$  мкВ/К. В роботі припускають, що така особливість термоерс пов'язана зі зміною механізму провідності.

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

## 1.2. Фізичні явища, властиві феромагнітним нанокompозитам

### 1.2.1. Магніторезистивний ефект

Гігантський магніторезистивний ефект (ГМР) полягає в значному зменшенні опору багат шарової структури, що складається з чергуючихся шарів феромагнетиків товщиною в кілька нанометрів і немагнітних металів такої ж товщини, при впливі на неї сильного магнітного поля [49].

Магнітоопір (або гальваномагнітний ефект) визначається, як відносна зміна електроопору при включенні магнітного поля:

$$M_R = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \quad (1.1)$$

де  $R(0)$ ,  $R(H)$  - опір зразка без поля і в магнітному полі  $H$ .

Розсіювання електронів провідності в ГМР-структурі визначається їх спіноювою поляризацією в феромагнітних металах. Електрони провідності, напрямком спіна яких збігається з напрямком внутрішнього магнітного поля феромагнетика, відчують менший опір при русі, ніж електрони, спіні яких орієнтований назустріч внутрішньому магнітному полю.

ГМР в феромагнітних наноконкомпозитах пояснюється пружним спін-залежним розсіюванням електронів провідності на кордоні розділу між магнітними і немагнітними областями. Прикладене поле змінює магнітну конфігурацію системи, яка також залежить від температури і розміру зерна, і впливає на розподіл магнітних частинок. При досить високій температурі всі частинки суперпарамагнітні та магнітоопір є пропорційним квадрату намагніченості зразка.

Спін-залежне розсіювання на парамагнітних домішках або невеликих феромагнітних кластерах в немагнітних металах сильно посилюється в неоднорідних магнітних системах. Посилення відбувається через різницю опору каналу провідності. Основним недоліком гранульованих магніторезистивних структур є відносно малі значення магнітоопору в порівнянні з багатошаровими структурами, але являються більш цікавими з точки зору дослідження кінетичних явищ [50].

Також в ФМНК був досліджений ефект додатнього магнітоопору (збільшення опору при включенні магнітного поля) в слабких магнітних полях до 600 Е. Як стверджують автори [51], він пов'язаний з одночасною присутністю в структурі перколяційного композиту хаотично розташованих однодомених частинок і кластерів – об'єднання НЧ, які значно розрізняються розмірами, величинами магнітної анізотропії та діполь-діпольної взаємодії між ними. Якщо магнітні моменти цих НЧ досить сильно взаємодіють між собою і вирівнюються в напрямку найбільшої осі легкого намагнічування, то подібний магнітний кластер може



утворити в нанокompозиті феромагнітну область, що володіє порівняно великим сумарним магнітним моментом, здатним орієнтуватися як ціле в слабких магнітних полях [52].

### 1.2.2. Магнітний обмінний зсув

Магнітний обмінний зсув (МЕВ) можна побачити у системах, які складаються з антиферомагнетика (АФМ), що знаходиться на поверхні феромагнетика (ФМ), після охолодження такої структури вище температури Нееля для АФМ і нижче температури Кюрі для ФМ. Прикладами таких систем, де спостерігався МЕВ, є скупчення НЧ, багат шарові структури ФМ/АФМ, та ФМНК [53].

Явище магнітного обмінного зсуву МЕВ вперше спостерігалось у НЧ Со, покритих СоО [54]; цей випадок є частиною систем НЧ, покритих їх природним оксидом (наприклад, Ni/NiO [55] та Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [56]) або їх нітридом (Со/СоN [57] та Fe/Fe<sub>2</sub>N [58,59]).

Суть цього явища полягає в тому, що в результаті обмінної магнітної взаємодії в атомному шарі АФМ, що знаходиться на поверхні феромагнітних НЧ, магнітні моменти іонів АФМ орієнтуються паралельно магнітним моментам в металевій однодоменній ФМ НЧ. При вимірі петлі гістерезису із зміною напрямку магнітного поля, магнітні моменти атомів на інтерфейсі ФМ/АФМ переорієнтуються. В той же час напрямки намагніченості підгранок АФМ залишаються попередніми (рис.1.4). Оскільки шар АФМ перешкоджає повороту магнітних моментів ФМ на інтерфейсі ФМ/АФМ для перемагнічування таких структур потрібні більші магнітні поля у зворотному напрямку порівняно з ситуацією, коли наночастинки не вкриті АФМ шаром.

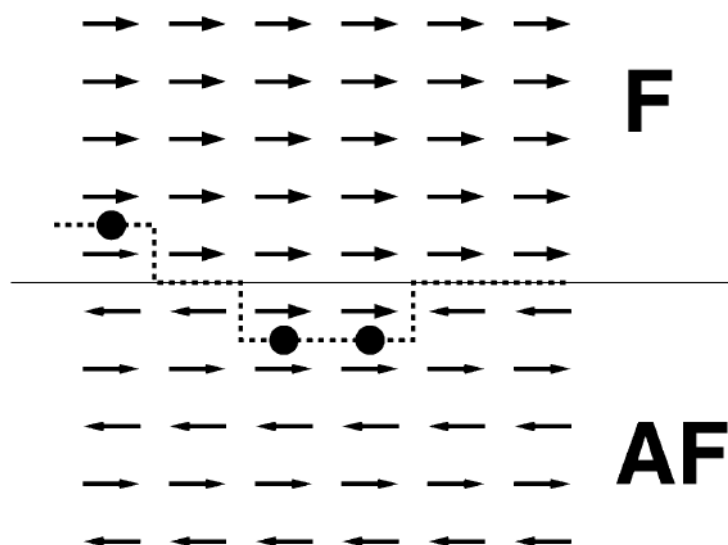


Рисунок 1.4 - Модель утворення магнітного обмінного зсуву на інтерфейсі ФМ/АФМ

Для ФМНК, отриманих в атмосфері кисню, ФМ наночастинки покриваються шаром АФМ оксиду. На рис.1.5 показано схематичне зображення НЧ з АФМ оболонкою.

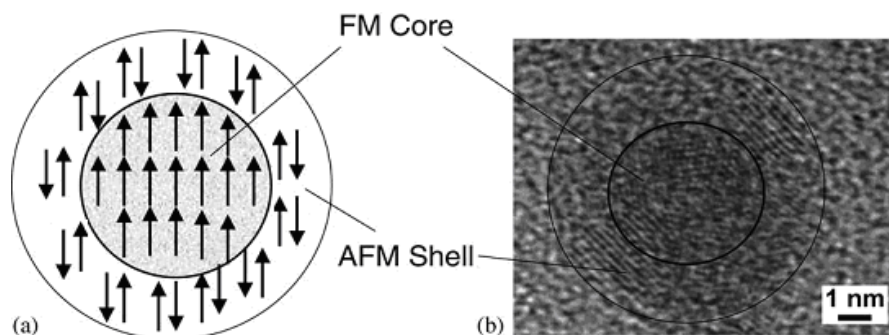


Рисунок 1.5 – Схематичне зображення частинки з феромагнітним ядром, вкритим антиферомагнітною оболонкою з напрямками магнітних моментів при  $H=0$  і  $T > T_N$  (а); просвічуюча електронна мікроскопія зразка з включеннями окислених НЧ Co ( $d_{Co} = 4$  nm, товщина АФМ оболонки Co 2 nm) (б) [53]

Ефект магнітного обмінного зсуву застосовується в головках зчитування інформації [60,61], магнітній пам'яті MRAM [62], датчиках магнітного поля [63] та як можливі підсилювачі потоку для параметрів магнітного резонансу [64].

### 1.2.3. Аномальний ефект Холла

У феромагнітних матеріалах виникає так званий аномальний ефект Холла, який на відміну від звичайного ефекту Холла, не пов'язаний з дією сили Лоренца на електрони що рухаються в магнітному полі є викликаним із спін-орбітальною взаємодією носіїв струму з кристалічною ґраткою феромагнетика і магнітними центрами розсіювання [65, 66].

Вираз для опору Холла у феромагнітному матеріалі має вигляд:

$$R_H = \frac{R_0 B_z}{d} + \frac{R_S M}{d}, \quad (1.2)$$

де  $R_0$  – коефіцієнт звичайного ефекту Холла;

$R_S$  – коефіцієнт аномального ефекту Холла;

$d$  – відстань між електричними контактами;

$M$  – намагніченість матеріалу;

$B_z$  – магнітне поле, направлене по осі Z.

В залежності опору Холла від магнітного поля у феромагнітних матеріалах поряд зі складовою, відповідного звичайному ефекту Холла, є додаток, пропорційний намагніченості матеріалу і відповідаючий аномальному ефекту Холла. В цьому випадку  $R_S$  - коефіцієнт аномального ефекту Холла. Коефіцієнти звичайного  $R_0$  і аномального  $R_S$  ефекту Холла можуть мати різні знаки. Вираз виду (1.2) застосовується для опису як у феромагнітних металах, так і у феромагнітних напівпровідниках.

У феромагнетиках можливі механізми відхилення і розсіювання спін-поляризованих носіїв струму, які призводять до їх руху в напрямку, перпендикулярному протіканню струму, причому рух носіїв струму з різною

спіноюю поляризацією відбувається в протилежних напрямках. Існує кілька механізмів відхилення руху носіїв струму від напрямку току через зразок. Оскільки в феромагнетику є відмінність у кількості носіїв заряду з різними орієнтаціями спінів. В результаті їх відхилень від напрямку струму в матеріалі відбувається поділ зарядів в напрямку, перпендикулярному протіканню струму, і, отже, виникає поле аномального ефекту Холла.

У загальному випадку коефіцієнт аномального ефекту Холла пов'язаний з питомим опором структури наступним співвідношенням:

$$R_S = c \cdot \rho^n \quad (1.3)$$

де  $c$  – константа;

$\rho$  – питомий опір структури;

$n$  – показник ступеня, який залежить від механізму розсіювання носіїв заряду.

На рис. 1.6 представлено схематичне зображення залежності опору Холла від магнітного поля  $R_H(B)$  для феромагнітного матеріалу. Залежність має нелінійний характер і можлива поява гістерезису, що є наслідком характеру залежності намагніченості матеріалу від магнітного поля  $M(B)$ .

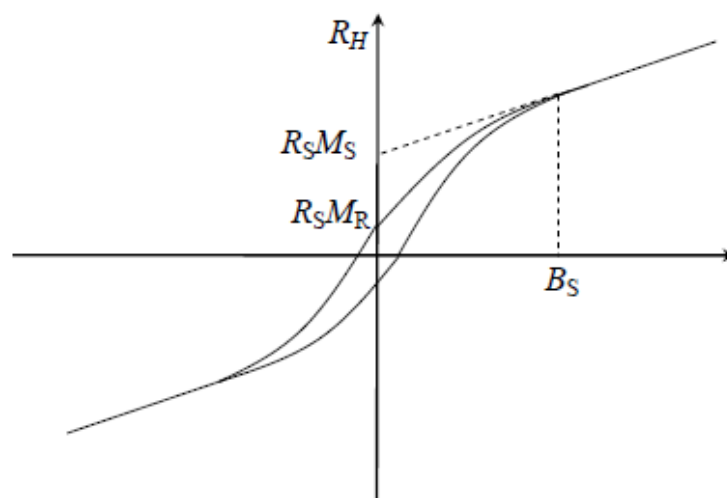


Рисунок 1.6 – Схематичне зображення залежності  $R_H(B)$  для феромагнітного матеріалу [66]

За нахилом лінійної ділянки залежності  $R_H(B)$  може бути визначено нормальний коефіцієнт Холла. Відніманням лінійної частини, відповідаючий нормальному ефекту Холла, з залежності  $R_H(B)$  можна отримати магнітопольову залежність додатка  $R_S M$  з виразів (1.2) та (1.3), що відповідає аномальному ефекту Холла.

В публікації [67] запропоновано природу гігантського аномального ефекту Холла для тонких плівок складу  $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(AlO)_{1-x}$ . В перколяційних системах ефект пов'язаний як з розмірним ефектом, так із зменшенням ефективного числа носіїв при наближенні до переходу метал-діелектрик. Шунтуюча дія металевих гранул та каналів протікання призводить до того, що носії струму багаторазово розсіюються як назовні так і в межах гранул, що і викликає посилення аномального ефекту Холла. Якщо гранули мають нанорозмір, то процес переносу носить стрибковий характер, який може приводити до різних залежностей холівської провідності від звичайної провідності, не маючих універсального характеру.

Автори [68] дослідили провідність, магнітоопір та ефект Холла в гранульованих плівках  $Fe/SiO_2$  з розміром НЧ 40 А, об'ємна доля НЧ складає  $0,3 \div 0,7$ . Польова залежність ефекту Холла як в діелектричних зразках так і в металевих корелює з їх намагніченістю. Знайдено, що холівський опір є пропорційним кореню квадратному з поздовжнього опору, що не може бути пояснено відомими моделями аномального ефекту Холла.

Тобто нанокompозити в залежності від складу та технології отримання мають складну природу ефекту Холла, яку потрібно і надалі вивчати.

#### 1.2.4. Оптичні та магнітооптичні ефекти

Інтерес до ФМНК не обмежився тільки магнітотранспортними властивостями. У ряді наноструктур, таких як  $Co/CuO$ ,  $Co/Al_2O_3$ , поряд з гігантським і тунельним магнітоопором, в області видимого і близького інфрачервоного (ІЧ) діапазонів

довжин хвиль були виявлені лінійні і нелінійні оптичні і магнітооптичні ефекти. Найбільш яскраві відгуки взаємодії випромінювання оптичного і особливо інфрачервоного діапазонів з феромагнетиками, що містять магнітні неоднорідності нанометрового розміру, на вплив магнітного поля складаються в появі нелінійного по намагніченості гігантського магнітооптичного ефекту - магніторефрактивного ефекту (МРЕ). МРЕ в ІЧ діапазоні виявляє своєрідну частотну залежність і перевищує традиційні непарні і парні МО ефекти відображення в десятки разів [69].

У загальних рисах зрозуміло, що механізми тунельного магнітоопору і МРЕ пов'язані, як більшість явищ в магнітовпорядкованих твердих тілах, зі спіновою поляризацією електронних станів сусідніх фаз феромагнетика і обумовлені спін-залежним тунелюванням через прошарки діелектрика і спін-залежним розсіюванням поляризованих електронів феромагнетика на поверхнях розділу провідника і діелектрика.

Результати досліджень спектральних, поляризаційних, польових і кутових залежностей магніторефрактивного ефекту в нанокompозитах в ІЧ діапазоні довжин хвиль показали, що магніторефрактивний ефект не пов'язаний із спін-орбітальною взаємодією, а обумовлений спін-залежним розсіюванням або тунелюванням.

Нанокompозит  $(\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6})_{48}(\text{MgF})_{52}$ , що володіє тунельним характером провідності, має магнітоопір  $\sim -13\%$  при кімнатній температурі в полі 10 кЕ. У зв'язку з цим автори [69] провели вимірювання оптичних і магнітооптичних властивостей цього зразка. Вимірювання магніторефрактивного ефекту було виконано в магнітному полі  $H = 1.7$  кЕ на р-компоненті лінійно-поляризованого світла при кутах падіння світла  $8^\circ$  і  $45^\circ$  при кімнатній температурі.

Найцікавішою особливістю спектрів частотної залежності магніторефрактивного ефекту є те, що в інтервалі частот  $500 \div 1200 \text{ см}^{-1}$ , де коефіцієнт відбиття має мінімальне значення ( $< 5\%$ ), магніторефрактивний ефект виявляється аномально великим і при нормальному падінні досягає 1%, що на два порядки більше традиційних магнітооптичних ефектів в інфрачервоній області спектра. Таке значення ефекту, що перевищує МРЕ в усіх раніше досліджуваних

металевих і неметалевих наноструктурах, можна вважати рекордним, і назвали його гігантським магнітооптичним ефектом.

Автори [70] для іонно-імплантованих наночастинок кобальту в оксиді кремнію продемонстрували суттєву різницю спектральних залежностей ефектів Фарадея та Керра у порівнянні з суцільними плівками кобальту. Так якщо для цільних плівок в дослідженому спектральному інтервалі величина обох ефектів зростає при збільшенні довжини світлової хвилі, то для імплантованих зразків ефект Керра зростає, навпаки, при зменшенні довжини хвилі, а ефект Фарадея взагалі змінює знак біля  $\lambda = 600$  нм. Ця різниця, вірогідно, пов'язана із збудженням та розсіюванням електронів провідності в обмеженому просторі наночастинок кобальту.

В роботі [71] описуються результати експериментальних досліджень нелінійних оптичних ефектів другого та третього порядку, що виникають в магнітних наноструктурах. Магнітооптичні властивості досліджено для магнітних плівкових наноструктур  $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ , одержаних шляхом напилення Co і  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з двох незалежних електронно-променевих джерел на склокерамічні підкладки. Вивчено варіації інтенсивності, стану поляризації та відносної фази другої гармонічної хвилі в магнітних гранулярних плівках (рис.1.7). Показано, що нелінійний магнітооптичний ефект Керра у другій гармонійній генерації для тонких магнітних гранульованих плівок перевищує лінійний магнітооптичний ефект Керра щонайменше на 1 порядок. Оптична третя гармоніка, що викликається намагніченістю, спостерігається у гранульованих плівках.

У плівках  $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  максимум генерації на частотах  $2\omega$  і  $3\omega$  досягнуто приблизно при  $x = 0,19$ , тоді як пік гігантського магнітоопору центрований при  $x = 0,3$ . Це зміщення між максимальними значеннями  $3\omega$  та  $2\omega$  відносно ГМО показує відсутність кореляції між нелінійними магнітооптичними та ГМО - ефектами в цьому матеріалі.

Вивчення квадратичного та кубічно-лінійно-оптичного ефектів, що викликаються намагніченістю, показують взаємозв'язок між магнітними, структурними та магнітооптичними властивостями магнітних наноматеріалів.

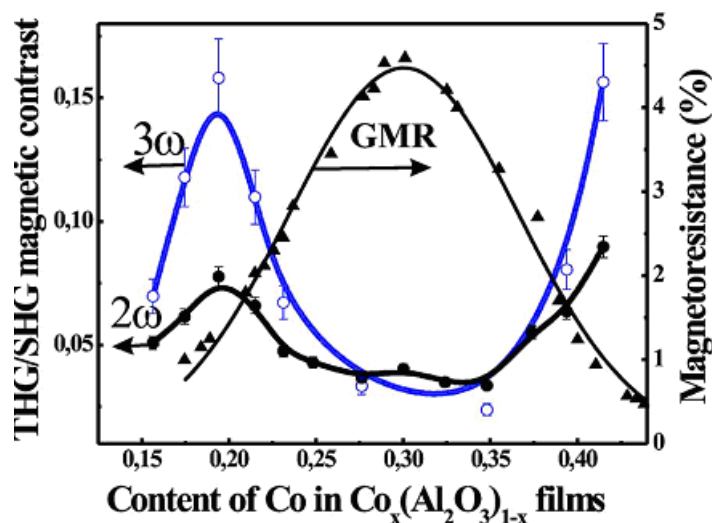


Рисунок 1.7 – Магнітоопір та генерація другої та третьої гармонік, визваної намагніченістю зразка в залежності від концентрації Co для нанокompозиту  $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  [71]

#### 1.2.5. Особливості феромагнітного резонансу при низьких температурах

Резонансне поглинання електромагнітного випромінювання феромагнетиками в області надвисоких частот аналогічно електронному парамагнітному резонансу або ядерному магнітному резонансу. Феромагнітний резонанс (ФМР) вперше спостерігав В.К. Аркад'єв в 1911 р. Якісне квантове пояснення ФМР було дано в 1923 р. Я. Г. Дорфманом. Однак, тільки на початку сорокових років минулого сторіччя фізики повернулися до експериментального вивчення ФМР, який в найбільш чіткій формі було зареєстровано в нікелі і залізо - кремнієвому сплаві Є.К. Завойським в СРСР і Гріффітсом в Англії.

Типові феромагнетики мають велику спонтанну намагніченість. Тому магнітне резонансне поглинання в них особливо велике. Воно пропорційне магнітній сприйнятливості і тому на три порядки більше, ніж у парамагнітних речовинах. Важливою особливістю ФМР є також і те, що в феромагнетиках існують



сильні внутрішні поля магнітної анізотропії, зумовлені взаємодією між електронами, які створюють спонтанний магнітний момент, і кристалічним полем.

В [72, 73] представлений широкий огляд властивостей НЧ Co, в тому числі магнітних, але магніторезонансні ефекти не розглядалися.

В огляді [74] багато уваги приділено аналізу магнітних резонансних явищ в системах з НЧ. Окрема 7 глава присвячена суперпарамагнітному резонансу (СПР). У ній представлений аналіз впливу дисперсії розмірів і форми НЧ, магнітної анізотропії, розмагнічуються факторів на вигляд і температурну залежність резонансних ліній. В [75] зазначається, що низькотемпературне загасання СПР є його особливістю.

Феромагнітний резонанс НЧ в різних матрицях досліджувався в ряді робіт, в яких спостерігалось загасання їх амплітуд і збільшення півширини резонансних піків [76-78], пов'язаних зі змінами концентрації НЧ, товщини плівки, частоти резонатора. В [79] методом ФМР досліджені властивості кобальтових сферичних наночастинок з концентрацією 11,7 ат.% і розміром  $\sim 5-9$  нм в полімерній матриці. Значення резонансного поля немонотонно підвищувався з ростом температури від 1,95 кЕ при 8 К до 2,10 кЕ при 25 К. У околиці 25 К спостерігався стрибок значення резонансного поля до 2,70 кЕ, потім відбувалося плавне його збільшення до 4,00 кЕ. Температурні особливості спектра ФМР наночастинок 3 і спектра електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) полімерної оболонки вказували на магнітні взаємодії між ними.

Трансформації параметрів сигналу ЕПР при зниженні температури в діапазоні  $340 > T > 110$  К, спостерігалися в плівках Co/ZnO, але не перевищували 3,5% при концентрації 3-4 ат. % [80].

Ефективне низькотемпературне загасання СПР спостерігалось в ФМНК Fe/SiO<sub>2</sub>, де ширина резонансного піку збільшувалася майже на порядок при зниженні температури від 300 К до 4,3 К [81].

## РОЗДІЛ 2

### Технологія отримання та дослідження структури ФМНК $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Co}/\text{SiO}_2$

#### 2.1. Технологія отримання ФМНК $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Co}/\text{SiO}_2$

Дослідні партії ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  були отримані методом електронно-променевого випаровування (Electron Beam – Physical Vapor Deposition (EB–PVD)) з наступною конденсацією парової фази в вакуумі на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  підкладку на установці UE-142 (рис.2.1) в лабораторії №84 ІЕЗ ім. Є.О. Патона [82] в рамках спільної науково-дослідної роботи.

Метод електронно-променевого випаровування є потужним інструментом вирощування наноструктурних матеріалів. Перспективність цього методу обумовлена його універсальністю, високою продуктивністю, екологічністю та можливістю працювати з багатьма неорганічними та органічними матеріалами. Можливості методу, а також способи керування кількістю, розміром, а також їх розподілом в діелектричній матриці за допомогою дії зовнішнього магнітного поля в процесі вирощування ФМНК, відкривають перспективи щодо створення широкого спектру методологічно контрольованих наноструктур.

Основними технологічними параметрами, що дозволяють регулювати структуру та властивості конденсатів є доля металічної фази (атомний % кобальту), температура підкладки ( $T_{\text{П}}$ ) та швидкість розпилення компонентів (величина анодного току  $I$ ). Технічні характеристики лабораторної установки UE-142 наведені в таблиці 2.1.

Згідно з технологічною схемою матеріали поміщалися в мідні водоохолоджувальні тиглі і, з використанням електронних пучків, як джерело нагріву, перетворювалися з твердого стану в пар, який потім конденсувався на підкладці, розташованій над тиглями.

В якості вихідних матеріалів застосовувалися злитки кобальту (99,9 %), отриманого електронно-променевим переплавом і штапики, сформовані методом холодного пресування з порошку  $\text{Si}_2\text{O}_2$  (99,8%) або  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Полікорові підкладки і зразки-свідки для осадження конденсатів закріплювалися в горизонтальній водоохолоджуваній оснастці.

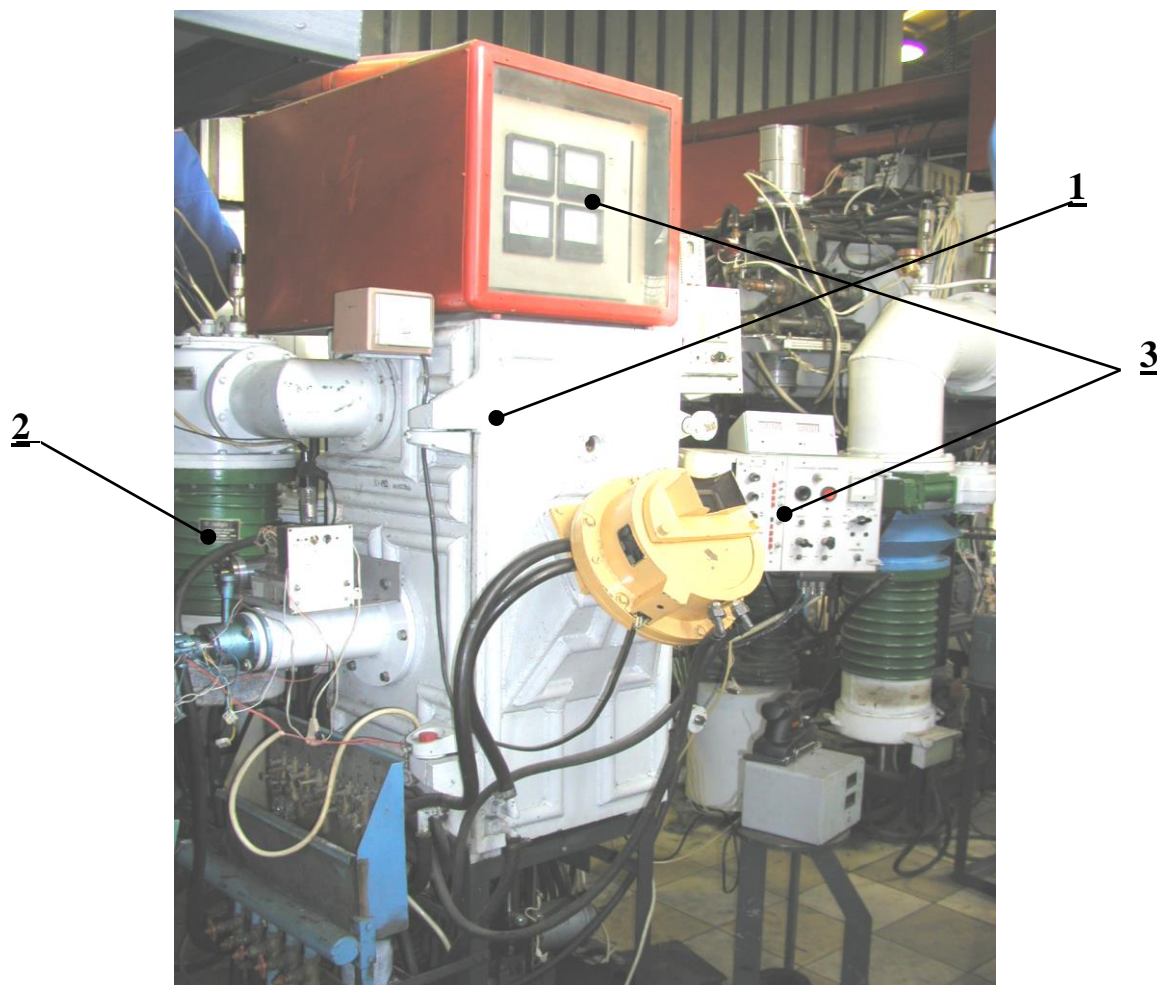


Рисунок 2.1 – Електронно-променева установка UE – 142. 1 – вакуумна камера; 2 – система вакуумної відкачки; 3 – блоки управління та вимірів

Після відкачки до вакууму  $P = 8 \div 9 \cdot 10^{-3}$  Па в робочій камері та виводу електронних променів на робочий режим відкривають заслонку та, контролюючи потужність електронних променів, проводять формування шарів ФНМК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  або  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  при  $T_{\text{П}} = 25 \div 200$  К. В процесі конденсації вакуум в робочій камері становив  $2 \div 3 \cdot 10^{-2}$  Па. Концентрацію кобальту ( $C_{\text{Co}}$  в ат.%) варіювали в інтервалі

4 ÷ 43 ат.% для ФНМК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і 24 ÷ 65 ат.% для Co/SiO<sub>2</sub>. Контроль температури зразків здійснювався за допомогою хромель-алюмелевих термопар. Товщини (d), отриманих зразків вимірювалися на поперечних шліфах зразків-свідків і становили 1 ÷ 3 мкм. Швидкість конденсації ( $V_{\text{конд.}}$ ) в експериментах становила 0,8 ÷ 8 мкм/хв. Отримані композити демонструють достатню адгезію до підкладки.

Таблиця 2.1 – Технічні характеристики лабораторної установки УЕ-142

Параметри	Значення/ Діапазон
Загальна потужність, кВт	80
Прискорююча напруга електронно-променевого джерела, кВ	20
Напруга трьохфазного споживання від мережі промислової частоти 50 Гц, В	380
Площа прямокутної плоскої поверхні конденсації, м <sup>2</sup>	0,03
Площа циліндричної поверхні конденсації, м <sup>2</sup>	0,05
Кількість тиглів, шт./діаметр, мм	1/50мм 1/25мм
Відстань від поверхні випаровування до поверхні конденсації, мм	275
Швидкість випаровування металу, г/хв	0,5...5
Швидкість випаровування кераміки, г/хв	0,5...5
Швидкість конденсації матеріала, г/хв	0,1...2
Кількість і номінальна потужність електронних джерел - для випарування матеріалів - для нагріву	1·60;1·40 1·20
Величина вакууму в робочій камері, Па	$8 \cdot 10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-1}$
Споживання води для охолодження, м <sup>3</sup> в год	7,5
Тиск води для охолодження, Па	$3 \cdot 10^5$ - $4 \cdot 10^5$
Розміри обладнання, мм	2000*1500*2500
Площа зайнята устаткуванням, м <sup>2</sup>	22,5
Маса установки, т	1,55

Зміна швидкості випаровування та конденсації потоків парів Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> або SiO<sub>2</sub> та Co дозволила дослідити вплив вмісту величини концентрації кобальту на

мікроструктуру та властивості осаджених композитів.

Характеристики зразків (температура підкладки, вміст кобальту, товщина шару) та їх електричні і магнітні властивості (питомий опір, магнітоопір,) при кімнатній температурі представлені в таблицях 2.2 та 2.3 для ФМНК (партії 310, 311), вирощених при різних температурах підкладки і концентраціях кобальту. Аналіз даних, наведених у таблицях, показав, що характер концентраційної залежності магнітоопору не є монотонний.

Таблиця 2.2 – Характеристики зразків ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (партія № 310)

№ зразка	Темп. підк. $T_{\text{п}}$ , °C	Конц. Co, ат. %	Товщ плівки, мкм	$\rho$ , Ом·см	Магнітоопір $(R_{\text{H}}-R_0)/R_0$ , % H=2.5 кЕ T=295 К
310-1	40	18.1	7	2193.18	-0.99
310-2	40	19.4	6	86.36	-1.21
310-3	40	25.2	5	83.22	-1.07
310-4	40	28.5	4	66.85	-1.01
310-6	150	19.3	6	464.26	-0.36
310-7	150	24.8	5.5	280.09	-1.35
310-8	150	28.4	5.5	71.99	-2.19
310-9	200	17.2	5	1586.43	-0.2
310-10	200	19.9	5	689.82	-0.47
310-11	200	24.4	4	316.03	-0.53
310-12	200	27.5	5	261.51	-1.1

Таблиця 2.3 – Характеристики зразків ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (партія №311)

№ зразка	Темп. підк. $T_{\text{п}}$ , °C	Конц. $\text{Co}$ , ат. %	Товщ. плівки, мкм	$\rho$ , $10^{-4}$ , Ом.см	Магнітоопір $(R_{\text{H}}-R_0)/R_0$ , % $H=2.5$ кЕ $T=295$ К
311-1	40	40	3	19.3	-0.34
311-2	40	42	3	8.0	-0.13
311-3	40	46.7	4	15.6	-0.09
311-4	40	49.5	4	6.5	-0.04
311-5	200	41.7	4	33.1	-0.68
311-6	200	46	4	22.1	-0.046
311-7	200	49.1	3	3.7	-0.57
311-8	200	55.1	2.5	1.4	-0.37
311-9	300	46.7	3	47.5	-0.039
311-10	300	50.9	3	11.5	-0.38
311-11	300	53	3	12.4	-2.07
311-12	300	60	3	3.4	-0.22

Для дослідження дії технологічного магнітного поля ( $H_{\text{техн}}$ ) на процес осадження конденсату на підкладки була розроблена та сконструйована спеціальна касета, з частковим внутрішнім водоохолодженням з одного краю та можливістю підігріву – з іншого (рис. 2.2 та рис.2.3).

Лінійні розміри касети склали  $250 \times 150$  мм при відстані поверхні конденсації від поверхні випаровування 275 мм, забезпечують можливість створення градієнту температур в інтервалі  $100 \div 400$ °C вздовж підкладки, та істотного градієнту концентрації кобальту в конденсаті поперек підкладки.

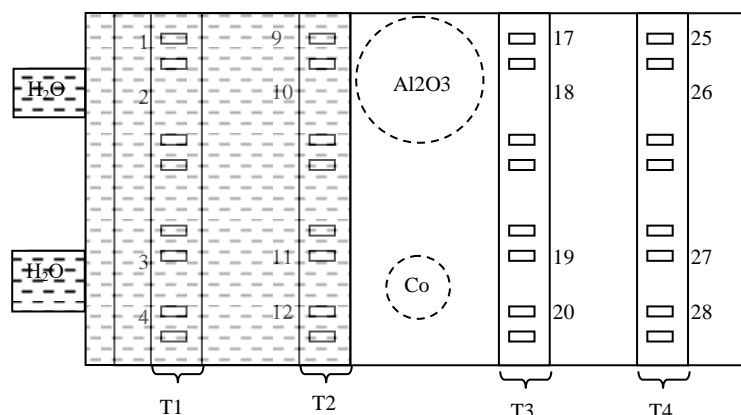


Рисунок 2.2 – Схема касети для формування шарів ФНМК. На схемі показані проєкції тиглів для випаровування вихідних матеріалів

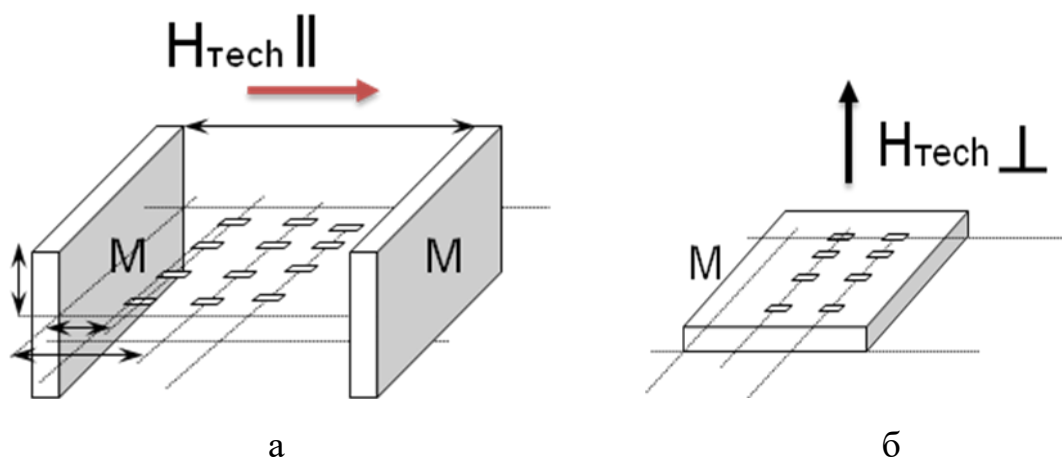


Рисунок 2.3 – Розташування зразків ФНМК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при різних конфігураціях магнітів: а) розташування зразків в паралельному технологічному магнітному полі; б) в перпендикулярному технологічному магнітному полі

Основні технологічні параметри для характерних умов вирощування ФНМК  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  ( $H_{\text{техн}} = 0$ ) та  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $H_{\text{техн}} = 1$  кЕ) наведено в таблиці 2.4. Дослідження серій зразків показали, що швидкість конденсації і товщина сформованих ФНМК в значній мірі залежать від концентрації металевої добавки кобальту. Експериментально встановлене значення мінімального струму променя для

забезпечення стабільної швидкості випаровування кобальту становить  $I_{Co} = 0,3$  А. Випаровування оксиду кремнію виконується пучками низької потужності.

Таблиця 2.4 – Основні технологічні умови вирощування зразків ФМНК

ФМНК	$T_{п}, ^\circ C$	$I_{Al_2O_3/SiO_2},$ А	$I_{Co},$ А	d, мкм	$V_{конд},$ мкм/хв.	$C_{Co},$ %
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40 ÷ 200	0,35 ÷ 0,45	0,3÷0,4	0,8÷8	0,4÷3,2	10÷43
Co/SiO <sub>2</sub>	25 ÷ 100	0,08 ÷ 0,1	0,39÷0,41	0,9÷2,7	0,2÷0,5	24÷65

Характеристики зразків ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вирощених в технологічному магнітному полі, яке прикладали паралельно і перпендикулярно до площини зразка (площина легкого намагнічування) представлено в табл. 2.5 та 2.6.

Структура і склад конденсатів аналізувався на шліфах методом РЕМ з використанням скануючого мікроскопа CamScan 4D (в режимі вторинних електронів), оснащеного рентгеноспектральним мікроаналізатором Energy 2000 з похибкою вимірювань хімічного складу  $\pm 0,3\%$ . Обробка отриманих результатів проводилась за допомогою програми Inca-2000.



Таблиця 2.5 – Характеристики зразків  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $T = 295 \text{ K}$ , вирощених в технологічному магнітному полі перпендикулярно площини підкладки

№№ партії, зразка	ат.%Co	d, мкм	Магнітоопір	Магнітоопір	$\rho$ , Ом·см	R, кОм загальн. опір
			$-(R_H - R_0)/R_0, \%$ $H_{\parallel} = 2,5 \text{ кЕ}$	$-(R_H - R_0)/R_0, \%$ $H_{\perp} = 2,5 \text{ кЕ}$		
313-1	29,5	0,9	3.73	1.75	12.9	252
313-2	40,0	0,85	2.10	1.36	1.77	36.62
313-4	43,0	0,75	0.29	0.23	1.32	30.91
314-1	19,5	3,9	0.41	0.59	377	1700
314-2	22,0	3,8	3.95	1.56	383	1770
314-3	26,5	3,7	1.12	0,7	151	716
314-4	27,0	3,3	3,81	1,66	136	726
315-1	16,5	6,9	0,6	0,3	645	1640
315-2	18,5	6,3	0,64	0,57	507	1412
315-3	20,0	6,5	0,42	0,42	413	1131
315-4	23,5	5,1	1,22	0,78	66.8	230
316-1	25,6	7,86	2,1	1,26	13.48	30,09
316-2	27,8	8,04	2,66	1,74	14.71	32,1
316-3	30,3	7,24	2,71	1,69	10.77	26,11
316-4	33,8	6,99	3,1	1,5	6.97	17,57

Таблиця 2.6 – Характеристики зразків  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $T = 295 \text{ K}$ , вирощених в технологічному магнітному полі паралельно площини підкладки

№№ партії, зразка	ат.% Co	d, мкм	Магнітоопір	Магнітоопір	$\rho$ , Ом · см	R, кОм загальн. опір
			$-(R_H - R_0)/R_0, \%$ $H_{\parallel} = 2,5 \text{ кЕ}$	$-(R_H - R_0)/R_0, \%$ $H_{\perp} = 2,5 \text{ кЕ}$		
317-1	36,1	5,3	1.44	3.6	1.15	3.81
317-2	35,9	5,1	1.75	2.4	1.17	6.01
317-3	39,7	4,6	0.86	2.7	1.36	5.15
317-4	35,1	5	0.71	2.3	1.79	6.29
318-1	35,0	6,07	1.4	2.7	11.1	32.15
318-2	35,5	6,04	1.2	3.7	4.64	13.50
318-3	37,5	5,6	0.63	0.94	9.09	28.53
318-4	43,2	5,06	1.7	2.8	5.24	18.22
319-1	10,0	4,44	0.06	0.06	2410	9500
319-2	10,6	4,29	0.08	0.08	3290	13500
319-3	14,3	3,78	0.11	0.11	2640	12200
319-4	12,7	4,04	0.014	0.014	3220	14000
320-1	18,1	4,65	0.35	0.56	96	363
320-2	17,6	4,91	0.18	0.48	138	494
320-3	16,3	5,06	0.21	0.31	153	532
320-4	14,5	5,38	0.14	0.14	226	737

## 2.2. Рентгенодифрактометричні дослідження та фазовий аналіз ФМНК $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Co}/\text{SiO}_2$

Рентгенодифрактометричні дослідження були проведені на установці ARL X'tra (Thermo scientific). Використовували  $\text{Cu K}\alpha$  випромінювання, напруга становила -45 кВ, сила струму 30 мА. Виміри проводились Teta-Teta скануванням в покроковому режимі з кроком  $0.0050^\circ$  і часом набору 1.5 секунди.

Окремі лінії при XRD дослідженнях  $\text{Co}$  утворюють розмитий максимум, зрушений в бік більших кутів  $\theta$ . Відсутність окремих ліній пов'язано з нанорозмірністю частинок  $\text{Co}$ , завдяки чому відбувається їх уширення (рис.2.4). Характер XRD спектрів свідчить про аморфну структуру як матриці  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так і  $\text{SiO}_2$ .

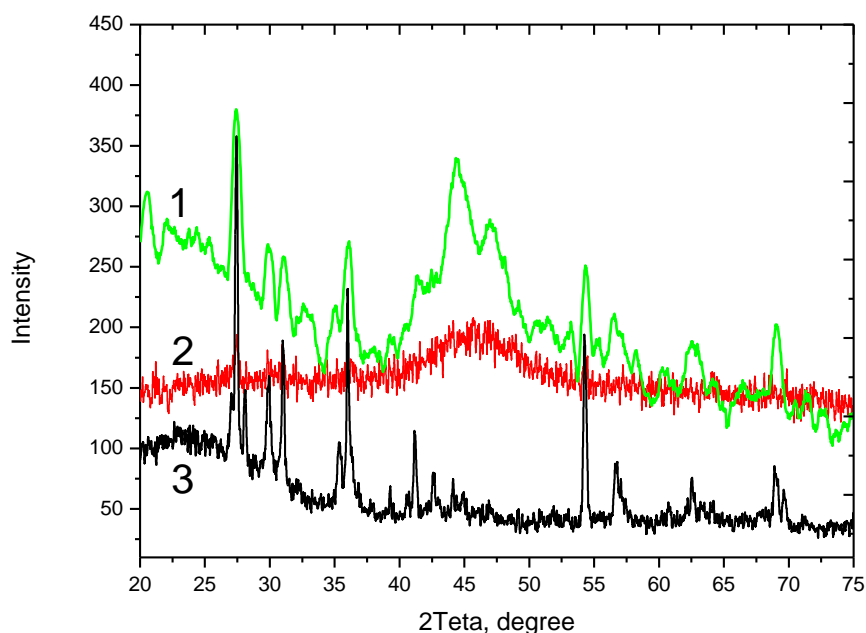


Рис. 2.4 – Рентгенівська дифрактограма ФМНК: 1-  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ ; 2 -  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
3 - підкладка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (полікор)

Максимум обвідної кривої рентгенівської дифрактограми ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис.2.5 а) становить  $2\Delta\theta=45,64^\circ$ , а для обвідної еталону кобальту гексагональної сингонії (рис.2.5 б)  $2\Delta\theta=44,87^\circ$ .

Зсув максимуму для обвідної кривої рентгенівської дифрактограми ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  відносно максимуму обвідної еталону кобальту становить  $2\Delta\theta=0,77^\circ$  у сторону більших кутів  $\theta$ . Це свідчить про зменшення розмірів міжплощинних відстаней для наночастинок  $\text{Co}$  в матриці  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у порівнянні з об'ємним кристалом.

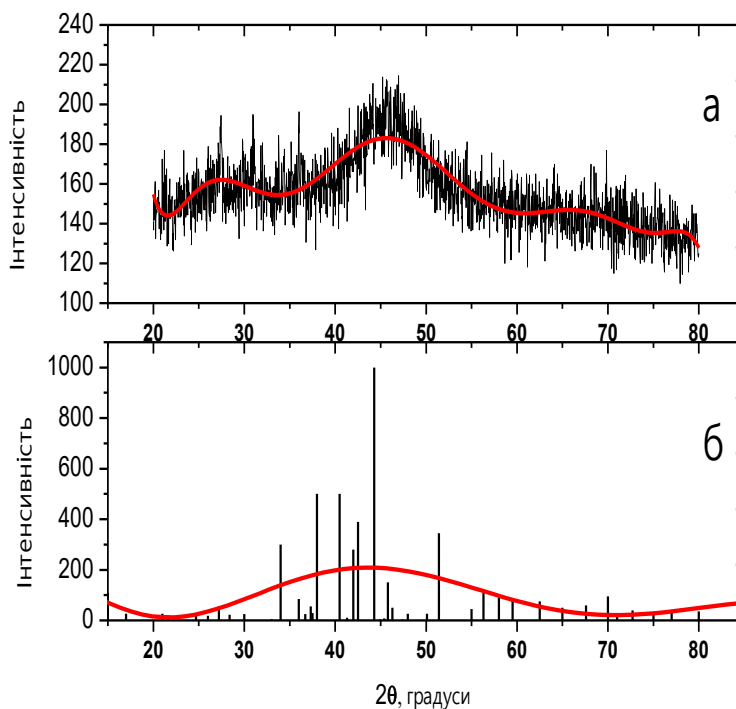


Рис. 2.5 – Рентгенівська дифрактограма ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  для 25,6 ат. %  $\text{Co}$  (а); еталон Міжнародного центру дифракційних даних (ICDD) для кобальту гексагональної сингонії (б)

Дослідження хімічного складу ФМНК методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (рис. 2.6 та рис.2.7) показало, що його основними компонентами є алюміній, силіцій, кобальт та кисень. Зображення дає підтвердження, що всі очікувані компоненти та їх процентний склад входять в ФМНК. Спостерігається також невеликий вміст вуглецю від масляної системи відкачки.

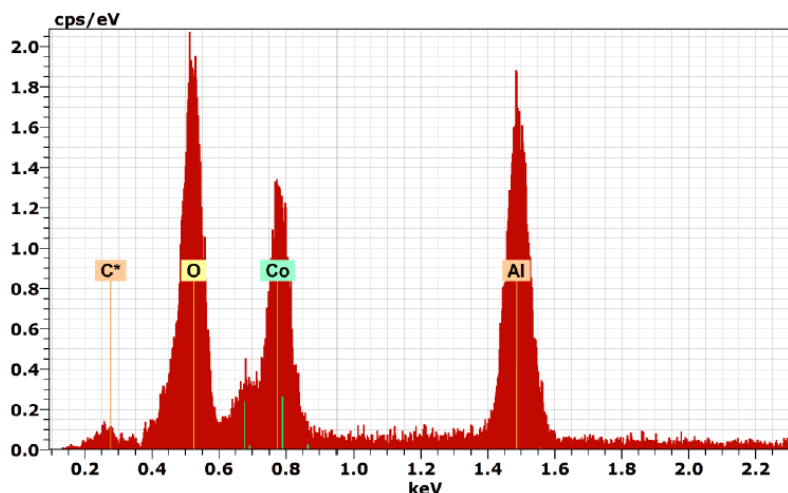


Рис. 2.6 – Елементний склад ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з 23 ат.% Co

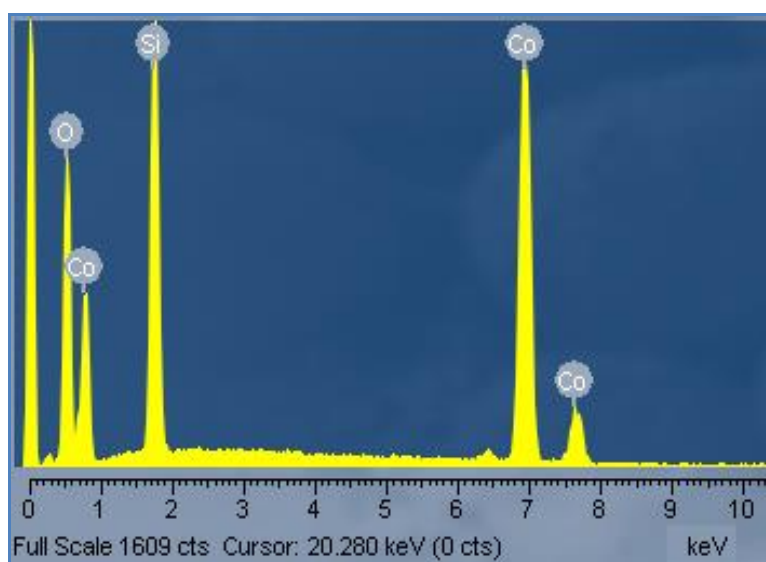


Рис. 2.7 – Елементний склад ФМНК Co/SiO<sub>2</sub> з 23 ат.% Co

### 2.3. Дослідження мікроструктури ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Co/SiO<sub>2</sub>

Дослідження мікроструктури зразків ФМНК виконували за допомогою скануючої електронної мікроскопії на приладі H-800 (Hitachi) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

Скануюча електронна мікроскопія показала, що ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> складаються із НЧ нанометрового діапазону. З SEM зображень для зразків з близьким вмістом кобальту 19÷22,5 ат.% (рис. 2.8 а,б,в), можна чітко визначити, що структура складається із щільно упакованих, неправильної форми зерен розміром від кількох

до приблизно 50 нм та не залежить від магнітного поля, що прикладається до зразка при вирощуванні. З порівняння СЕМ зображень для зразків з різним вмістом Со видно, що розмір зерен зростає із його вмістом, розмір яких може досягати 70 нм для матриці  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 2.1 г).

СЕМ дослідження поперечного перерізу зразка свідчить про наявність нанозерен під поверхнею плівки (рис. 2.9).

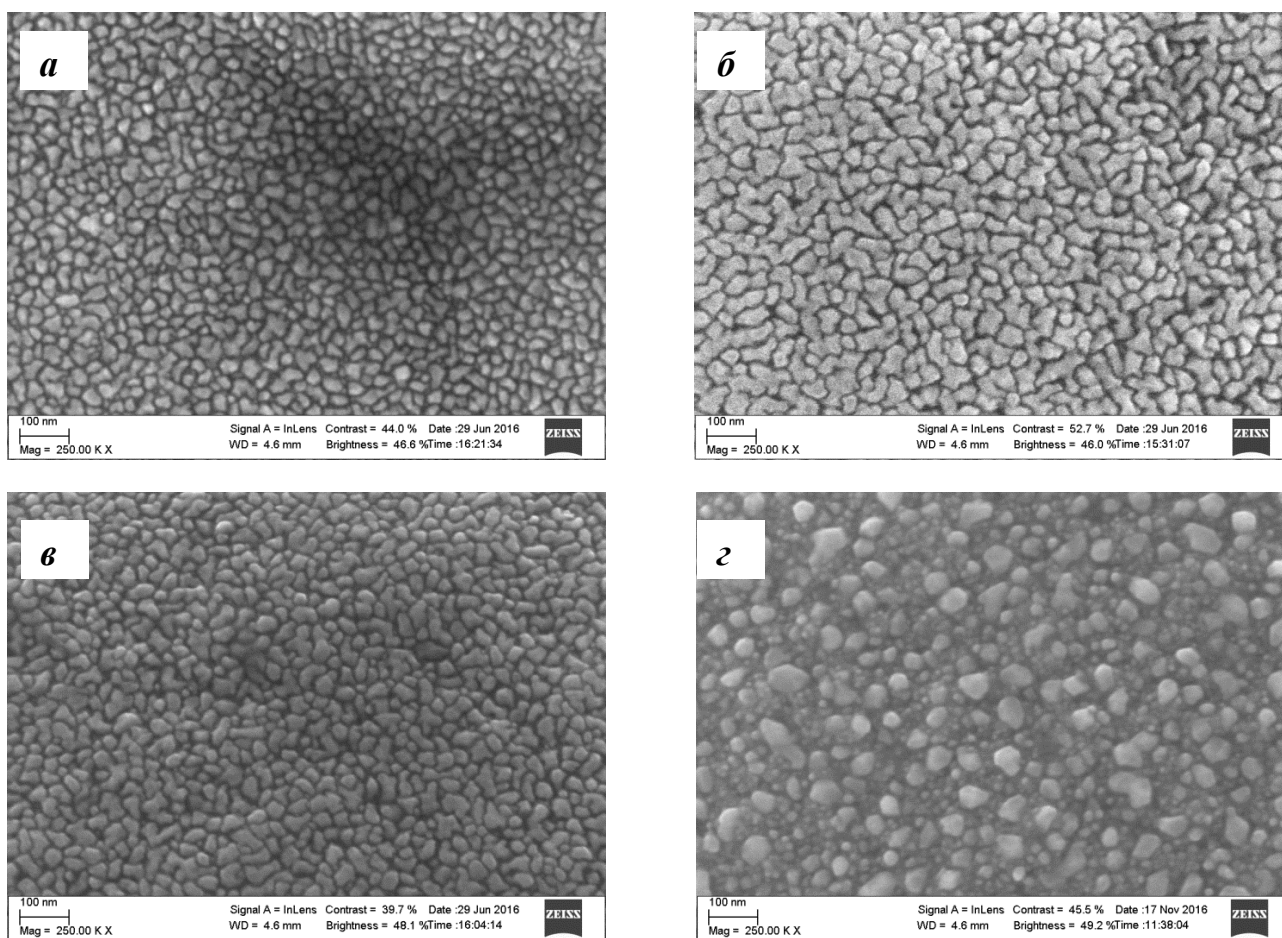


Рисунок 2.8 – Зображення поверхні наноструктури  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з різним вмістом Со: а) – 21,4 ат% ( $H = 0$ , 503-2); б) – 19 ат% ( $H \perp$ , 504-4); в) – 22,5% ат% ( $H \parallel$ , 505 - 2); г) – 50,2 ат% ( $H \perp$ , 507-1)

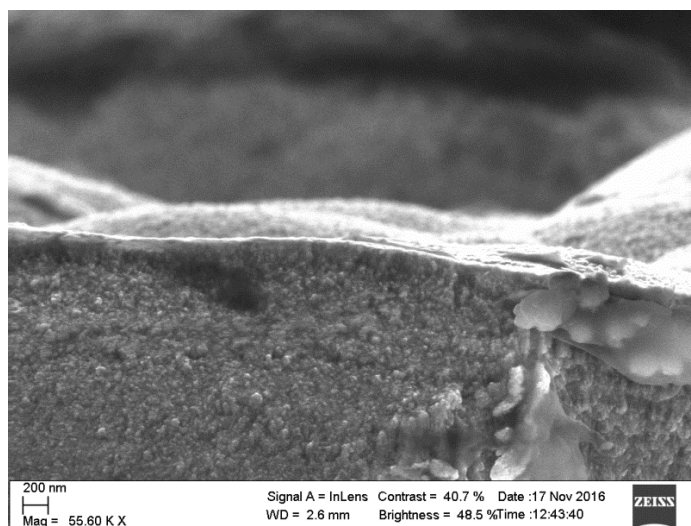


Рисунок 2.9 – Поперечний переріз зразка з вмістом Co 50,2 ат.%  
(Н $\perp$ , 507-1)

SEM зображення під кутом 75 градусів (рис. 2.3 а) по відношенню до поверхні зразка, чітко демонструють, що мікроструктура має форму "пагорбів та долин" з середньою висотою кілька мікрометрів. Така форма характерна для всіх інших зразків Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

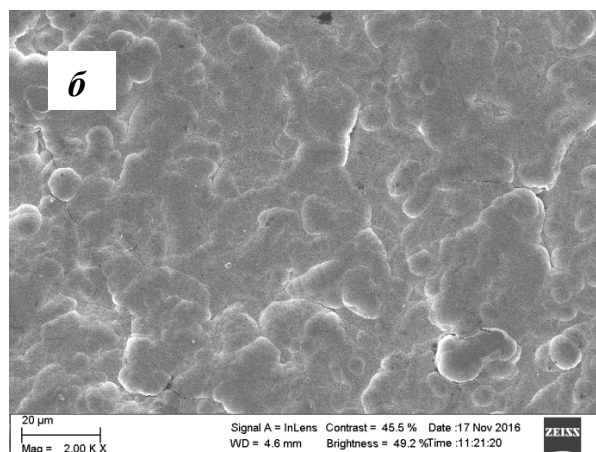
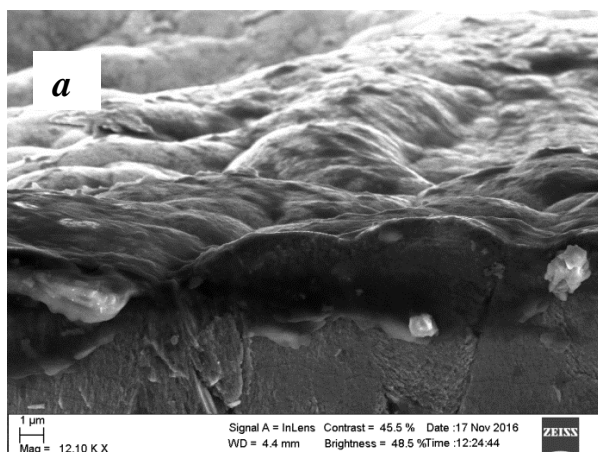


Рисунок 2.10 – Типова мікроструктура поверхні зразків Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з 50,2 ат.%  
Co: а) – 75 градусів по відношенню до поверхні зразка; б) – вид зразка зверху

На рис.2.11 показано SEM зображення ФМНК Co/SiO<sub>2</sub>. На відміну від матриці Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наночастинки Co в матриці SiO<sub>2</sub> мають менший розподіл за розмірами (приблизно від 7 до 13 нм) що пов'язано з відмінними від матриці Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фізико-хімічними властивостями SiO<sub>2</sub>.

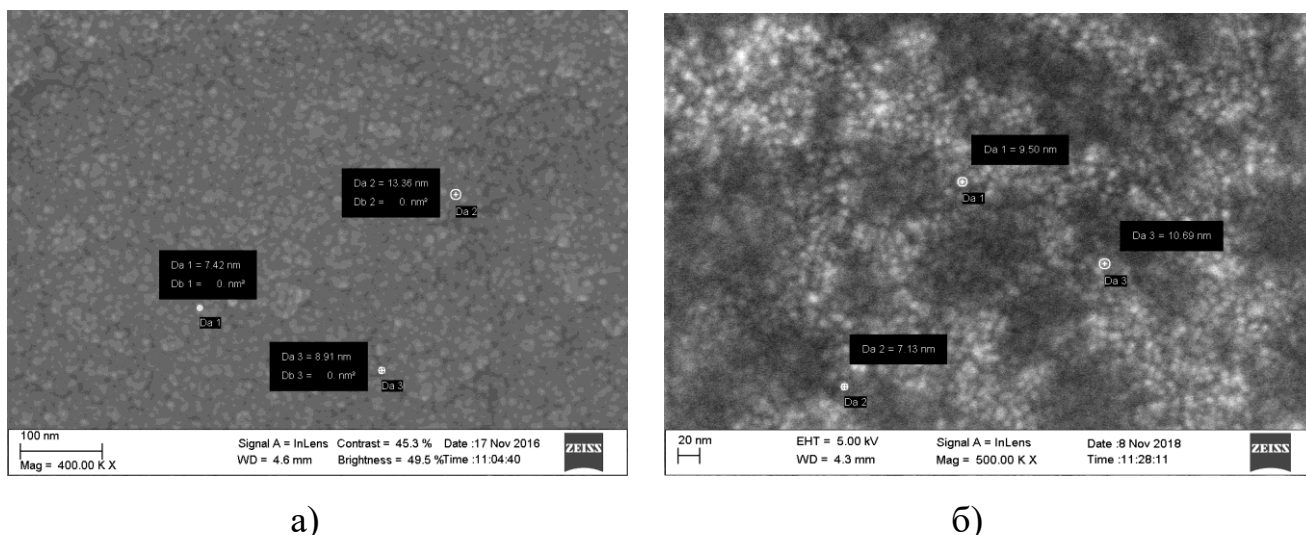


Рисунок 2.11 – СЕМ-зображення поверхні зразків Co/SiO<sub>2</sub> з концентрацією:  
а) - 21 ат.% Co і б) - 31,7 ат.% Co

Структура зразків ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вивчалася за допомогою ПЕМ ( JEM 2100F компанії «JEOL», Японія) та має вигляд фрагментованих включень металевого Co в діелектричній матриці Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На рис. 2.12 наведена мікрофотографія композиту Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з різним вмістом з якої видно, що він має двофазну структуру. Затемнення відповідають ФМНЧ Co. Різна інтенсивність затемнення пов'язана з різними глибинами залягання наночастинок. Їх середній розмір складає а) 3 ÷ 5 нм, б) 10 ÷ 20 нм. Оскільки частинки формуються на атомарному рівні, тому маємо розкид по розмірам та формі.

Електроннограма вказує на кристалічну структуру наночастинок Co і аморфну - для матриці Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що підтверджується рентгенодифракційними дослідженнями.



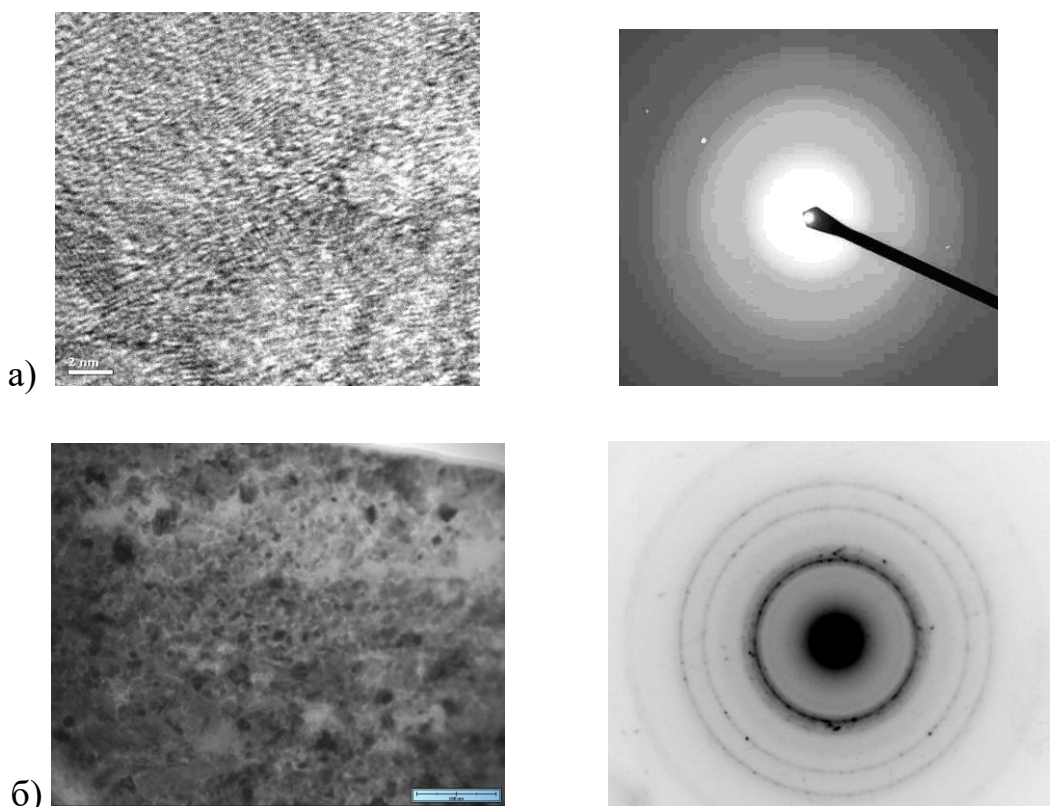


Рисунок 2.12 – ПЕМ – зображення та електроннограма ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з концентрацією: а) - 7,8 ат.%  $\text{Co}$ ; б) - 47,67 ат.%  $\text{Co}$

#### 2.4. Висновки до розділу 2

1. Методом двухтігельного електронно-променевого випаровування, вирощено феромагнітні наноккомпозити, які складаються з наночастинок  $\text{Co}$ , розподілених в діелектричних матрицях  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{SiO}_2$  в широкому діапазоні концентрацій  $\text{Co}$ . Спроектовано і виготовлено технічні засоби для вирощування ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  під час дії зовнішнього технологічного магнітного поля. Встановлено, що швидкість конденсації і товщини ФМНК під дією зовнішнього магнітного поля в значній мірі залежать від концентрації металевої добавки кобальту. Експериментально встановлено значення мінімального електронного струму променя для забезпечення стабільної швидкості випаровування кобальту.
2. Електронна дифракція міжплощинних відстаней в наночастинках  $\text{Co}$  ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  свідчить про гексагональну структуру НЧ  $\text{Co}$ . Лінії рентгенівської

дифрактограми уширені внаслідок нанорозмірності наночастинок Co і утворюють розмитий максимум, зрушений в бік більших кутів  $2\theta$ , що свідчить про зменшення періодів їх ґраток.

3. 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.
4. Просвічуюча електронна мікроскопія показала, що НЧ Co мають кристалічну структуру гексагональної сингонії та розташовані у аморфній матриці.

## РОЗДІЛ 3

### Електричні та магніторезистивні властивості феромагнітних нанокompозитів Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Co/SiO<sub>2</sub>

#### 3.1. Електричні властивості феромагнітних нанокompозитів Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Co/SiO<sub>2</sub>

Електронний транспорт в ФМНК має декілька властивостей, суттєво відрізняючих такі структури від об'ємних матеріалів. По-перше – висока провідність металічних НЧ відносно діелектричної матриці. Це призводить до існування порога перколяції та концентраційної залежності електропереносу. По-друге – це тунелювання електронів між НЧ. Процес тунелювання залежить від домішок та дефектів в матриці, а також змінюється в залежності від температури. Всі ці властивості надають електронному транспорту в ФМНК комплексний характер.

Механізми електропереносу в феромагнітних нанокompозитах у загальному вигляді підкоряється закону:

$$\ln(\rho) = (T_0 / T)^m \quad (3.1)$$

де:  $T_0$  - константа, яка залежить від матеріалу;

$m$  – показник, який вказує на механізми електропереносу [83].

Для об'ємного матеріалу значення  $m=1/4$  відноситься до стрибкового механізму провідності (закон Мотта). В цьому випадку залежність питомого опору від температури описується виразом (3.2) в припущенні, що щільність квантових станів центрів локалізації електронів на рівні Фермі є постійною величиною або функцією енергії, яка повільно змінюється.

$$\rho = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.2)$$

$$B = \frac{1.66}{a^3 k_B N(E)}, \quad (3.3)$$

де  $A$  - константа, яка не залежить від температури;

$N(E)$  - щільність станів центрів локалізації електронів на рівні Фермі;

$k_B$  - постійна Больцмана;

$a$  - радіус центру локалізації хвильової функції електрона.

Показник  $m=1/2$  температурної залежності електропереносу електронів відноситься до механізму Ефроса-Шкловського (з змінною довжиною стрибка) [84].

Для активаційного механізму електропереносу залежність питомого опору від температури описується формулою (3.1) з показником ступеню  $m=1$ . Константа  $T_0$  в цьому механізмі характеризується як енергія активації стрибка. При високих температурах активаційний механізм вказує на стрибковий механізм по найближчим сусідам [85,86], або на зонну провідність [87]. При низьких температурах ймовірність стрибків по найближчим сусідам та зонна провідність стають незначними. В цьому випадку це вказує на розрив в щільності станів на рівні Фермі [88].

Електричні властивості ФМНК досліджували в температурному інтервалі  $77 \div 300$  К в магнітному полі до 8 кЕ на автоматизованій експериментальній установці з використанням програмного забезпечення, створеного на базі мультиметра Keithley 2700/E зі системою збору даних (рис.3.1).

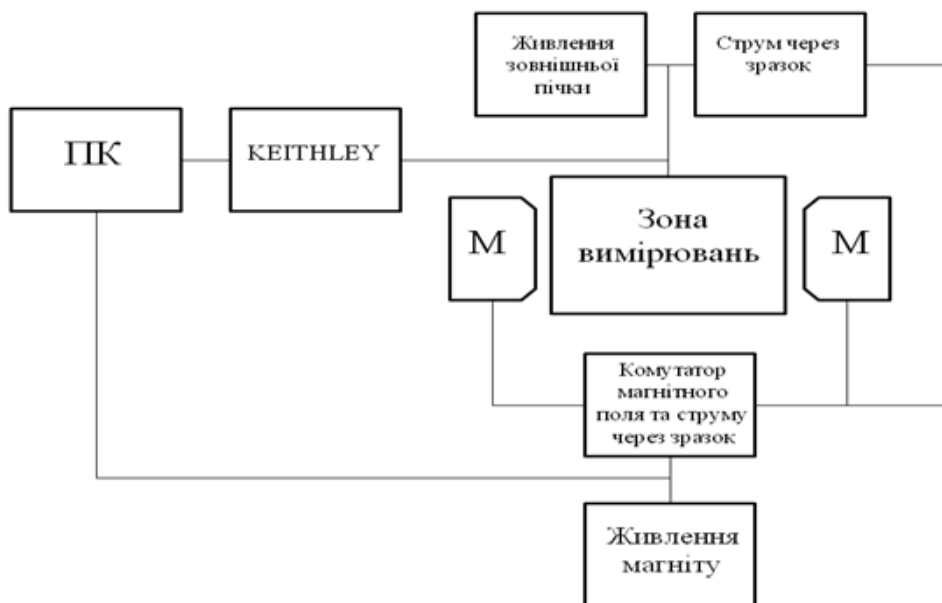


Рисунок 3.1 – Блок-схема установки автоматичного вимірювання електропровідності в магнітному полі

Електричні контакти до зразків ФМНК були виготовлені за допомогою клейкої електропровідної срібної пасту Leitsilber 200 фірми “Hans Wolbring”.

На рис. 3.2 а приведено графік залежності питомого опору  $\rho$  від атомної концентрації кобальту (при кімнатній температурі) для зразків ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Як видно з графіка, поріг перколяції, тобто концентрація нижче якої наночастинки  $\text{Co}$  або їх агломерати ізольовані один від одного діелектричними проміжками, відповідає 43 ат.%. Для зразків, отриманих в технологічному магнітному полі, спостерігалось зменшення порогу перколяції (від 43 до 23 ат.%  $\text{Co}$ ), що пов'язано із зниженням тунельного бар'єру між наночастинками  $\text{Co}$  за рахунок більш упорядкованого формування структури (рис. 3.2 б).

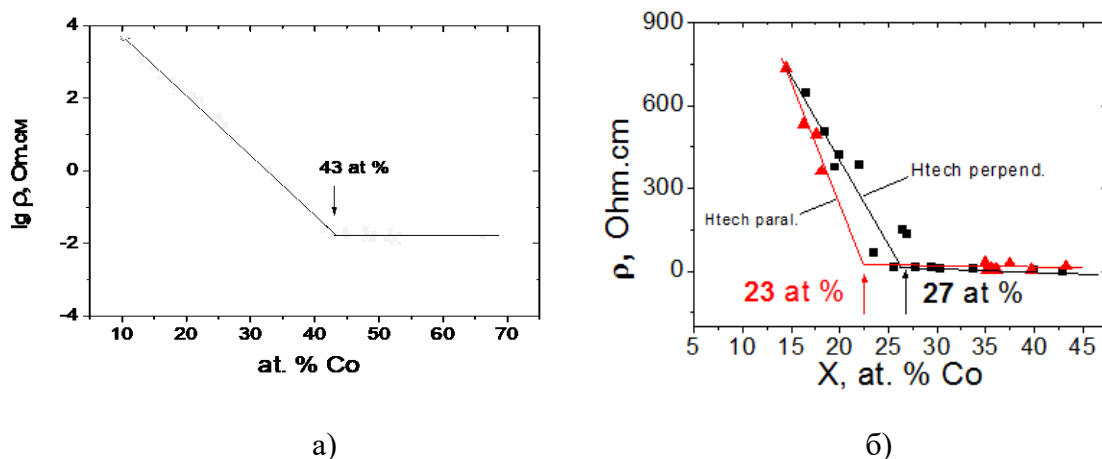


Рисунок 3.2 – Залежність питомого опору ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  від концентрації кобальту отриманих в нульовому технологічному полі  $H_{\text{техн}} = 0$  (а) та паралельному і перпендикулярному технологічному магнітному полі  $H_{\text{техн}} = 700 \text{ E}$  (б)

На рис. 3.3 приведена залежність питомого опору від концентрації  $\text{Co}$  для ФМНК  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ . Оскільки в партіях 702 та 703 було небагато зразків, оцінка порогу перколяції може бути приблизною при  $50 \div 55 \text{ ат.}\% \text{ Co}$ . Ці данні добре корелюють з представленими нижче електричними та магнітними властивостями. Значення порогу перколяції для матриці  $\text{SiO}_2$  вище, ніж для матриці  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (43 ат.%).

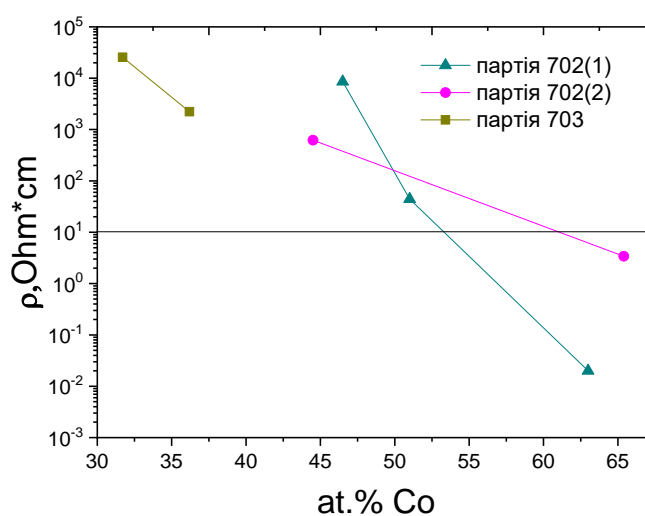


Рисунок 3.3 – Залежність питомого опору ФМНК  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  від концентрації кобальту

Температурні залежності електричного опору зразків ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  представлені на рис.3.4 та 3.5 відповідно.

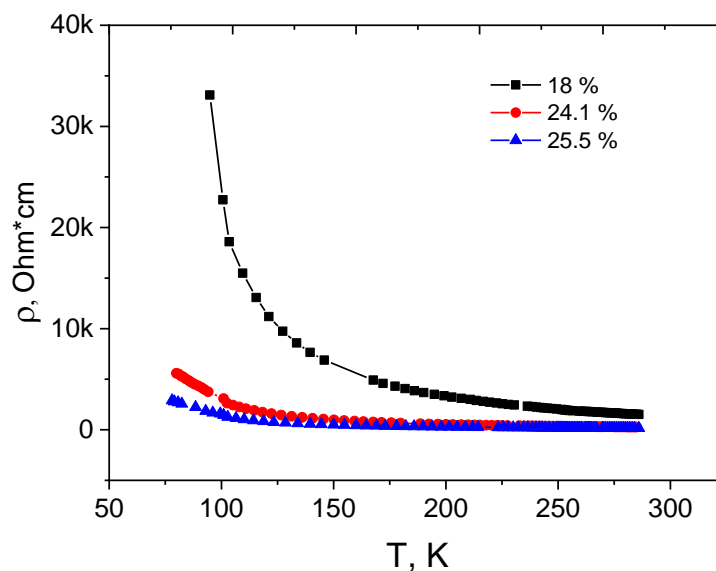


Рисунок 3.4 – Температурна залежність питомого опору ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з різною концентрацією  $\text{Co}$

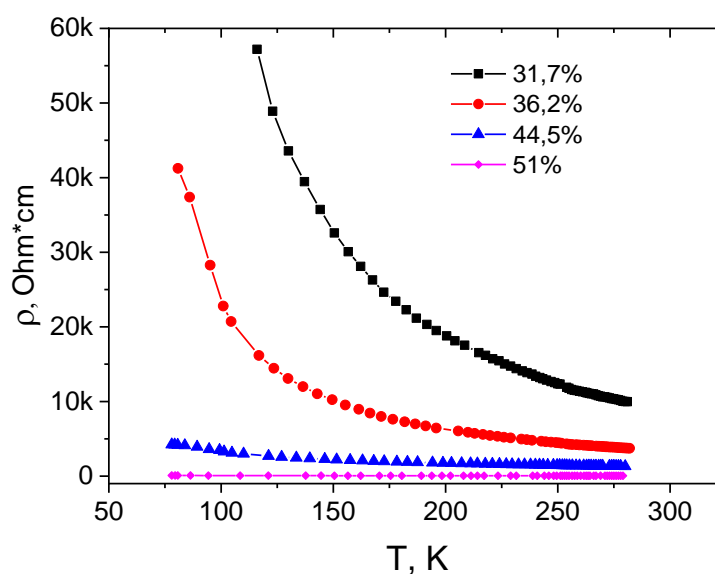


Рисунок 3.5 – Температурна залежність питомого опору ФМНК  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  з різною концентрацією  $\text{Co}$

Для визначення механізму переносу електронів в ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  нами були побудовані температурні залежності питомого опору в координатах  $\ln(\rho/\rho_{280}) \propto f(T^{-1/4})$ .

З рис.3.5 та рис.3.6 видно, що температурна залежність питомого опору ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  в координатах  $\ln(\rho/\rho_{280}) \propto f(T^{-1/4})$  має лінійний характер в області температур  $90 \div 280$  К. Температурні залежності питомого опору ФМНК в координатах  $\ln(\rho/\rho_{280}) \propto f(T^{-1/2})$  та  $\ln(\rho/\rho_{280}) \propto f(T^{-1})$  не показали лінійного діапазону. На підставі цього можна зробити висновок, що для обох матриць електроперенос відбувається за рахунок стрибкового механізму провідності по центрам локалізації і підкоряється закону Мотта.

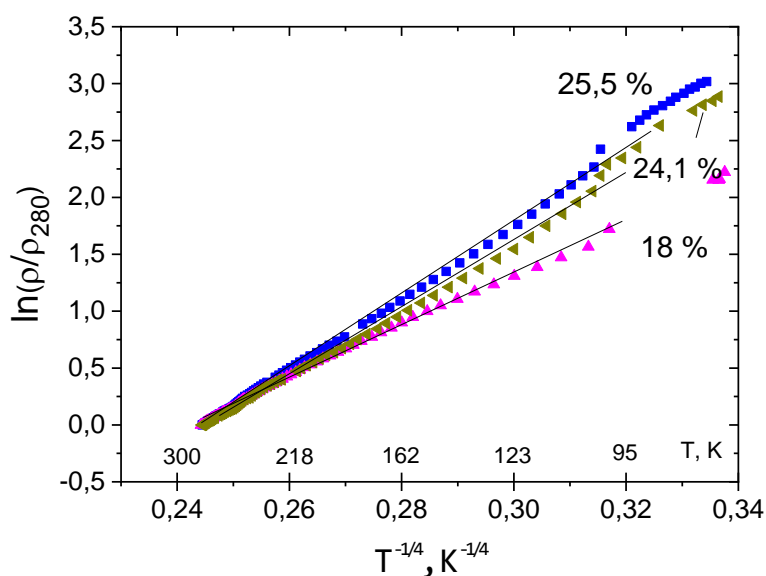


Рисунок 3.6 – Температурна залежність питомого опору ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з різним вмістом  $\text{Co}$  в координатах  $\ln(\rho/\rho_{280}) \propto f(T^{-1/4})$



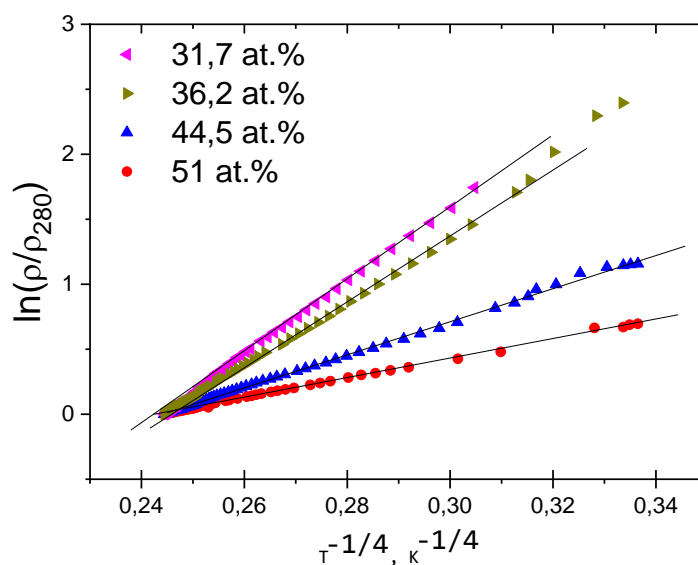


Рисунок 3.7 – Температурна залежність питомого опору ФМНК  $\text{Co/SiO}_2$  з різним вмістом  $\text{Co}$  в координатах  $\ln(\rho/\rho_{280}) \propto f(T^{-1/4})$

Температурні залежності електричного опору зразків ФМНК  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ , вирощених в перпендикулярному до площини зразка технологічному магнітному полі, представлені на рис.3.8.

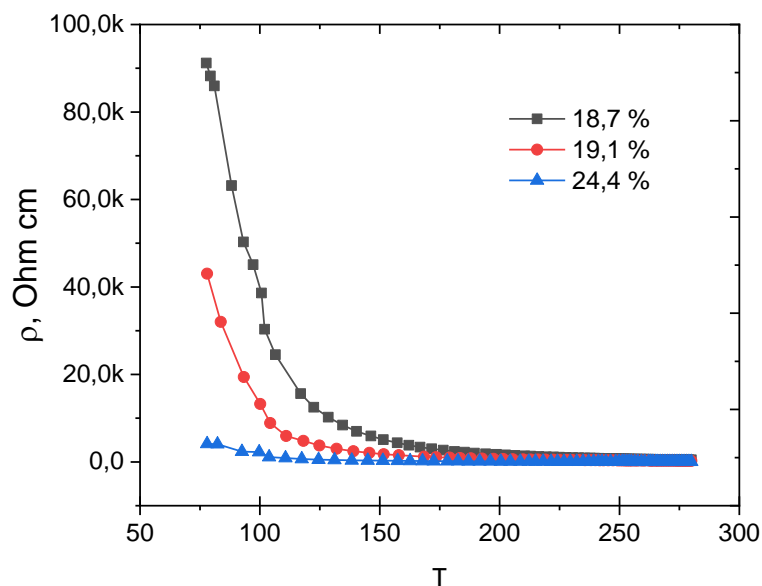


Рисунок 3.8 – Температурна залежність питомого опору ФМНК  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ , вирощених в перпендикулярному технологічному магнітному полі

Для ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , вирощених в перпендикулярному та паралельному технологічних магнітних полях, температурна залежність питомого опору в координатах  $\ln(\rho/\rho_{280}) \propto f(T^{-1/4})$  теж має лінійний характер в області температур  $80 \div 280$  К та 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 (рис.3.9 та рис.3.10).

За допомогою рис.3.7 були визначені значення  $V$  для різних концентрацій  $\text{Co}$  в матриці  $\text{SiO}_2$ . З формули (3.3) та, приймаючи радіус локалізації  $a \approx 0,8$  нм [29], були знайдені значення щільності станів на рівні Фермі  $N(E)$  (див. таблицю 3.1 та рис.3.11).

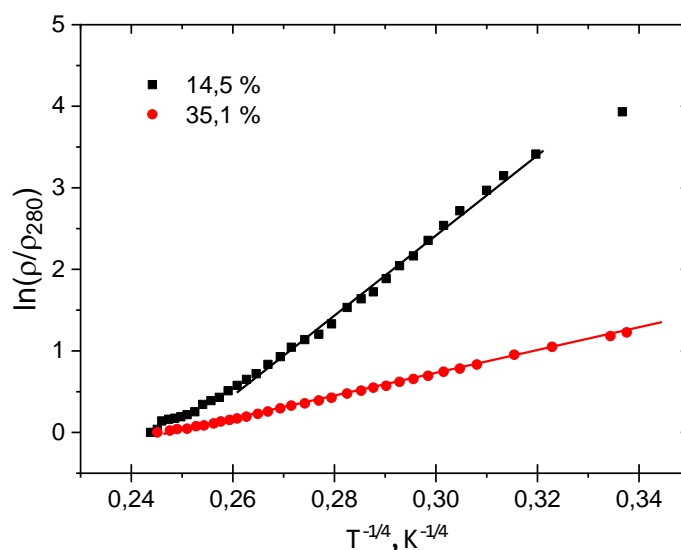


Рисунок 3.9 – Температурна залежність питомого опору ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , вирощених в паралельному магнітному полі з різним вмістом  $\text{Co}$  в координатах

$$\ln(\rho/\rho_{280}) \propto f(T^{-1/4})$$

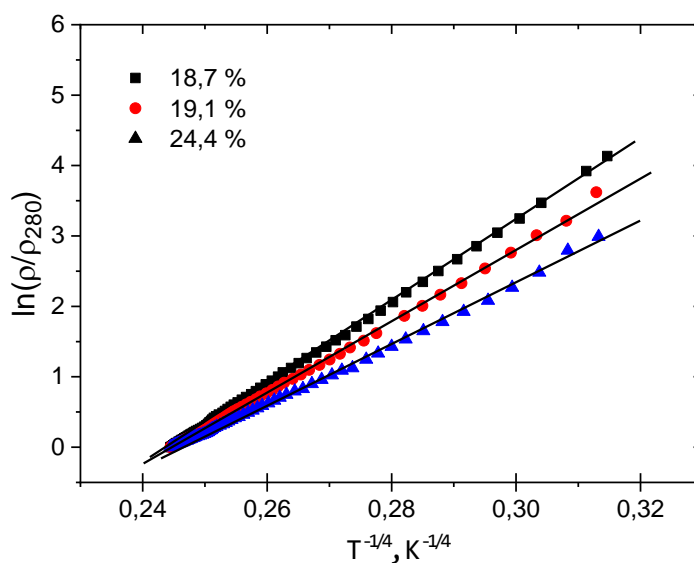


Рисунок 3.10 – Температурна залежність питомого опору ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , вирощених в перпендикулярному магнітному полі з різним вмістом  $\text{Co}$  в координатах  $\ln(\rho/\rho_{280}) \propto f(T^{-1/4})$

Таблиця 3.1 – Параметри ФМНК  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ , визначені за допомогою температурної залежності електропровідності

Вміст $\text{Co}$ , ат.%	$V$ , К	$N(E)$ , $\text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$
31,7	$15^4$	$7,4 \cdot 10^{20}$
36,2	$12,8^4$	$1,4 \cdot 10^{21}$
44,5	$8,5^4$	$7,2 \cdot 10^{21}$
51	$6,4^4$	$2,2 \cdot 10^{22}$
65,4	$3,6^4$	$2,2 \cdot 10^{23}$

Отримані оцінки щільності станів дуже високі, тому що джерелом станів локалізації в ФМНК можуть виступати не тільки дефекти структури діелектричної матриці, а й міжзернові границі  $\text{Co}$  з матрицею  $\text{SiO}_2$ . Зі збільшенням концентрації  $\text{Co}$  щільність станів збільшується і наближається до значень, характерних для аморфних металічних матеріалів.

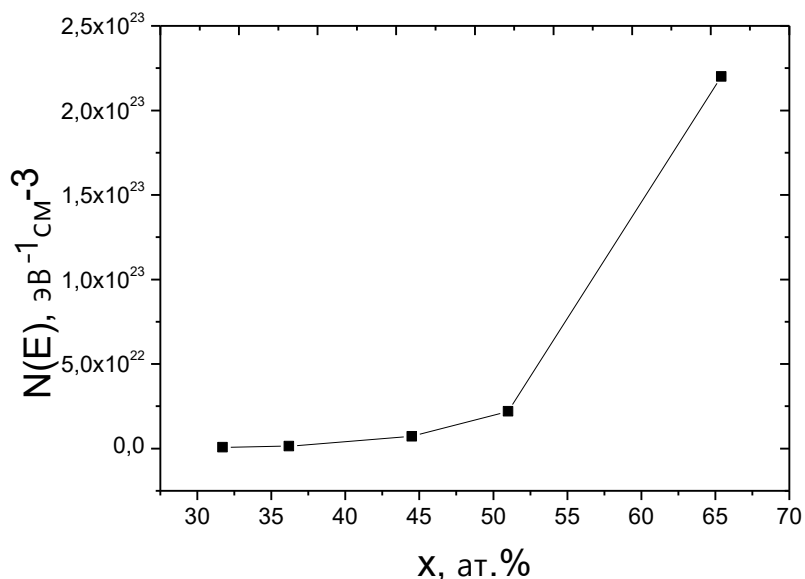


Рисунок 3.11 – Щільність станів на рівні Фермі в залежності від концентрації Co

### 3.2. Магніторезистивні властивості феромагнітних нанокompatитів Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Co/SiO<sub>2</sub>

Магнітоопір ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Co/SiO<sub>2</sub> визначали за допомогою формули :

$$M_R = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \quad (5.1)$$

де R(0), R(H) - опір між контактами без поля і в магнітному полі H відповідно.

Вимірювання  $M_R$  проводили при кімнатній температурі в магнітному полі, яке орієнтовано перпендикулярно площині зразка (інтервал від 0 до 7 кЕ). Як видно з рис. 3.12 та рис. 3.13 магнітоопір від'ємний, тобто опір між контактами із збільшенням H зменшувався. Максимальне значення  $M_R = -3,6 \%$  (H=6,8 кОе) спостерігались в ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (зразок з 28 ат.% Co) з концентрацією Co, що лежить нижче порога перколяції та температурі підкладки  $T_{\text{підкл}} = 150 \text{ C}$ .

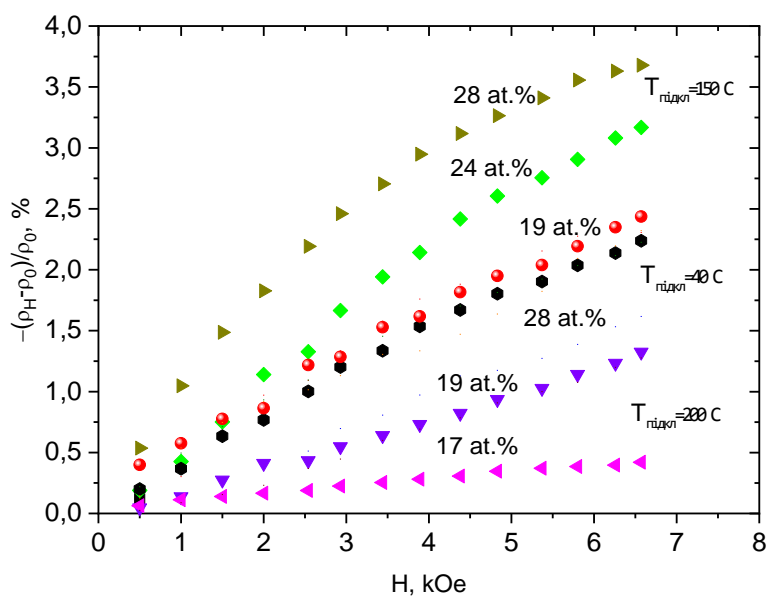


Рисунок 3.12 – Залежність магнітоопору ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  від магнітного поля та температури підкладки при кімнатній температурі

Для ФМНК  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  з 51 ат.%  $\text{Co}$  практично у всьому температурному діапазоні магнітоопір становить близько 1,5%.

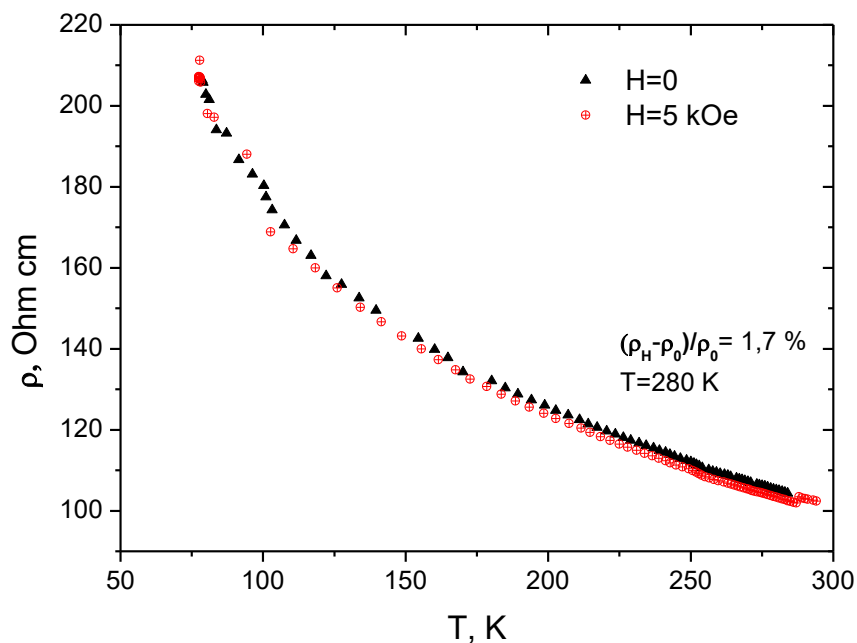


Рисунок 3.13 – Температурна залежність питомого опору ФМНК  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  з 51 ат.%  $\text{Co}$  без магнітного поля і при  $H = 5$  кЕ

### 3.3. Висновки до розділу 3

1. Досліджено температурні залежності питомого опору ФМНК з різними матрицями. В координатах  $\ln(\rho/\rho_{77}) \propto (1/T)^{1/4}$  в діапазоні температур 90-280 К для обох матриць питомий опір лінійний і пояснюється стрибковим механізмом перенесення електронів зі змінною довжиною стрибка по локалізованим станам (мотівський механізм).
2. Для зразків ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , вирощених в магнітному полі, визначено 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.
3. 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.

## РОЗДІЛ 4

### Магнітні властивості ФМНК $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Co}/\text{SiO}_2$

4.1. Дослідження залежності магнітного моменту ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  від температури та магнітного поля

Особливості магнітних властивостей ФМНК визначаються розміром та/або різною морфологією НЧ [89-93]. Великі ферромагнітні НЧ розбиваються на однорідно намагнічені області – домени. Однак така доменна структура енергетично не вигідна, якщо розмір НЧ менше деякого критичного значення (поверхнева енергія границь наночастинок стає порівняною або більшою, ніж її об'ємна енергія). В цьому випадку для НЧ енергетично вигідний однодомений стан і всі її магнітні моменти орієнтовані уздовж напрямку вісі легкого намагнічування. Це приводить до того, що зменшення розміру часток звільняє магнітні моменти від утримуючих їх сил кристалічної анізотропії за рахунок теплових флуктуації, які існують на мікроскопічному рівні, і дозволяє намагніченості флюктувати від одного напрямку осі легкого намагнічування до іншого так само, як і в ідеальному парамагнетику.

Магнітні властивості ФМНК на основі НЧ кобальту в матриці  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , осаджених в магнітному полі були досліджені шляхом вимірювання магнітного моменту (M) надпровідним квантовим інтерферометром (SQUID) в температурному інтервалі 4,2÷250 К. Дослідження магнітних властивостей  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  проведено за допомогою системи 9T-PPMS (Quantum Design) з використанням опції вібраційного магнітометру (VSM) інтервалі 4,2÷350 К в магнітних полях до 90 кЕ. При вимірюванні температурної залежності намагніченості M використано процедури ZFC і FC. Експериментальна залежність M(T) при ZFC вимірювали після охолодження зразку від 300 до 5 К у нульовому магнітному полі. Дослідження в режимі FC також виконували при нагріванні, зберігаючи весь час (при охолодженні та нагріванні) те ж саме зовнішнє магнітне поле.

Температурні залежності намагніченості  $M_{ZFC}(T)$  і  $M_{FC}(T)$ , досліджені в режимах ZFC і FC, представлені для зразків ФМНК  $Co/Al_2O_3$  (рис. 4.1) та  $Co/SiO_2$  (рис. 4.2) з концентрацією  $Co$  нижче (28,2 ат.% для матриці  $Al_2O_3$  та 31,7 ат. % для матриці  $SiO_2$ ) і вище (48,5 ат.% для матриці  $Al_2O_3$  та 65,4 ат.% для матриці  $SiO_2$ ) порогу перколяції.

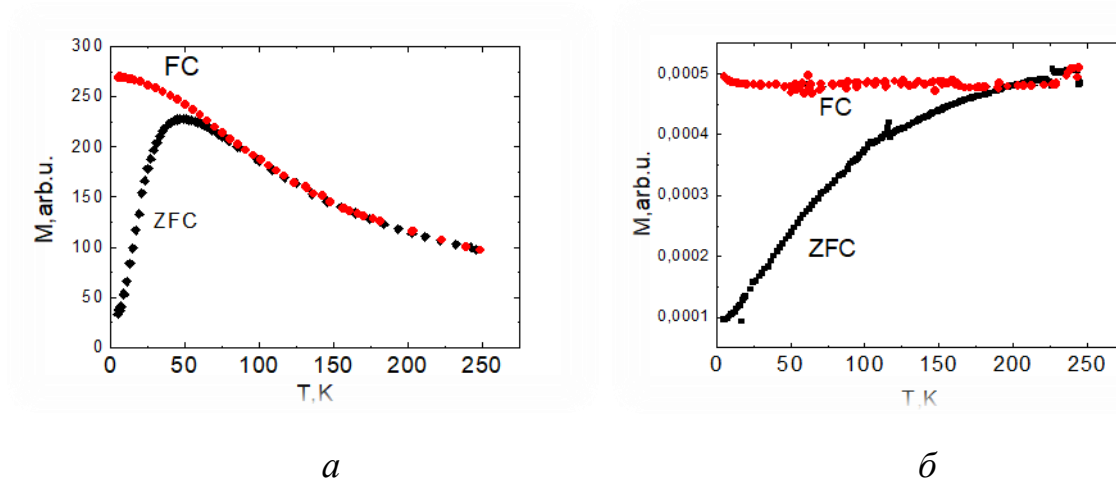


Рисунок 4.1 – Температурна залежність намагнічення одиниці об'єму ФМНК  $Co/Al_2O_3$  з 28,2 ат.%  $Co$  (а) та 48,5 ат.%  $Co$  (б) в режимах ZFC і FC

Для зразків з концентрацією  $Co$  нижче порогу перколяції (31,7 ат.%  $Co$ ) крива  $M_{ZFC}(T)$  демонструє максимумом при  $\sim 48$  К для матриці  $Al_2O_3$  та  $\sim 50$  К для матриці  $SiO_2$ , а  $M_{FC}(T)$  постійно зменшується в усьому вимірюваному діапазоні температур.  $M_{ZFC}(T)$  і  $M_{FC}(T)$  перекриваються при високих температурах. Для зразків з концентрацією  $Co$  вище порогу перколяції  $M_{ZFC}(T)$  і  $M_{FC}(T)$  розходяться нижче 300 К, і обидві ці залежності демонструють повільне збільшення намагніченості зі збільшенням температури у цілому вимірюваному діапазоні температур для матриці  $SiO_2$  (рис.4.2), а для матриці  $Al_2O_3$  намагніченість  $M_{FC}(T)$  не змінюється у всьому температурному діапазоні.

Криві намагніченості  $M(H)$ , виміряні при 5 і 300 К для ФМНК  $Co/SiO_2$ , показані на рисунках 4.3 і 4.4 відповідно. Для більш зручного порівняння ці залежності представлені за допомогою нормованих значень магнітного моменту.



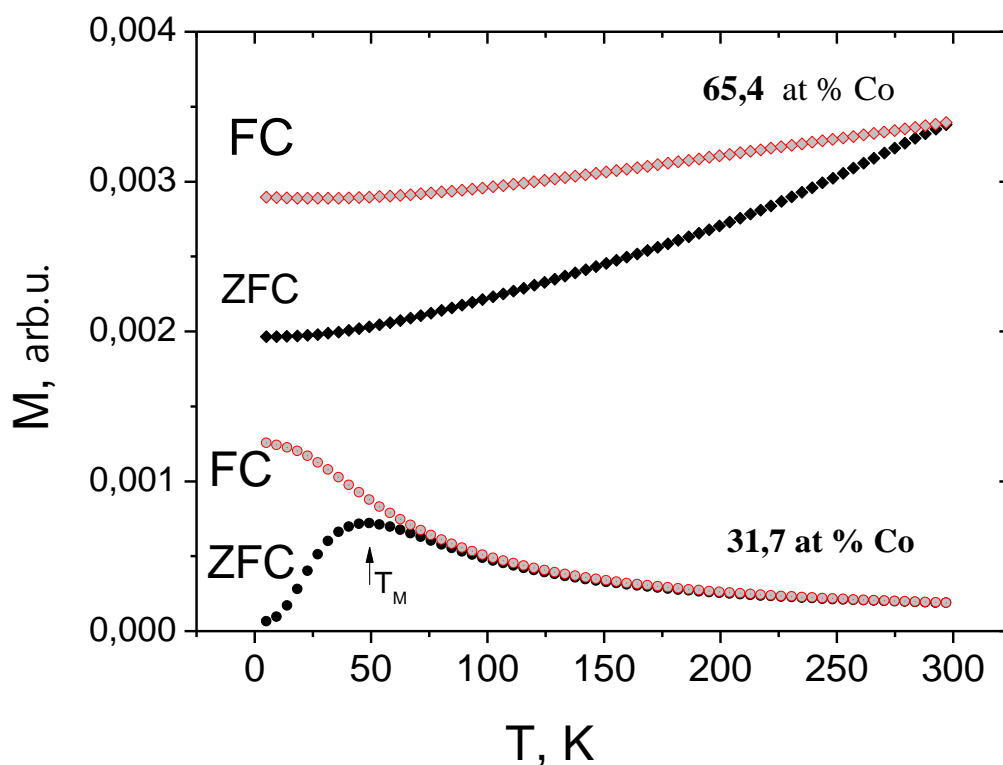


Рисунок 4.2 – Температурна залежність намагнічення одиниці об’єму ФМНК  $\text{Co/SiO}_2$  з 31,7 ат.% Co та 65,4 ат.% Co в режимах ZFC і FC

Криві намагніченості, досліджені при 5 К, виявляють гістерезисну поведінку для обох зразків з коерцитивністю  $H_C$  1877 Ое та 1341 Ое для зразків з 31,7 ат.% Co та 65,4 ат.% Co відповідно (вставка на рис. 4.3). При збільшенні магнітного поля до 9 Т залежності  $M(H)$  демонструють повільне магнітне насичення, подібне для обох зразків. На відміну, при 300 К, для зразка з 31,7 ат.% Co ми не спостерігаємо петлю гістерезису, а для зразка з 65,4 ат.% Co присутня коерцитивність 82 Ое, більш того, він демонструє набагато швидший процес насичення, ніж зразок з 31,7 ат.% Co нижче порогу перколяції (рис. 4.4).

Магнітна поведінка зразка нижче порогу перколяції типова для суперпарамагнітної системи з блокуванням магнітних моментів наночастинок зі зменшенням температури [37]. 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.

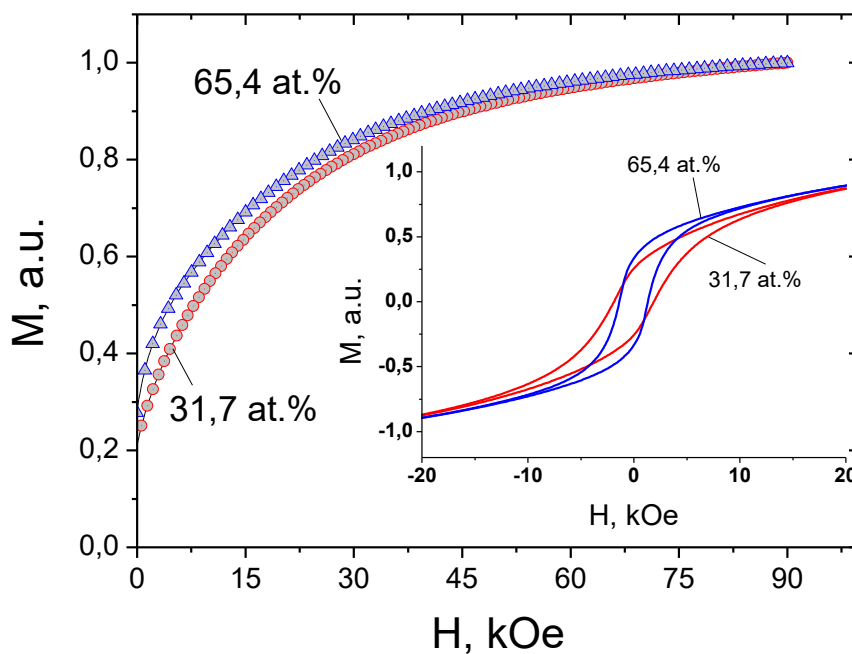


Рисунок 4.3 – Залежність намагнічення від магнітного поля ФМНК  $\text{Co/SiO}_2$  з 31,7 та 65,4 ат.% Co при 5 К

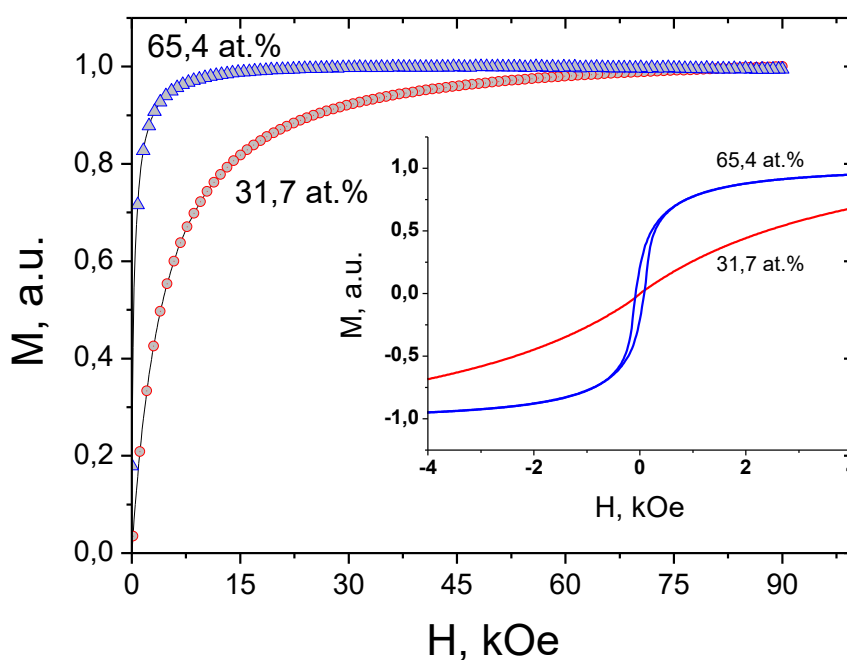


Рисунок 4.4 – Залежність намагнічення від магнітного поля ФМНК  $\text{Co/SiO}_2$  з 31,7 та 65,4 ат.% Co при 300 К

Поява максимуму на кривих  $M_{ZFC}(T)$  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:

$$T_B = \frac{k_{eff}V}{k_B \ln(\tau_m / \tau_0)}, \quad (4.1)$$

де  $\tau_0$  – частота поворотів магнітних моментів наночастинок (типове значення  $\tau_0 = 10^{-9}$  с [94]);

$\tau_m$  – характерний час вимірювання (для звичайної магнітометрії  $\tau_m = 10^2$  с).

Дослідження СЕМ для зразка з 31,7 ат.% Со показують, що більшість наночастинок Со мають діаметр порядку 10 нм. Якщо припустити, що  $D = 10$  нм і  $T_B = 48$  К, простий розрахунок ефективної анізотропії  $K_{eff}$  з наведеного вище відношення 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 ( $\sim 4 \cdot 10^6$  ерг/см<sup>3</sup> ( $4 \cdot 10^5$  Дж/м<sup>3</sup>)) [95], і ближче до значення для магнітом'якого fcc-Co ( $\sim 3,5 \cdot 10^5$  ерг/см<sup>3</sup> ( $3,5 \cdot 10^4$  Дж / м<sup>3</sup>) [96] –  $\approx 2,7 \cdot 10^6$  ерг/см<sup>3</sup> ( $2,7 \cdot 10^5$  Дж / м<sup>3</sup>) [97]).

Слід зазначити, що не існує єдиної, чітко визначеної величини  $K_{eff}$  для нанометрового розміру частинок кобальту, і спостережувані значення коливаються від  $10^5$  ерг/см<sup>3</sup> ( $10^4$  Дж/м<sup>3</sup>) до  $10^7$  ерг/см<sup>3</sup> ( $10^6$  Дж / м<sup>3</sup>) [98 - 100]. Це пояснюється тим, що магнітна енергія наночастинок є результатом різних вкладів, а саме: кубічної магнітокристалічної, поверхневої, форми та магнітопружної анізотропії. Останні результати показують, що для наночастинок Со з  $D < 3$  нм поверхнева анізотропія домінує, тоді як для більших наночастинок ( $D > 3$  нм) анізотропія форми є визначальною [101, 102]. Експериментально також було встановлено, що для майже сферичних наночастинок 20 нм fcc-Co, наявність планарних дефектів, таких як подвійні границі та дефекти упаковки, змінюють магнітокристалічну анізотропію, що призводить до анізотропії форми, яка повинна бути порядку

$10^5$  ерг/см<sup>3</sup> ( $10^4$  Дж/м<sup>3</sup>) [94]. Таким чином, обґрунтовано припустити, що значення  $K_{\text{ефф}} = 3,2 \cdot 10^5$  ерг/см<sup>3</sup> ( $3,2 \cdot 10^4$  Дж/м<sup>3</sup>) оцінене для 703-2 може збільшитися за рахунок одноосової анізотропії Co наночастинок, визваних дефектами.

Для зразка з більшою концентрацією (65,4 ат.% Co) суперпарамагнітна поведінка не виявлена до 300 К. Ненульова коерцитивність, що спостерігається при кімнатній температурі (82 Ое) та температурних залежностях кривих ZFC-FC (отримана після охолодження з нерівноважного теплового стану) вказує на те, що цей зразок складається з 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 осаженого 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>. Ці значення близькі до значення  $M_S$  1420 ему/см<sup>3</sup> для об'ємного металевого кобальту [103]. Для зразка з 65,4 ат.% Co спостерігається насичення намагніченості навіть трохи вище, що може бути пов'язано з неточністю у визначенні концентрації зразка. Однак при 300 К, ми спостерігаємо значні втрати насичення намагніченості для обох зразків. Отримані значення  $M_{9T, 300K}$  складають 558 і 706 ему/см<sup>3</sup> для зразків 31,7 та 65,4 ат.% Co, відповідно. 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). Слід зазначити, однак, що зразки ФМНК Co/SiO<sub>2</sub> не виявляють жодного ефекту обмінного зміщення, що свідчить про те, що ступінь можливого поверхневого окислення наночастинок дуже низький.

На рис. 4.5 представлені результати дослідження магнітного моменту ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> від магнітного поля.

В зразках з 28,2 ат. % Co при охолодженні спостерігається перехід від суперпарамагнітного стану у феромагнітний (рис. 4.5 а), що означає превалювання

обмінної взаємодії між частинками  $\text{Co}$  порівняно з тепловою енергією. При максимальній концентрації кобальту (42,2 ат. %) спостерігається петля гістерезису (феромагнітний стан) в усьому дослідженому інтервалі температур (рис. 4.5 б).

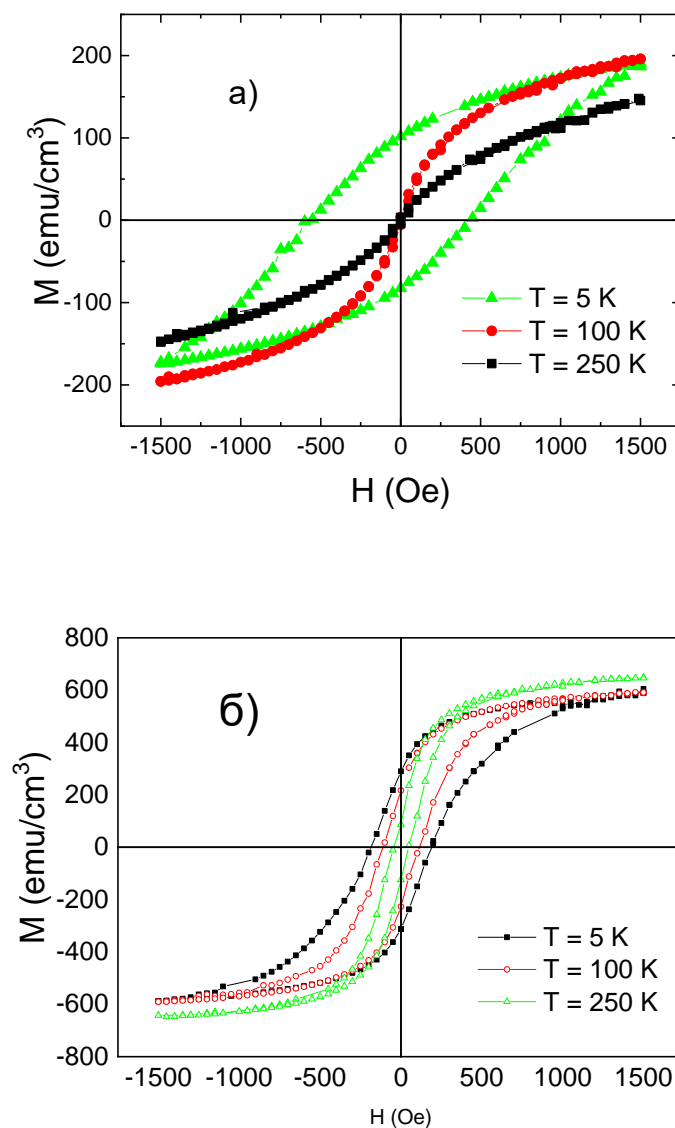


Рисунок 4.5 – Залежність намагніченості ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  від магнітного поля з 28,2 ат. %  $\text{Co}$  (а) та 42,2 ат.%  $\text{Co}$  (б) при різних температурах

На рис. 4.6 наведені залежності магнітного моменту  $M$  від температури. Температура максимуму (температура блокування  $T_B$  феромагнітних НЧ)  $M(T)$  для режиму ZFC в ФМНК, пов'язана з дисперсією НЧ по розмірах. Магнітна анізотропія форми окремих НЧ, осі легкого намагнічення яких хаотично розміщені в матриці

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , є причиною переходу у суперпарамагнітний стан при збільшенні температури.

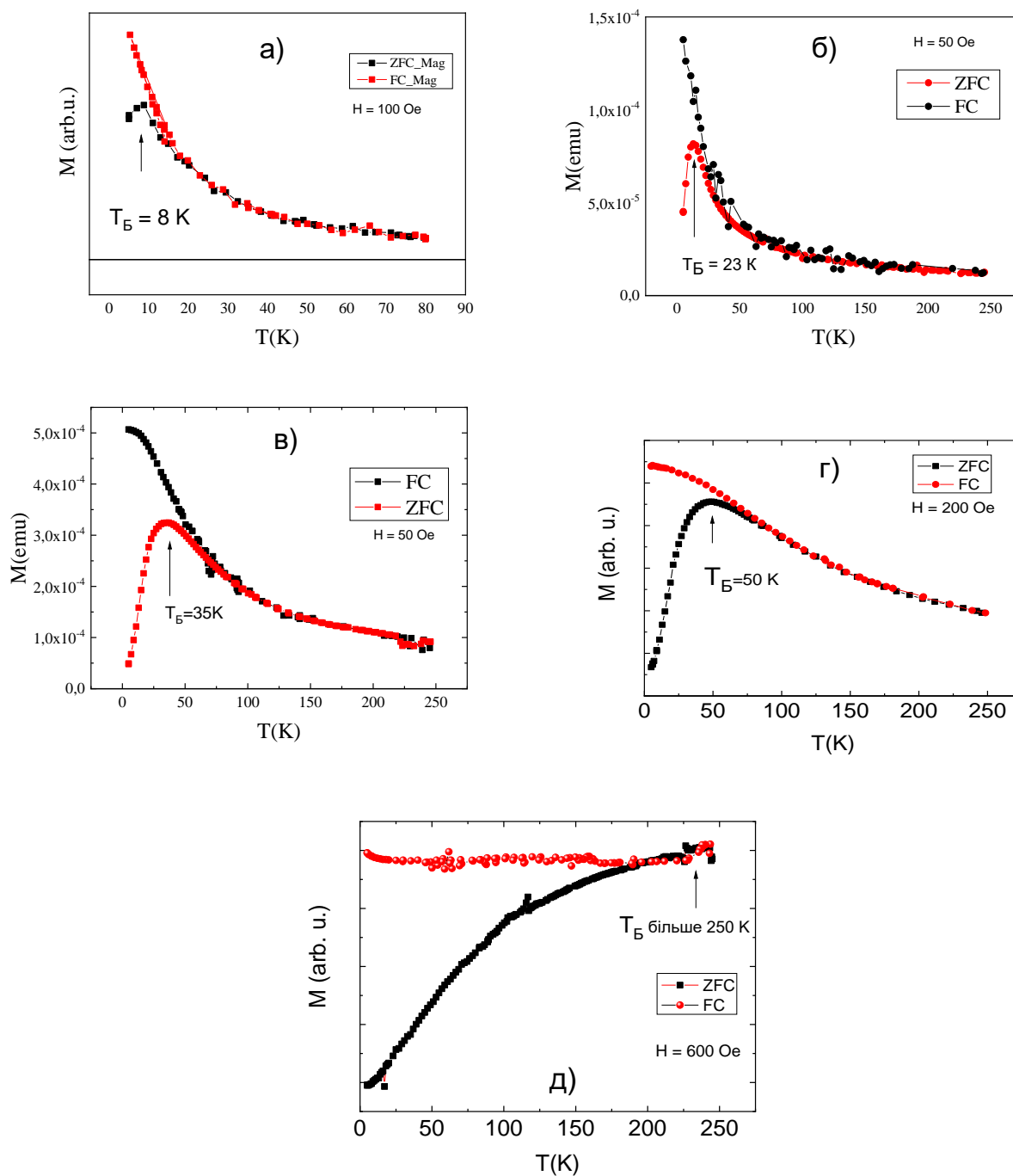


Рисунок 4.6 – Температурна залежність намагнічення одиниці об'єму ФМНК

$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з різною концентрацією  $\text{Co}$  в режимах ZFC і FC: а) - 4 ат.%;

б) - 12,3 ат.%; в) - 19,3 ат.%; г) - 28,2 ат.%; д) - 48,5 ат.%

В Таблиці 4.1 показано залежність  $T_B$  зі зростанням концентрації кобальту в ФМНК. Останнє є причиною збільшення розмірів НЧ Co.

Таблиця 4.1 – Залежність  $T_B$  від концентрації НЧ Co.

Конц., ат.%	12,3	18,1	19,1	28,2	48,5
$T_B$ , К	8	23	35	50	200

Температури максимуму для зразків, сформованих в паралельному ( $T_{||}$ ) і перпендикулярному ( $T_{\perp}$ ) технологічних магнітних полях (рис.4.7), відрізняються:  $T_{s||} < 5$  К,  $T_{s\perp} \sim 20$  К. Це, ймовірно, пов'язано зі збільшенням магнітного поля в площині легкого намагнічування зразка, яке викликає переважну орієнтацію довгих вісей НЧ Co.

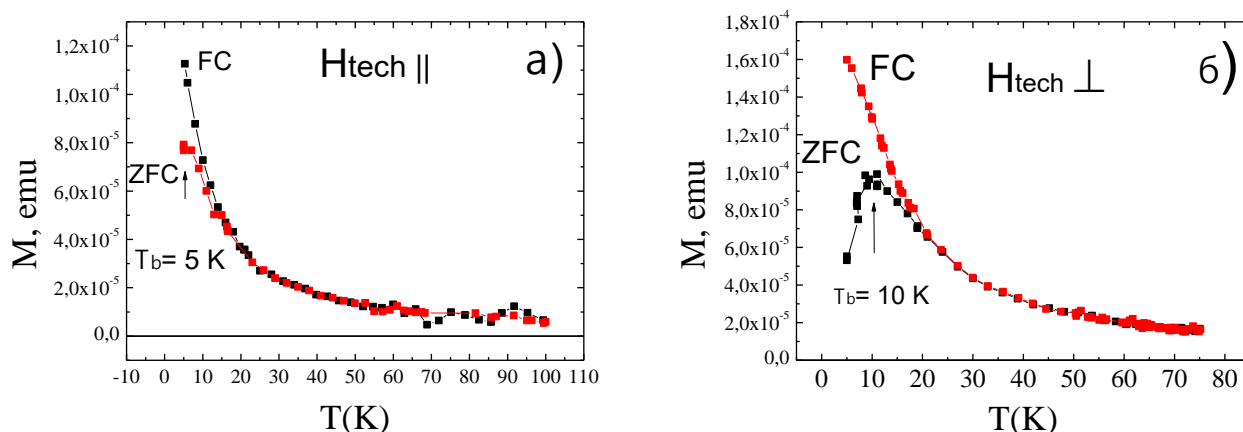


Рисунок 4.7 – Температурна залежність намагніченості шарів ФМНК з близьким вмістом Co, вирощених в магнітному полі в режимах ZFC і FC. а)  $H_{\text{техн}}$  перпендикулярно площині підкладки; б)  $H_{\text{техн}}$  паралельно площині підкладки

Для ФМНК Co/SiO<sub>2</sub> проведена оцінка середнього об'єму наночастинок Co за допомогою вимірювання магнітного моменту в залежності від температури [32]. Використовуючи експериментальну залежність  $M(H)$  та відомий вираз  $M = \chi N$ ,

можна побудувати графік оберненої магнітної сприйнятливості від температури (рис.4.8):

$$1/\chi = (3k_B / x M_s^2 V) (T - \theta) \quad (4.2)$$

де  $\chi$  – магнітна сприйнятливість (безрозмірна величина);

$k_B$  – коефіцієнт Больцмана;

$x$  – ат.% Со;

$M_s$  – магнітний момент насичення на одиницю об'єму;

$V$  – середній об'єм частинок;

$\theta$  – стала Вейса.

Залежність  $1/\chi$  (Т) має вигляд прямої, що підтверджує виконання закону Кюрі-Вейса. Враховуючи експериментальні значення тангенсу кута нахилу залежності  $1/\chi$  (Т) та вираз (4.2), проведена оцінка середнього розміру наночастинок яка дорівнює  $\sim 6$  нм при величині експериментального значення магнітного моменту насичення, яке можна отримати із рис. 4.3  $M_s=558$  Е. Отримані значення розмірів НЧ Со порівняні з СЕМ зображеннями для зразка з вмістом кобальту 31,7 ат.% (розмір НЧ від 7 до 13 нм ), що по порядку величини підтверджує наші розрахунки за допомогою виразу (4.2).

Слід зазначити, що нами при розрахунках розміру НЧ Со було враховано також діамагнетизм підкладки полікору ( $Al_2O_3$ ) та матриці  $SiO_2$  за допомогою графіку залежності оберненої магнітної сприйнятливості від температури при  $T = \infty$ , виходячи з того, що експериментальні значення магнітної сприйнятливості зразку Со/ $SiO_2$  можна представити як суму суперпарамагнетизму наночастинок Со та діамагнетизму підкладки з матрицею.



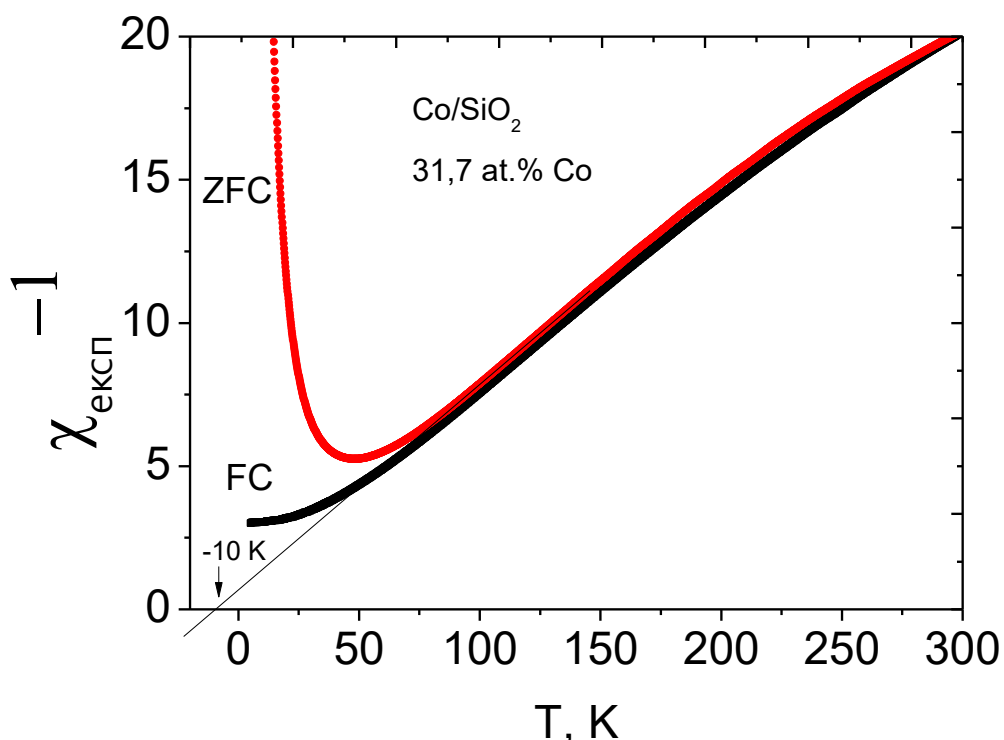


Рисунок 4.8 – Температурна залежність оберненої магнітної сприйнятливості ФМНК Co/SiO<sub>2</sub> з 31,7 ат.% Co в режимі ZFC і FC

#### 4.2. Магнітний обмінний зсув в ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Явище магнітного обмінного зсуву МЕВ (magnetic exchange bias), зсув петлі гістерезису вздовж осі магнітного поля, спостерігається у ферромагнітно (ФМ) - антиферромагнітних (АФМ) структурах. Він зустрічається в системах, де температура Кюрі ферромагнітної фази перевищує температуру Нееля антиферромагнітної фази.

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 МЕВ відноситься до взаємодії магнітного обміну між магнітними моментами Co і CoO на їх інтерфейсі.

У результаті обмінної магнітної взаємодії в атомному шарі CoO, що знаходиться на інтерфейсі НЧ Co, магнітні моменти іонів Co орієнтуються

паралельно магнітним моментам Co в металевій однодоменній ФМ НЧ. При вимірі петлі гістерезису зі зміною напрямку магнітного поля, магнітний момент НЧ Co, а, отже, магнітні моменти всіх складових його атомів переорієнтуються. В той же час напрямки намагніченості шарів АФМ CoO залишаються попередніми. Шар АФМ запобігає обертанню магнітного моменту ФМ Co на інтерфейсі Co/CoO. Зворотна переорієнтація магнітного моменту Co в таких структурах потребує більшого магнітного поля в протилежному напрямку порівняно з ситуацією, коли Co НЧ не покриті шаром CoO. Таким чином, обмінна енергія на інтерфейсі зростає, і з'являється магнітна анізотропія  $E_a = -k_a \cos\theta$  ( $\theta$  - кут між орієнтацією магнітних моментів Co на інтерфейсі (у найближчому шарі АФМ) та магнітним полем H). Значення константи анізотропії  $k_a$  досягає  $\sim 105$  Дж/м<sup>3</sup>. Це призводить до зміщення центру петлі гістерезису в бік негативного магнітного поля (відносно напрямку першого застосування). Такий зсув називається "магнітним обмінним зсувом" і визначається рівнянням:

$$MEB = \frac{1}{2}(H_c^- + H_c^+), \quad (4.3)$$

де:  $H_c^-$ ,  $H_c^+$  - коерцитивні сили для негативного та позитивного напрямків магнітного поля.

В таблиці 4.2 приведені характеристики зразків, в яких досліджувався магнітний обмінний зсув.

Таблиця 4.2 –Характеристика досліджуваних зразків

№ зразку	$T_{\text{конд}}, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{Co,at. \%}}$	Товщина $\delta, \mu\text{m}$
303-9	80	12.27	16.8
303-14	80	22.42	18.4
302-22	145	42.87	7.57

Найбільш виразні петлі гістерезису показані для зразка з 42,87 ат.% Со (рис. 4.9). Петлі вимірювали при трьох температурах 5 К, 150 К, 300 К. Коерцитивне поле зменшується від 629 Е 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 ( $M_{EB} = 58$  Ое). Ці результати опубліковані в [104].

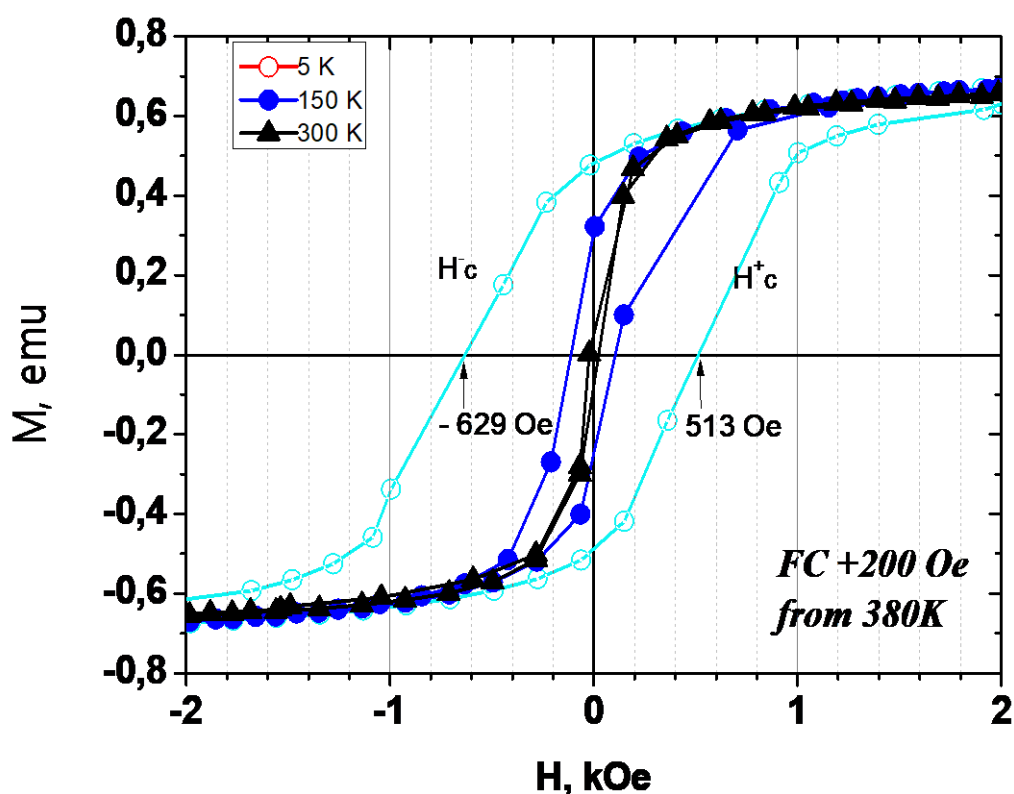


Рисунок 4.9 – Петлі гістерезису ФМНК  $Co/Al_2O_3$  з 42,87 ат.% Со при різних температурах

Залежність МЕВ від вмісту Со в ФМНК при  $T = 5$  К для зразків, охолоджених від 380 К в магнітному полі  $H = 10$  кОе, показано на рис.4.10, що погоджується з [105], але в нашому випадку величина МЕВ на два порядки менша.

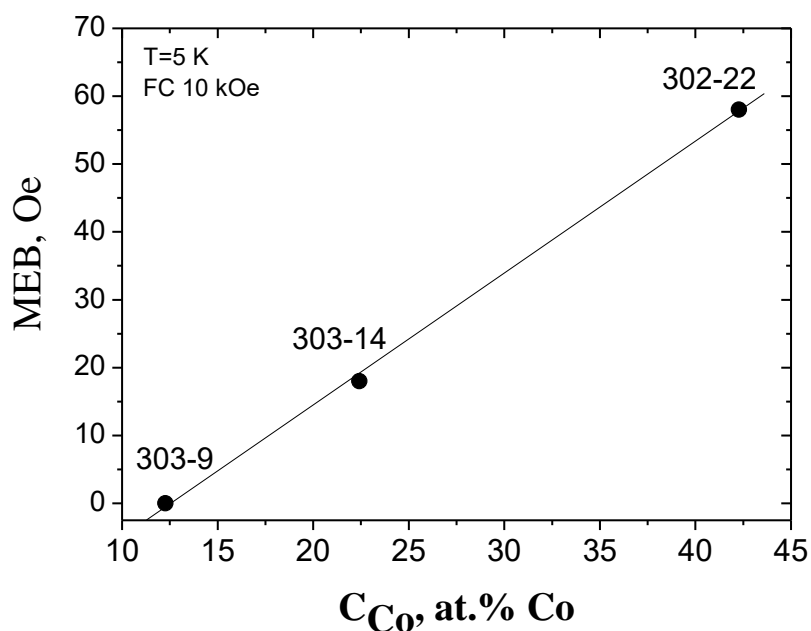


Рисунок 4.10 – Залежність величини зміщення магнітного обміну в ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> від концентрації кобальту

Зростання магнітного обмінного зсуву можна пояснити 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 МЕВ. Цікаво, що для певного значення магнітного поля (у нашому випадку 200 Oe) МЕВ має ділянку насичення (рис. 4.11). Це означає, що обмінна енергія Co/CoO НЧ в цьому полі досягає своєї максимальної величини, і подальше збільшення магнітного поля не призводить до збільшення МЕВ.

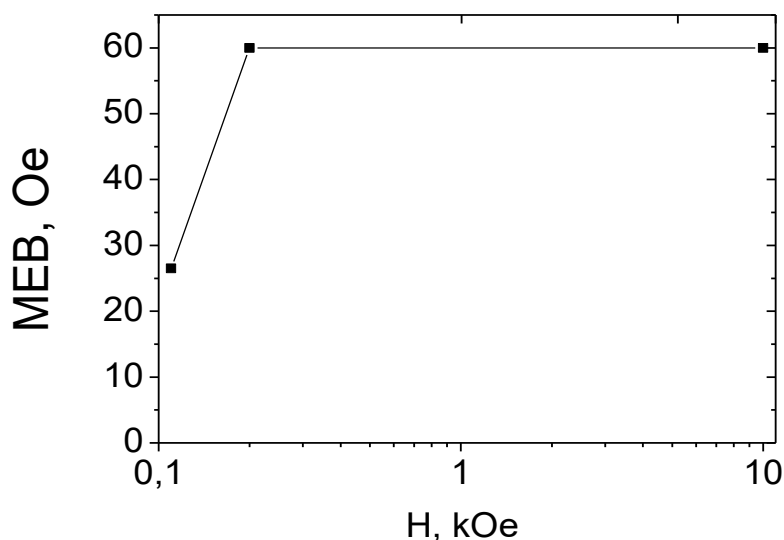


Рисунок 4.11 – Залежність магнітного обмінного зсуву в зразку ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  від магнітного поля в режимі FC при  $T = 5 \text{ K}$

Результати інших експериментальних досліджень МЕВ для ФМНК з  $\text{Co}/\text{CoO}$  НЧ в діелектричних матрицях проведені у публікаціях [53, 106-108] та наведені в таблиці 4.3:

Таблиця 4.3 – Параметри наночастинок  $\text{Co}/\text{CoO}$  в діелектричних матрицях

Метод осадження	Композит	Розмір НЧ, нм	МЕВ	Посилання
Two-crucibles EB PVD	$\text{Co}/\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	7	0.058 кЕ при 5 К	Наші дослідження
Pulsed laser deposition	$\text{Co}/\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Si(111)	2	0 кЕ при 5 К	[106]
Standard reactive sputtering	$\text{Co}/\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Si(111) $\text{Co}/\text{CoO}$ Si(111)	5	0.05 кЕ при 5 К 7.4 кЕ при 5 К	[53]
Laser-ablated	$\text{Co}/\text{CoO}/\text{ZrO}_2$	~2	0.9 кЕ при 1.8 К	[107]
Magnetron sputtering	$\text{Co}/\text{CoO}/\text{MgO}$ Si(100)	5	2.46 кЕ при 2 К	[108]

Можна припустити, що така низька величина МЕВ в нашому випадку може бути обумовлена невеликою товщиною шару  $\text{CoO}$ . Дійсно, відповідно до [53]:

$$MEB \propto J_{FM-AFM} \propto \sqrt{t_{AFM}} \quad (4.4)$$

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

$t_{AFM}$  - товщина шару АФМ.

Крім того, невідповідність між періодами решітки НЧ та діелектричною матрицею, як зазначали автори [53,108], призводить до значного зниження значення МЕВ. Таким чином, спостерігається найменше значення МЕВ, яке дорівнює 58 Ое для діелектричної матриці  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (невідповідність кристалічної решітки для  $\text{Co}$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 42,6%, тоді як для  $\text{MgO}$  - 1,1%).

Але існує й інша причина низької величини МЕВ. Ця причина - недосконала структура оболонки  $\text{CoO}$ , яке проявляється: 1) через негомогенний характер (нановключення  $\text{CoO}$  в наночастинки  $\text{Co}$ ) [53]; 2) через великі напруження, спричинені великою невідповідністю між НЧ  $\text{Co/CoO}$  та матрицею  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [108].

#### 4.3. Висновки до розділу 4

1. Досліджені магнітні властивості ФМНК  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co/SiO}_2$  в залежності від температури та магнітного поля. Показано, що на відміну від  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  ФМНК  $\text{Co/SiO}_2$  продемонстрував значно меншу коерцитивну силу, що є результатом впливу силіцидних фаз кобальту і антиферомагнітного  $\text{CoO}$ .
2. 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
3. Для ФМНК  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  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 Со і зі збільшенням внутрішнього магнітного поля ФМНК в площині легкого намагнічування зразка.

4. Показано метод визначення розмірів наночастинок кобальту ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ , які знаходяться в суперпарамагнітному стані, за допомогою дослідження температурної залежності намагнічення.
5. Вперше для ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з вмістом Со в інтервалі  $12 \div 43$  ат.%, вирошеного методом двухтігельного електронно-променевого розпилення, виявлений невеликий "магнітний обмінний зсув" (58 Е), пов'язаний з магнітною взаємодією феромагнітного ядра НЧ Со з його оболонкою у вигляді антиферомагнітного шару СоО.

## РОЗДІЛ 5

Термоелектричні властивості феромагнітних нанокompозитів  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ 

Термоелектричні властивості ФМНК досліджували в температурному інтервалі  $77 \div 300$  К в магнітному полі до 5 кЕ. Електричні контакти до зразків ФМНК були виготовлені за допомогою клейкої електропровідної срібної пасті Leitsilber 200 фірми “Hans Wolbring”. Виміри середньої температури зразка і його градієнта ( $\sim 15$  К/см) виконували за допомогою термopари мідь-константан. Схема установки для термоелектричних досліджень показана рис. 5.1. Блок «зона вимірювань» складається з кріостату та тримача зразків.



Рисунок 5.1 – Блок-схема установки автоматичного вимірювання термоерс та термоерс в магнітному полі

Дослідження термоерс ( $\alpha$ ) ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  проводились при двох режимах вимірювань:



1. В нульовому магнітному полі ( $H=0$ ):

а) охолодження зразка до азотної температури при виключеному магнітному полі;

б) вимірювання термоерс зразка при зростанні температури до 300 К при виключеному магнітному полі.

2. В магнітному полі ( $H = 5$  кЕ):

а) охолодження зразка до азотної температури при вимкненому магнітному полі;

б) виміри термоерс зразка при зростанні температури до 300 К при включеному магнітному полі (5 кЕ).

Величина додатної магнітотермоерс представлена, як відношення значення термоерс в магнітному полі  $H = 5$  кЕ до термоерс при  $H = 0$  ( $\alpha_H/\alpha_0$ ). Величина від'ємної магнітотермоерс нами була представлена, як відношення значення термоерс при  $H=0$  до термоерс в магнітному полі  $H=5$  кЕ ( $\alpha_0/\alpha_H$ ).

На рис 5.2 - 5.4 показані температурні залежності термоерс зразків ФМНК  $Co/Al_2O_3$  з концентрацією  $Co$  нижче порогу перколяції в області температур (85÷300) К. При вмиканні магнітного поля термоерс таких зразків різко збільшується. Величина  $\alpha_H/\alpha_0$  може сягати 7 при температурі 90К. На рис. 6.4 показана температурна залежність термоерс ФМНК з великим вмістом  $Co$ , тобто вище порогу перколяції. Зразки характеризуються невеликими значеннями термоерс, величина якої збільшується зі зростанням температури.

Технологічні параметри та електричні характеристики досліджених зразків ФМНК  $Co/Al_2O_3$  представлені в табл. 5.1.

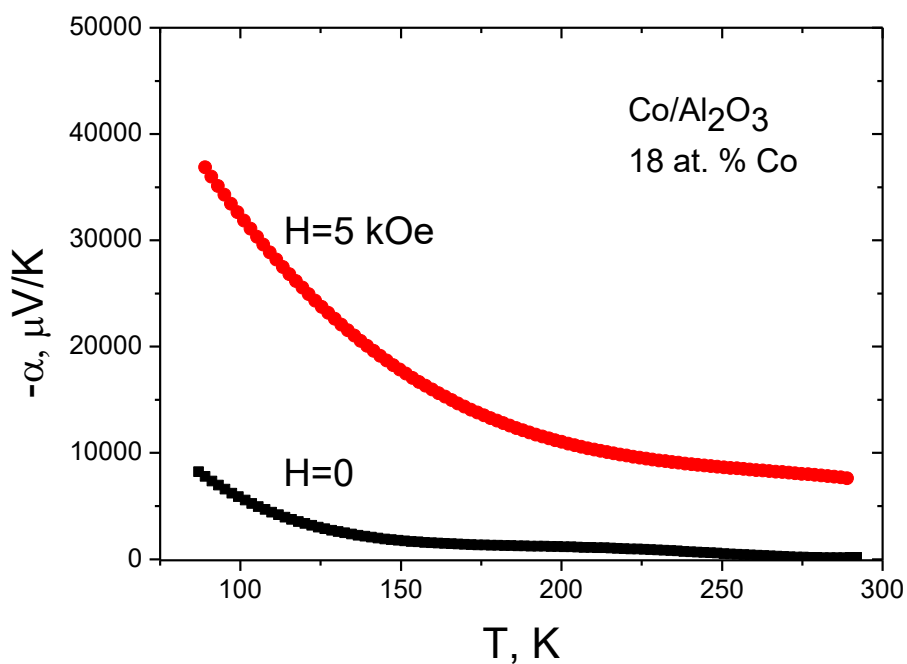


Рисунок 5.2 – Температурна залежність термоерс зразка ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> №511-1 з вмістом Co 18 ат.% Co

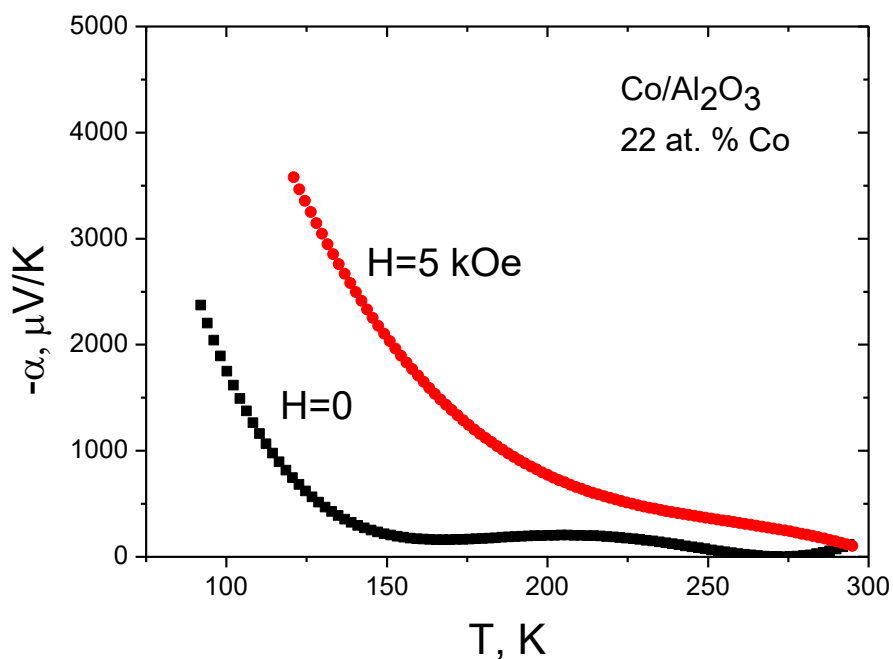


Рисунок 5.3 – Температурна залежність термоерс зразка ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> №511-3 з вмістом Co 22 ат.% Co

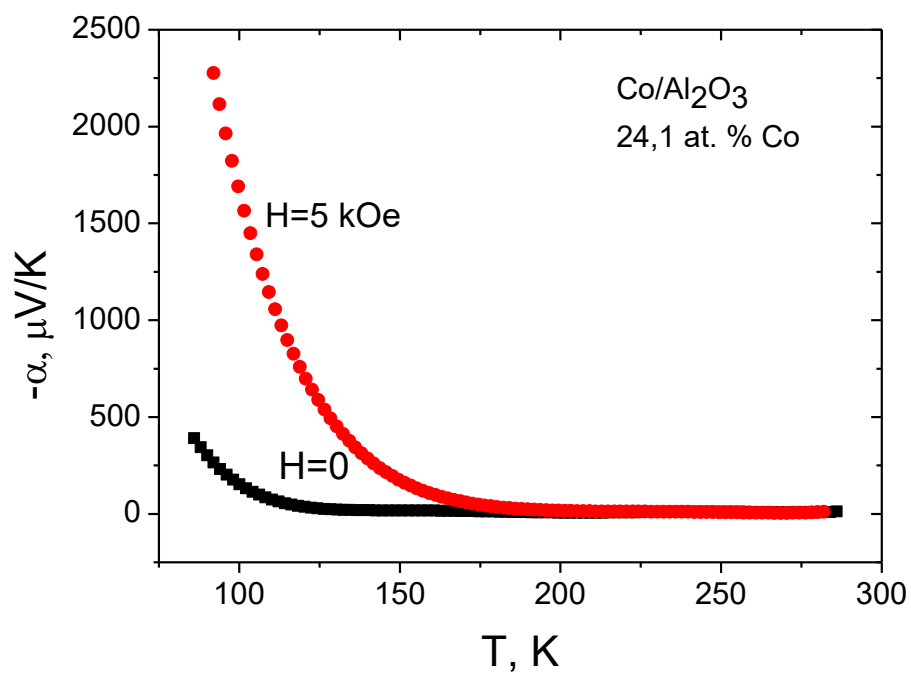


Рисунок 5.4 – Температурна залежність термоерс зразка ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  №511-4 з вмістом Co 24,1 ат.% Co

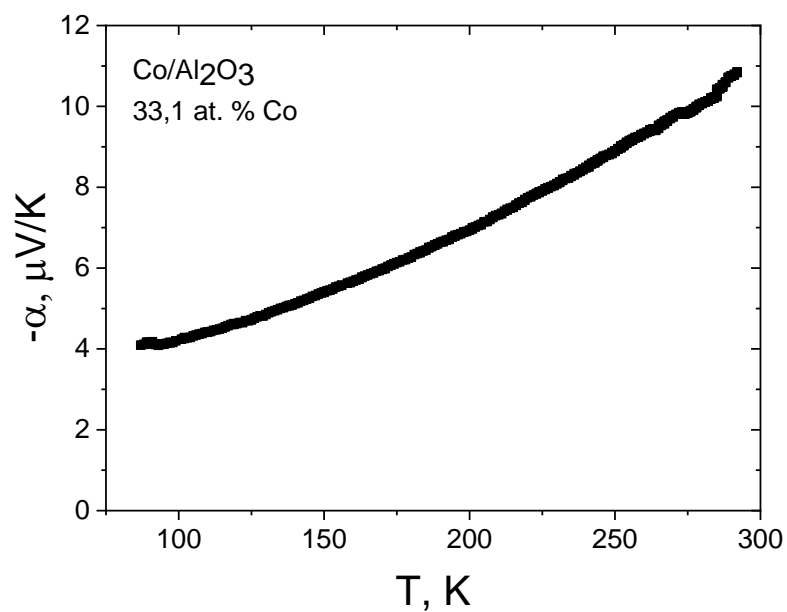


Рисунок 5.5 – Температурна залежність термоерс зразка ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  №509-1 з вмістом Co 33,1 ат.% Co

Таблиця 5.1 – Технологічні параметри і термоелектричні характеристики ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$

№ Зразка	Конц. $\text{Co}$ , at. %	Товщина плівки, $\mu\text{m}$	Загальний опір $R$ , МОм	$\alpha_{\text{H}}/\alpha_0$	
				T=90 К	T=290 К
509-1	33,1	2,7	0,0000056	-	-
510-1	19,5	3,2	7,2	3,1	-
510-2	23,7	2,75	4,45	2,87	1,04
510-3	25,5	2,85	0,83	-	-
510-4	28,6	2,35	0,97	-	-
511-1	18	1,75	18	4,61	-
511-2	20	1,57	6,8	-	-
511-3	22	1,55	3	4,46	1,1
511-4	24,1	1,52	0,8	7,28	2

Ефект гігантського збільшення термоерс в магнітному полі для ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  пов'язана зі стрибковим механізмом транспорту електронів по немагнітним центрам локалізації, магнітним центрам (поодинокі атоми кобальту або їх кластери) та по наночастинкам феромагнітного кобальту в умовах температурного градієнту.

Позитивну термоерс можна пояснити наступним чином. 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 (рис. 5.6). Такий спін-залежний рух електронів у магнітному полі при температурному градієнті на нашу думку 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. Пояснення ефекту опубліковано в [109].

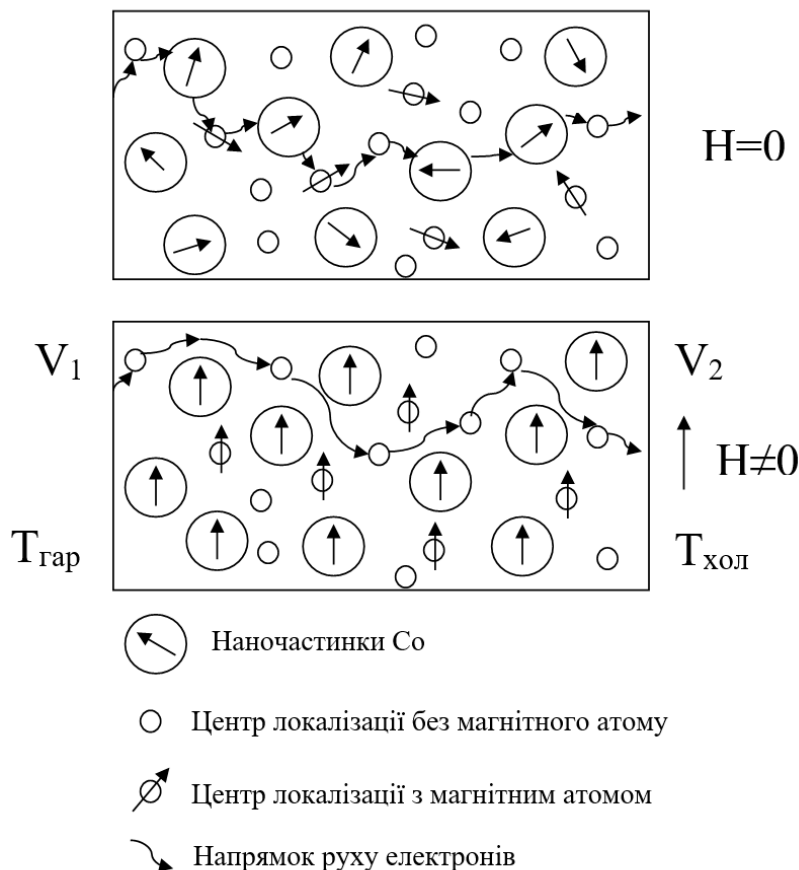


Рисунок 5.6 – Механізм виникнення гігантської термоерс для ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з вмістом Co нижче порогу перколяції за наявності магнітного поля та температурного градієнту  $(V_{\text{cold}} - V_{\text{hot}}) \mid H \neq 0 > (V_{\text{cold}} - V_{\text{hot}}) \mid H = 0$

Температурні залежності термоерс ФМНК Co/SiO<sub>2</sub> з різним вмістом Co були досліджені в області температур (85÷300) К без магнітного поля і в полі до 5 кЕ. Значення від'ємної магнітотермоерс  $\alpha_0/\alpha_H$  були розраховані для ФМНК Co/SiO<sub>2</sub> при температурах 90 К і 280 К. Технологічні параметри та термоелектричні характеристики досліджених зразків представлені в табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Технологічні параметри і термоелектричні характеристики ФМНК Co/SiO<sub>2</sub>

№ Зразка	T <sub>підкл</sub> , °C	Конц. Co, at. %	Товщина плівки, μm	Питомий опір ρ <sub>295</sub> , Ом·см	α <sub>0</sub> /α <sub>H</sub>	
					T=90 K	T=290 K
702-1	25	46,5	0,85	4200	1,37	2,07
702-2		51	1,33	45	3	1,045
702-3		63	0,7	0,02	1,023	1,005
702-5	100	44,5	1,55	620	1,4	1,2
702-6		65,4	0,8	3	-	-
703-2	25	31,7	2,1	10500	2	1,05
703-3		36,2	2,3	2200	1,67	2,07

Типові температурні залежності термоерс ФМНК Co/SiO<sub>2</sub> при H = 0 і H= 5 кЕ показані на рис. 5.7-5.9. Для низької концентрації Co (зразок №703-3 і №702-1) термоерс зменшується у всьому спостережуваному діапазоні температур, а магнітотермоерс негативна. Для зразка з високим вмістом Co (зразок №702-6) термоерс зростає зі збільшенням температури (квазіметалічна поведінка).

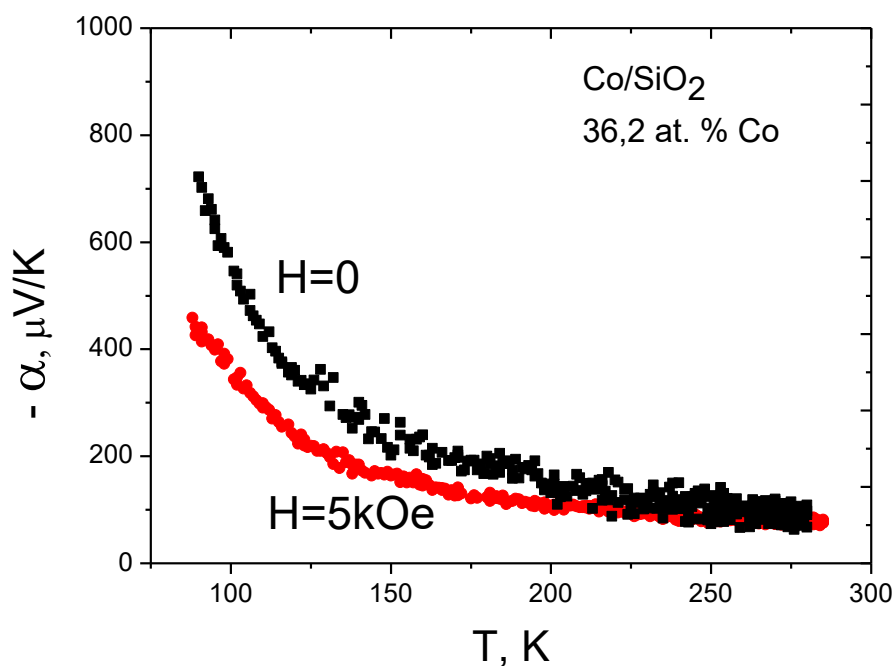


Рисунок 5.7 – Температурна залежність термоерс зразка ФМНК  $\text{Co/SiO}_2$  №703-3 з вмістом  $\text{Co}$  36,2 ат.%

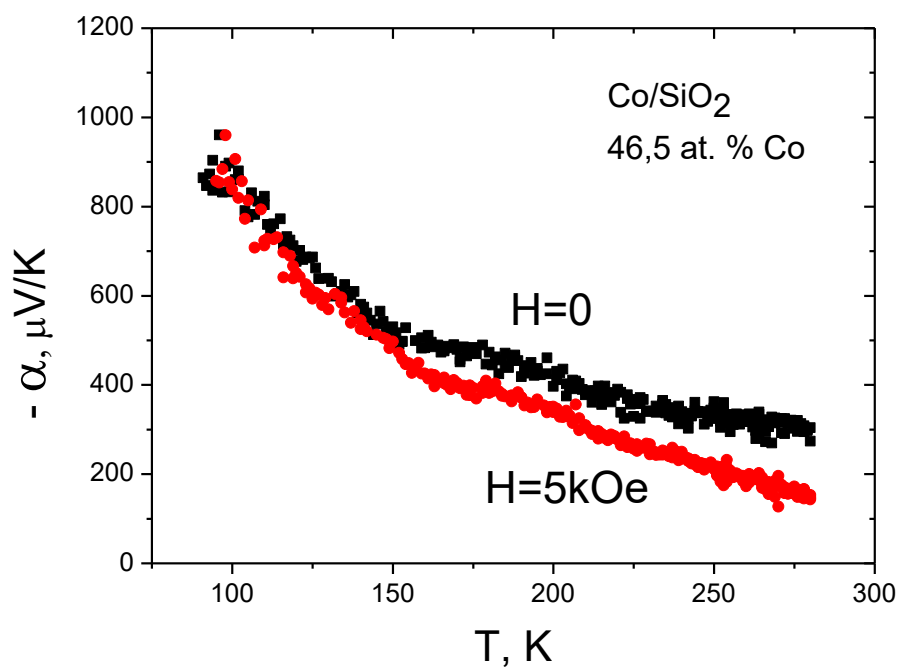


Рисунок 5.8 – Температурна залежність термоерс зразка ФМНК  $\text{Co/SiO}_2$  №702-1 з вмістом  $\text{Co}$  46,5 ат.%

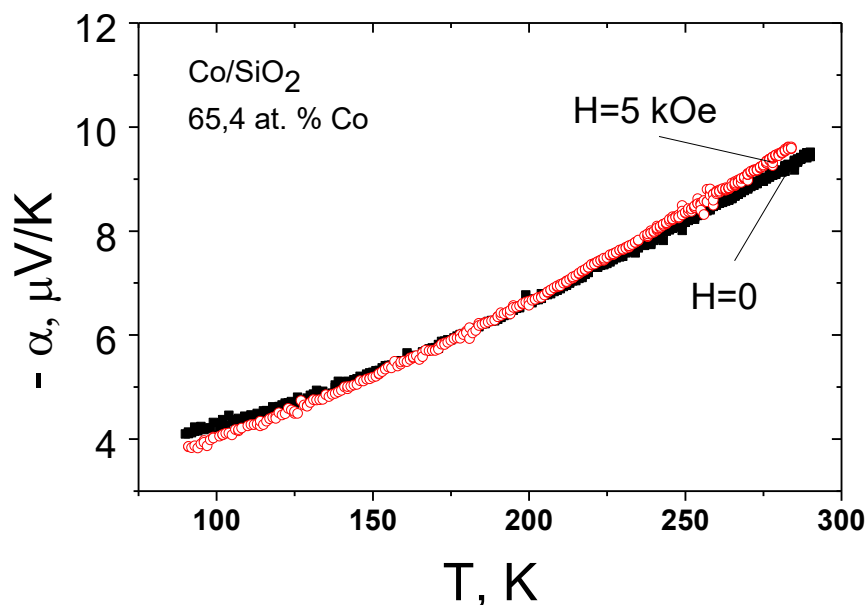


Рисунок 5.9 – Температурна залежність термоерс зразка ФМНК Co/SiO<sub>2</sub> №702-6 з вмістом Co 65,4 ат.%

Поведінку магнітотермоерс в Co/SiO<sub>2</sub> можна пояснити 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) у матриці та на поверхні наночастинок Co, 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. Результати роботи опубліковані в [110].

Температурні залежності магнітотермоерс для ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з різним вмістом Co, отриманих в технологічному магнітному полі, показані на рис.5.10 та рис. 5.11. Параметри ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з різним вмістом Co, осаджені в перпендикулярному технологічному магнітному полі H<sub>техн</sub> до 1 кЕ, представлені в табл. 5.3.



Таблиця 5.3 – Параметри ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 

№ Зразка	Конц. Co, at. %	Товщина плівки, $\mu\text{m}$	Питомий опір $\rho_{295}$ , $\text{Om}\cdot\text{cm}$
801м-1	18,7	8	369
801м-2	18,9	8,2	186
801м-6	24,4	8,5	44

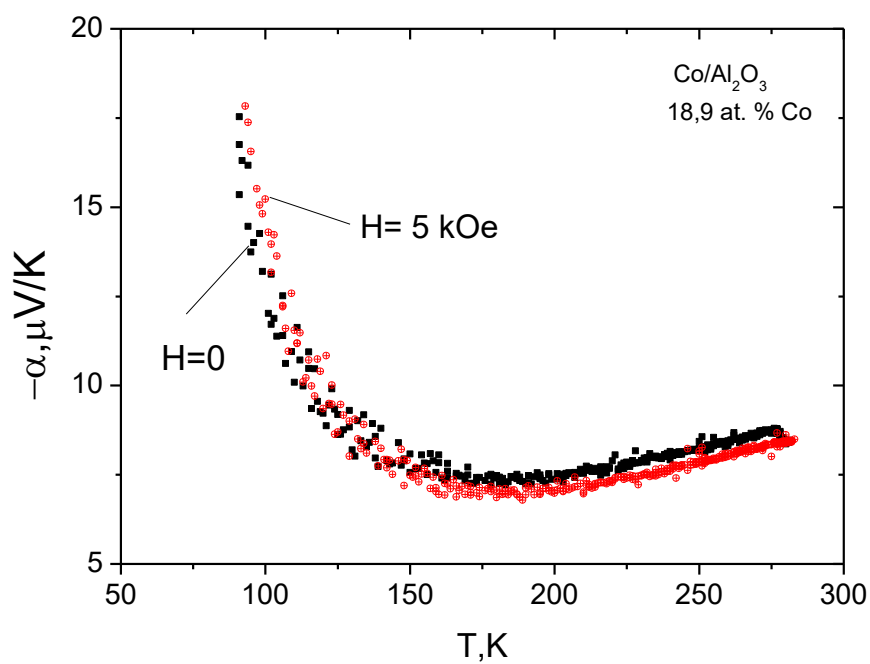


Рисунок 5.10 – Температурна залежність термоерс зразка ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , вирощеного в перпендикулярному магнітному полі з вмістом Co 18,9 ат. %

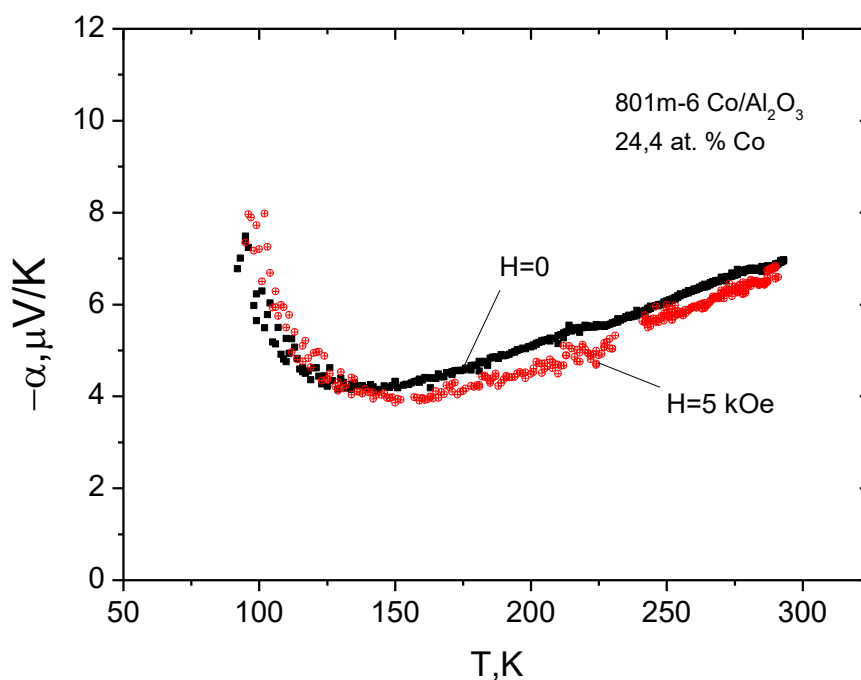


Рисунок 5.11 – Температурна залежність термоерс зразка ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вирощеного в перпендикулярному магнітному полі з вмістом Co 24,4 ат.%

ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вирощені в технологічному магнітному полі, характеризуються від'ємною магнітотермоерс, на відміну від зразків ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отриманих в нульовому технологічному магнітному полі. Треба відмітити, що з ростом концентрації Co в ФМНК величина від'ємної магнітотермоерс зростає від 2,5% при 18,9 ат.% Co до 5% при 24,4 ат.% Co. Дослідження впливу технологічного магнітного поля біле досліджуватись в подальших дослідженнях.

Для експериментальних результатів було запропоновано декілька теоретичних версій пояснення температурних залежностей термоерс при концентраціях нижче порогу перколяції [83, 111]. Найбільш придатним для опису наших результатів є наступне рівняння, яке базується на стрибковому механізмі провідності з перемінною довжиною стрибка [112]:

$$\alpha = -\frac{k}{e} \left( \frac{\pi-2}{\pi} \frac{\varepsilon^2}{kT} + \frac{2\pi}{3} kT \right) \left( \frac{d \ln N(E)}{dE} \right)_{E=\mu} \quad (5.1)$$

де  $N(E)$  - електронна щільність станів на рівні Фермі  $E_F$ ,

$\varepsilon$  - енергія активації провідності.

На рис. 5.12 та рис.5.13 (суцільні криві) показані розраховані по формулі (5.1) температурні залежності термоерс для ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  при різних енергіях активації. Рівняння (5.1) дозволяє досить точно описати експериментальні результати. Однак значення енергії активації  $\varepsilon$  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.

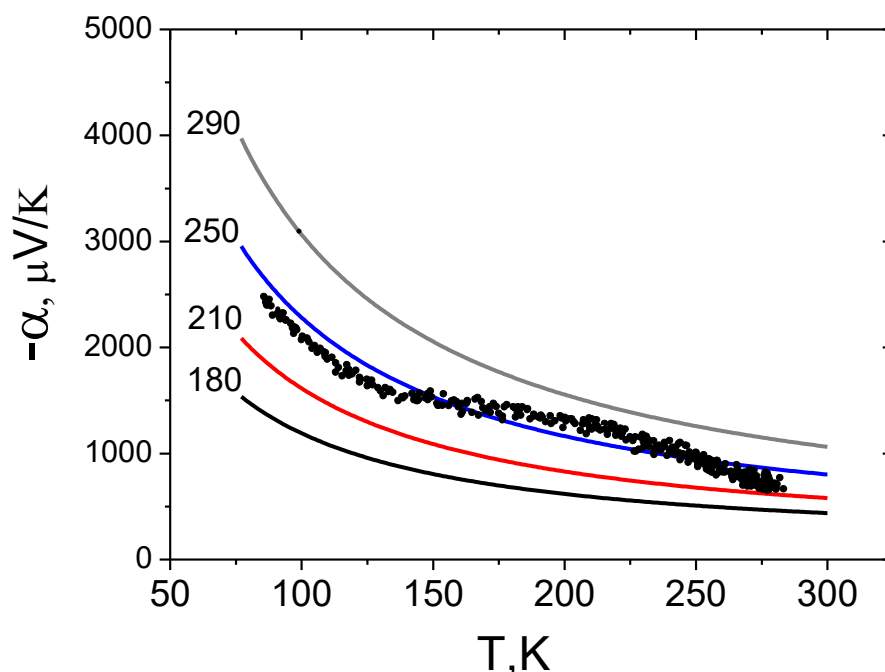


Рисунок 5.12 – Температурна залежність термоерс для ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з 19,3 ат.% Co. Суцільні криві відповідають теоретичним розрахункам зі значеннями  $\varepsilon$  в меВ. Точки - експериментальні дані

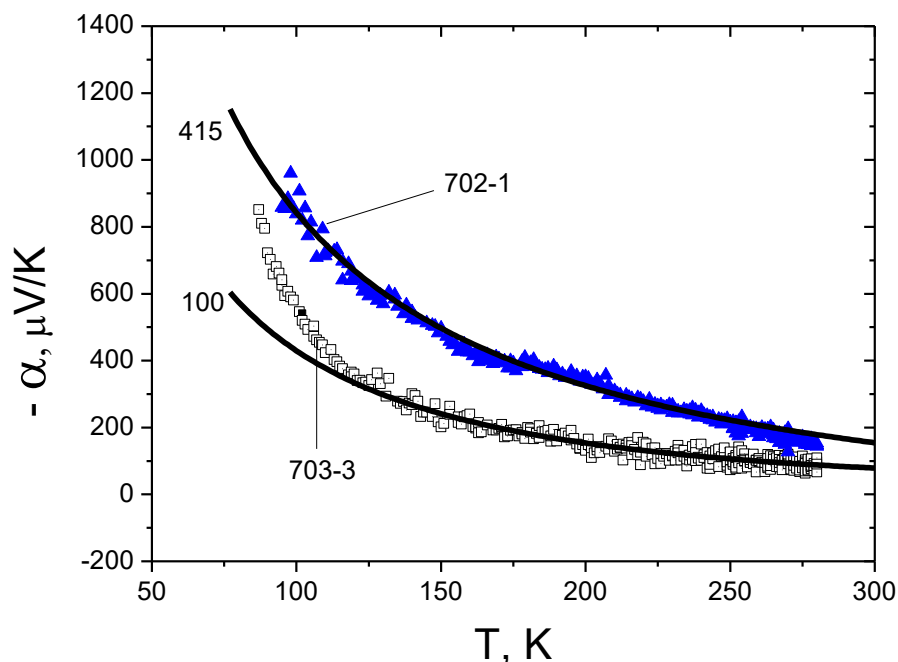


Рисунок 5.13 – Температурна залежність термоерс для ФМНК  $\text{Co/SiO}_2$  з 36,2 та 46,5 ат.% Co. Суцільні криві відповідають теоретичним розрахункам зі значеннями  $\epsilon$  в меВ. Точки - експериментальні дані

## Висновки до розділу 5

1. Пояснено механізм виникнення спін-залежної гігантської термоерс в ФМНК  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  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.
2. Виявлено зменшення термоерс в магнітному полі для ФМНК  $\text{Co/SiO}_2$ . Цей ефект пояснено хімічною взаємодією Co з Si та  $\text{O}_2$ , в результаті чого на поверхні НЧ Co в  $\text{SiO}_2$  утворюється суміш фаз  $\text{CoSi}$ ,  $\text{Co}_3\text{Si}$  (ферромагнітна) і  $\text{CoO}$  (антиферромагнітна), які можуть створювати значні просторові флуктуації намагніченості, що призводить до збільшення розсіювання.

## РОЗДІЛ 6

### Низькотемпературне загасання суперпарамагнітного та феромагнітного резонансу в ФМНК $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Експериментальні дослідження СПР та ФМР були виконані на Bruker спектрометрі в X-діапазоні (9,8 ГГц). Цей пристрій оснащений кріостатом безперервного потоку, який охоплює діапазон температур  $3 \div 300$  К, і гоніометром.

Основні характеристики магнітних резонансів: резонансна частота -  $\nu$ , магнітне резонансне поле -  $H_r$ , амплітуда або інтенсивність піку  $A$ , форма і ширина ліній поглинання. Вони визначаються колективною багатоелектронною природою феромагнетизму. На практиці для оцінки ширини лінії використовують поняття півширини лінії - відстань  $W$ , виміряна на половині висоти спектрального піка.

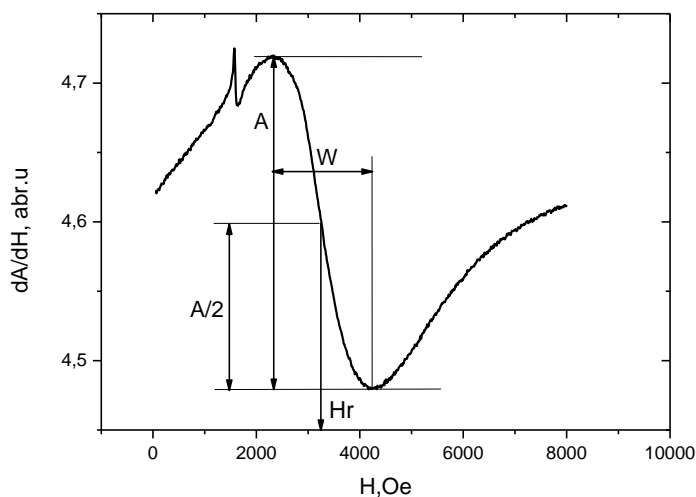


Рисунок 6.1 - Схема визначення параметрів СПР та ФМР  $A$ ,  $H_r$ ,  $W$  на прикладі експериментальних результатів

На рис.6.2 представлена температурна залежність СПР (серія ліній 1) для зразка з 16 ат.%  $\text{Co}$ . Звертає на себе увагу загасання амплітуди резонансу зі зниженням температури (рис. 6.3). При  $T < 70$  К СПР зникає. В спектрах магнітного

резонансу виявлено присутність сигналу ФМР (серію ліній 2 на рис. 6.2 та рис.6.4). ЕПР обумовлено присутністю домішки  $\text{Fe}^{+2}$  в підкладці.

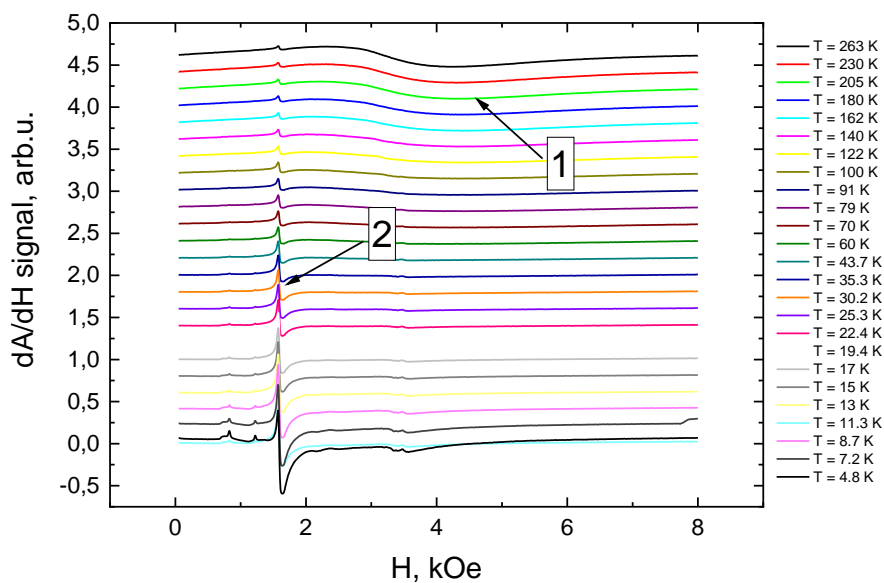


Рисунок 6.2 - Температурна залежність похідної сигналу магнітного резонансу ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з вмістом  $\text{Co}$  16 ат.%. 1 - серія ліній СПР; 2 - серія ліній ФМР  $\text{Fe}^{+2}$ .

Зовнішнє магнітне поле перпендикулярно площині зразка

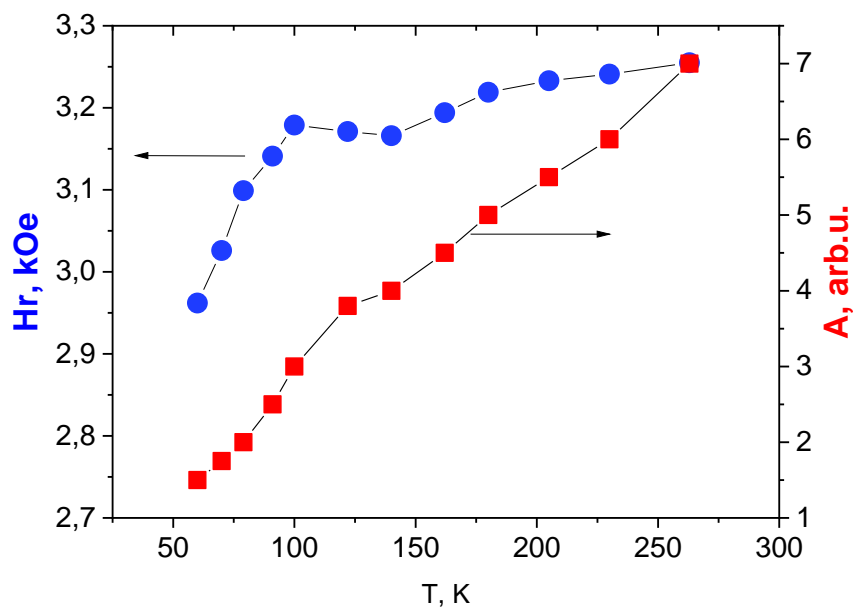


Рисунок 6.3 – Температурна залежність резонансного магнітного поля СПР  $H_r$  і амплітуди резонансу  $A$  для ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з вмістом  $\text{Co}$  16 ат.%

Для зразка з вмістом Co 41 ат.% Co (рис. 6.4) загасання амплітуди ФМР відбувається при температурі близько 80 К (рис. 6.5).

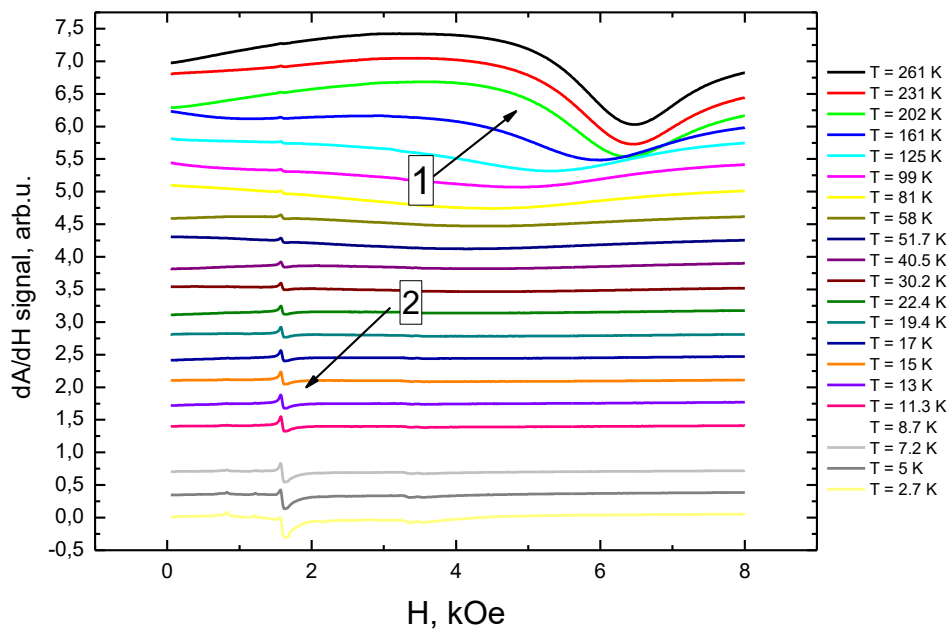


Рисунок 6.4 – Температурна залежність похідної сигналу магнітного резонансу ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з вмістом 3 41 ат.%. 1 - серія ліній ФМР; 2 - серія ліній ЕПР Fe<sup>2+</sup>.

Зовнішнє магнітне поле  $H_0$  перпендикулярно площині зразка

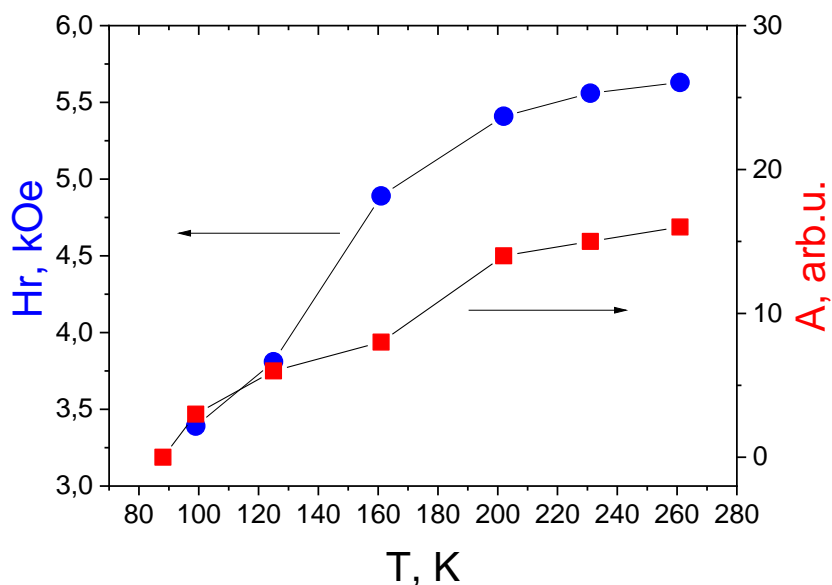


Рисунок 6.5 – Температурна залежність резонансного магнітного поля ФМР  $H_r$  і амплітуди резонансу  $A$  для ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з вмістом Co 41 ат.%

Відсутність резонансних максимумів при низьких температурах можна розглядати як значне збільшення ширини піку. Це свідчить про сильне загасання прецесії намагнічування. На рис.6.6 представлено порівняння теоретичних прогнозів для кореляції між резонансним полем  $H_r$  і шириною резонансного піку на його піввисоті  $W$  з отриманими експериментальними даними. Така кореляція для СПР відповідає тенденції, передбаченої стандартною моделлю [113] - лінія С, тоді як для ФМР його поведінку вступає в протиріччя з усіма режимами, обумовленими в [74].

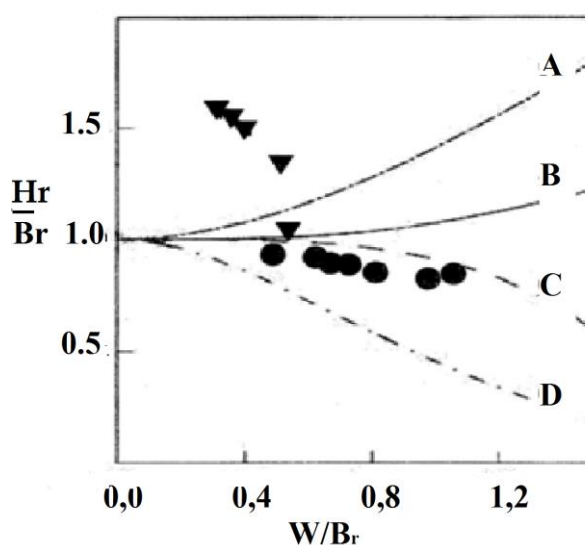


Рисунок 6.6 – Порівняння теоретичних прогнозів для кореляції між резонансним полем  $H_r$  і шириною резонансного піку на його напіввисоті  $W$  з експериментальними даними. С - теорія [113]; А, В, D - теорія [113] з модифікаціями [74]; ● - СПР зразка з концентрацією  $Co$  16 ат.%; ▼ - ФМР зразка з концентрацією  $Co$  41 ат.%

Умова резонансу в неоднорідних середовищах є наступним:

$$h\nu = \mu g (3,4 \text{ кЭ} + H_{in}), \quad 3,4 \text{ кЭ} + H_{in} = H_r, \quad (6.1)$$

де  $h$  - постійна Планка,

$\nu$  - резонансна частота,

$\mu$  - магнетон Бора,



$g$  - фактор (для об'ємного кобальту  $g = 2$ ),

$H_{in}$  - внутрішнє магнітне поле,

$H_r$  - магнітне поле резонанс.

Для об'ємного кобальту при  $g = 2$  магнітне поле резонансу має дорівнювати 3,4 кЕ. Але експериментальні значення  $H_r$  більше цієї величини (рис. 6.3 та рис. 6.5). Отже, існує внутрішнє магнітне поле  $H_{in}$ . Воно порушує резонансну прецесію магнітних моментів. Однією з причин цього є взаємодія ферромагнітного ядра НЧ з ансамблем некомпенсованих спінів атомів Со на границі поділу Со-СоО- $Al_2O_3$  [72, 73]. Обмінна взаємодія між цими спінами призводить до виникнення внутрішнього магнітного поля  $H_{in}(T)$  неколінеарного в полі спонтанної намагніченості НЧ. Параметри прецесії загального магнітного моменту в ФМНК стають залежними від  $H_{in}(T)$ . Залежність збільшується зі зменшенням температури. Це призводить до порушень умов ФМР, що проявляється в експериментально спостережуваному загасанні  $A(T)$  та зменшенні  $H_r(T)$ .

При  $T < 10$  К в магнітному полі (2,0 - 2,5) кЕ виникає послідовність з двох гладких піків (рис. 6.7), яка не залежить від орієнтації магнітного поля. Вони відрізняються за формою, менше за амплітудою і відстані між максимумами на 20% менша від гострих піків супутніх для ФМР заліза при  $H < 2$  кЕ. Можна припустити, що це антиферромагнітний резонанс на двох магнітних підгратках оболонки СоО (температура Нееля  $< 50$ К з товщиною менше 2 нм).

Додаткові внутрішні магнітні поля, які порушують умови резонансу  $H_{in}$  в ФМНК можуть бути пов'язані з наступним:

З шаром антиферромагнітного СоО на поверхні НЧ Со. Наявність СоО оболонки в ФМНК було виявлено магнітним зміщенням петлі гістерезиса, а також температурної залежності термоерс.

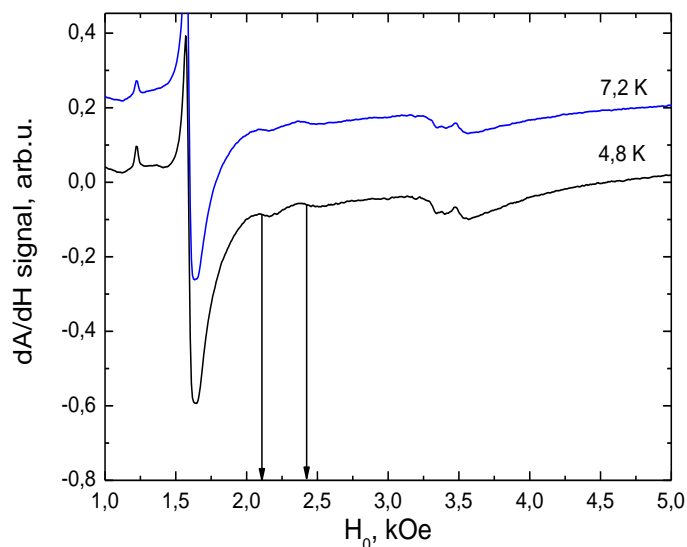


Рисунок 6.7 – Магнітний резонанс при гелієвих температурах для нанокompозиту з вмістом Co 41 ат.%

З можливістю існування магнітних вакансій кисню (МВК) [114]. В [114] показано, що 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  $5 \div 25$  нм. У матрицях, що містять кисень, інтерфейс НЧ Co складається з антиферомагнітного CoO і, можливо, магнітних вакансій кисню.

Докази впливу МВК можна отримати при порівнянні даних ФМР до і після насичення зразків киснем. У нашому випадку це призводить до заповнення вакансій киснем, але одночасно до збільшення частки CoO. Насичення киснем можливо при довгостроковій витримці зразків у атмосфері без спеціального захисту їх поверхні (окислення).

Зменшення інтегральної інтенсивності  $S$  із зменшенням температури зразка (рис. 6.8) вказує на загальну тенденцію зменшення ФМР у ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Отже, якщо в 2014 р. загасання спостерігалось при  $T < 75$  К, то після насичення киснем у 2020 р. ФМР спостерігався до температури 20 К, а значення  $S$  збільшувалося на

25%. Причиною описаних змін є, мабуть, насичення киснем магнітних вакансій з часом.

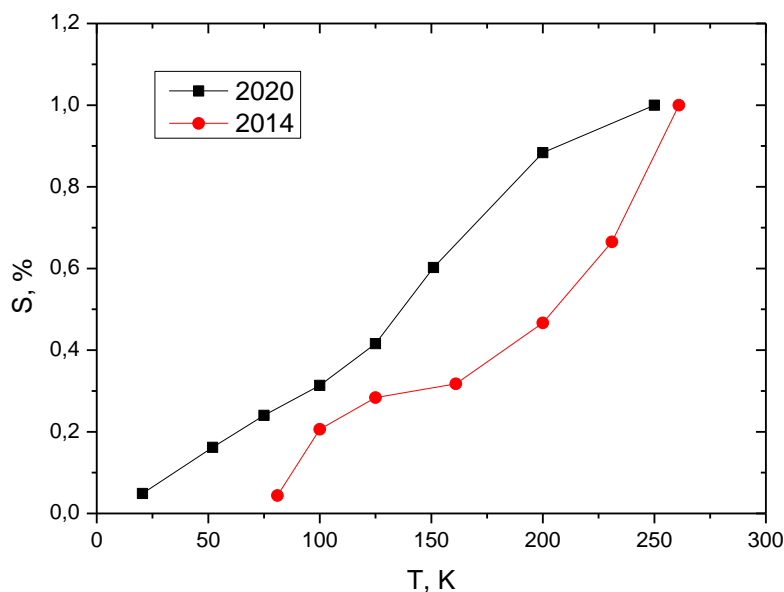


Рисунок 6.8 – Тимчасові зміни температурної залежності інтегральної інтенсивності S зразка 313-4 (43% Co) за період 2014 - 2020 рр

## Висновки до розділу 6

1. Зникнення феромагнітного резонансу для ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  з вмістом Co 43,2 ат.% при  $T < 120$  К 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 СПР і ФМР в ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , пов'язано з конфліктом між феромагнітними наночастинками Co і магнітним станом в оболонках НЧ.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Методом осадження з парової фази, одержаної шляхом нагріву електронним променем (ЕВ-PVD), отримано феромагнітні нанокompозити (ФМНК), які складаються з наночастинок Co, розподілених в діелектричних матрицях Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і SiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вирощених в магнітному полі, спостерігалось 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. Для матриці SiO<sub>2</sub> вона зрушена в бік високих температур. На відміну від Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> феромагнітний нанокompозит Co/SiO<sub>2</sub> продемонстрував значно меншу коерцитивну силу, що також є результатом впливу силіцидних фаз кобальту і антиферомагнітного CoO. Для ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $\text{CoSi}$ ,  $\text{Co}_3\text{Si}$  (феромагнітна) і СоО (антиферомагнітна) 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.%, вирошеного методом двухтігельного електронно-променевого розпилення, виявлений невеликий "магнітний обмінний зсув" (58 Е), пов'язаний з магнітною взаємодією феромагнітного ядра НЧ Со з його оболонкою у вигляді антиферомагнітного шару СоО.
8. Встановлено явище зникнення феромагнітного 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 феромагнітний резонанс.

Загасання в СПР і ФМР в ФМНК  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  пов'язано з конфліктом між феромагнітними наночастинками  $\text{Co}$  і магнітним станом в оболонках НЧ.

9. Феромагнітні 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Chou T.-W Nanocomposites // DEStech Publications: Lancaster. – 2012. – P.240.
2. Ajayan P.M., Schadler, L.S., Braun, P.V. Nanocomposite Science and Technology // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim. - 2003. – P.421.
3. Alamri H. Synthesis of New Magnetic Nanocomposite Materials for Data Storage. Master's Thesis, University of Waterloo, Waterloo, ON, Canada, 2012.
4. Koksharov Y.A. Magnetism of Nanoparticles: Effects of Size, Shape and Interactions In Magnetic Nanoparticles // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim. - 2009. – P.254.
5. Allia P. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and nanocomposites with potential application in biomedicine and in communication technologies: Nanoparticle aggregation, interaction, and effective magnetic anisotropy / P. Allia, G. Barrera, P.Tiberto, T. Nardi, Y. Leterrier // J. Appl. Phys. - 2014. - 116. – P.11393.
6. Manna P.K. Two interface effects: Exchange bias and magnetic proximity / P.K. Manna, S.M. Yusuf // Phys. Rep. – 2014. – 535. – P.61–99.
7. Binns C. Interface exchange coupling in Co nanoparticles dispersed in a Mn matrix / C. Binns, N. Domingo, A.M. Testa, D. Fiorani, K.N. Trohidou, M.Vasilakaki, J.A. Blackman // J. Phys. Condens. Matter. – 2010. - 22. – P.436005.
8. Abeles B. Structural and electrical properties of granular metal films / B. Abeles, P. Sheng, M.D. Coutts // Advances in Physics. – 1975. – V. 24. – No. 3. – P. 407-461.
9. Gittleman J. I. Magnetic Properties of Granular Nickel Films / J. I. Gittleman, Y. Goldstein, S. Bozowski // Physical Review B. – 1972. – V. 5. – Iss. 9. – P. 3609-3621.
10. Gittleman J. I. Superparamagnetism and relaxation effects in granular Ni-SiO<sub>2</sub> and Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films / J. I. Gittleman, B. Abeles, S. Bozowski // Physical Review B. – 1974. – V. 9. – Iss. 9. – P. 3891-3897.
11. Denardin J.C. Giant Hall effect in superparamagnetic granular films / J.C. Denardin, M. Knobela, X.X. Zhang, A.B. Pakhomov // JMMM -2003.- V. 262. P. 15- 22.

12. Leandro M. Nanostructure of granular Co-SiO<sub>2</sub> thin films modified by thermal treatment and its relationship with the giant Hall effect / Leandro M. Socolovsky, Cristiano L. P. Oliveira, Juliano C. Denardin, Marcelo Knobel and Iris L. Torriani // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 72. – P. 184423-184428.
13. Timopheev A. A. Superferromagnetism and coercivity in Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granular films with perpendicular anisotropy / A. A. Timopheev, I. Bdikin, A. F. Lozenko // *Journal of Applied Physics.* – 2012. – V. 111. – P. 123915.
14. Boff M.A.S. Electrical current influence on resistance and localization length of a Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granular thin film / M.A.S. Boff, B. Canto, R. Hinrichs // *Physica B: Condensed Matter.* – 2011. – V. 406. – Iss. 22. – P. 4304-4306.
15. Kalita V. M. Positive magnetoresistance in granular magnetic films with perpendicular anisotropy / V. M. Kalita, A. A. Timopheev, A. F. Lozenko, S. M. Ryabchenko // *Journal of Applied Physics.* – 2011. – V. 110 – P. 113918.
16. Xiao G. Giant magnetic coercivity and percolation effects in granular Fe-(SiO<sub>2</sub>) solids / G. Xiao, C. L. Chien // *Applied Physics Letters.* – 1987. – V. 51. – P. 1280-1282.
17. Ge S. Microstructure and magnetism of FeCo-SiO<sub>2</sub> nano-granular films for high frequency application / S. Ge, D. Yao, M. Yamaguchi // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 2007. – V. 40. – No. 12. – P. 3660-3664.
18. Yildiz F. Ferromagnetic resonance studies on (Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> granular magnetic films / F. Yildiz, S. Kazan, B. Aktas // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2006. – V. 305. – Iss. 1. – P. 24-27.
19. Deng L. Percolation and microwave characteristics of CoFeB-SiO<sub>2</sub> nano-granular films / L. Deng, Z. Feng, J. Jiang, H. He // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* . – 2007. – V. 309. – Iss. 2. – P. 285-289.
20. Ge S. Study on mechanism of soft magnetic properties for high-frequency application in Ni<sub>75</sub>Fe<sub>25</sub>-SiO<sub>2</sub> granular films / S. Ge, X. Yang, K. Y. Kim // *Physica status solidi (a).* – 2005. – V. 202. – No. 10. – P. 2021-2027.



21. Wang Y. Magnetic and high frequency properties of nanogranular CoFe-TiO<sub>2</sub> films / Y. Wang, H. Zhang, D. Wen // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – V. 113 – P. 17A316.
22. Wang Y. Compositional dependence of magnetic and high frequency properties of nanogranular FeCo-TiO<sub>2</sub> films / Y. Wang, H. Zhang, L. Wang // *Journal of Applied Physics*. – 2014. – V. 115 – P. 17A306.
23. Hattink B. J. Tunneling magnetoresistance in Co-ZrO<sub>2</sub> granular thin films / B. J. Hattink, M. García del Muro, Z. Konstantinović // *Physical Review B*. – 2006. – V. 73 – P. 045418.
24. Yang Y. Microstructure and magnetic behaviors of FeSi-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite films / Y. Yang, L. Zhong, W. Lan // *Rare Metals*. – 2011. – V. 0 – P. 533-537.
25. Ohnuma S. Co-Zr-O Nano-Granular Thin Films with Improved High Frequency Soft Magnetic Properties / Ohnuma S., Lee H. J., Kobayashi N. // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2001. – V. 37. – No. 4. – P. 2251-2254.
26. Wang G. Fabrication and Magnetic Properties of Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>-ZnO Nano-Granular Films / Wang G., Zhang F., Zuo H. // *Nanoscale Research Letters*. – 2010. – V. 5. – P. 1107-1110.
27. Lipinski B. B. Electrodeposition of ZnO-Fe Granular Films / Lipinski B. B., Mosca D. H., Mattoso N. // *Electrochemical Solid-State Letters*. – 2004. – V. 7. – Iss. 10. – P. 115-117.
28. Zhang L. Giant magneto-optical faraday effect of nanometer Fe-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granular films / Zhang L., Zhang L. S., Xiao S. Q. // *Chinese Science Bulletin*. – 2008. – V. 53. – Iss. 8. – P. 1133-1137.
29. Zhang L. Structures and magnetic properties of nanometric Fe-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granular films / Zhang L., Liu Y., Zhang L. // *Acta Metallurgica Sinica*. – 2003. – V. 39. – Iss. 1. – P. 109-112.
30. Kołtunowicz T. N. Ferromagnetic resonance spectroscopy of CoFeZr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granular films containing “FeCo core – oxide shell” nanoparticles / Kołtunowicz T. N., Zukowski P., Sidorenko J. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – V. 421. – P. 98-102.

31. Варфоломеев А.Е. Эффект большого положительного магнито-сопротивления в слабых магнитных полях в металл–диэлектрических нанокompозитах / А.Е. Варфоломеев, М.В. Седова // ФТТ. – 2003. – Т.45. – С. 500-504.
32. Sankar S. Spin-dependent transport of Co-SiO<sub>2</sub> granular films approaching percolation. / S. Sankar, A. E.Berkowitz, J David // Phys. Rev. B. – 2000.– V. 62. – P.14273.
33. Стогней О.В. Изотропное положительное магнитосопротивление наногранулированных композиционных материалов Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / О.В. Стогней, А.В. Сытников // ФТТ. – 2007. – Т.49. – №1. – С.158-162.
34. Bagmut T.V. Granule size and shape influence on static and dynamic properties of magnetic nanocomposites / T.V.Bagmut, S.V. Nedukh // JMMM. – 2006. – V.302. – P. 334-339.
35. Золутухин И.В. Нанокompозитные структуры на пути в нанoeлектронику / И.В.Золутухин, Ю.Е.Калинин, А.В. Сытников // Science. – 2006. – Т.1. – С.11-19.
36. Грановский А.Б. Высокочастотное спин–зависящее туннелирование в нанокompозитах / А.Б. Грановский, А.А. Козлов // ФТТ.– 2005.– Т.47. – С. 713-715.
37. Kravets V.G. Magnetorelectance of ferromagnetic metal–insulator granular films with tunneling magnetoresistance / V.G. Kravets, L.V.Poperenko, A.F. Kravets // Phys. Rev. B. – 2009. – V.79. – P. 144409 – 1-8.
38. Lobotka P. Single-electron transport and magnetic properties of Fe–SiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by ion implantation / P. Lobotka, J. Dérer, I. Vávra, C. de Julián Fernández, G. Mattei, and P. Mazzoldi // Phys. Rev. B. – 2007. – 75. – P.024423.
39. Deng L. Percolation and microwave characteristics of CoFeB–SiO<sub>2</sub> nano-granular films / Deng L., Feng Z., Jiang J., He H. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. . – 2007. – V. 309. – Iss. 2. – P. 285-289.
40. Gorkovenko A.N. The features of the structure and magnetic properties of Co-SiO<sub>2</sub>, Co- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite films with Tunneling Magnetoresistance effect /

- A.N.Gorkovenko, V.O.Vas'kovskiy, V.N. Lepalovskij, N.N. Shchegoleva // SSP. – 2012. – V. 190. – P. 474-477.
41. Домашевская Э.И. Межатомное взаимодействие на границах гранул в нанокompозитах  $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_1-X(SiO_2)_X$  / Домашевская Э.И., Сторожилов С.А., Стогней О.В. // Вестник ВГУ. Физика. Математика. – 2006. – №1. – С. 26-32.
42. Лазарев А.П. Формирование магнитных наноструктур силицида никеля методом локализованного газового разряда / Лазарев А.П., Даринский Б.М., Абрамов А.В., Тучин А.В. // Вестник ВГУ. Физика. – 2011. – №11. – С. 55-58.
43. Kwanyong Seo. Magnetic properties of Single-Crystalline CoSi nanowires / S. Kwanyong, K.S.K. Varadwaj, Paritosh Mohanty // Nano Letters. – 2007. – V.7 – №5. – P. 1240-1245.
44. Ge S. Microstructure and magnetism of FeCo–SiO<sub>2</sub> nano-granular films for high frequency application / Ge S., Yao D., Yamaguchi M. // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2007. – V. 40. – No. 12. – P. 3660-3664.
45. Balamurugan Balasubramanian. High-coercivity magnetism in nanostructures with strong easy-plane anisotropy / Balamurugan Balasubramanian, Priyanka Manchanda, Ralph A. Skomski, Pinaki Mukherjee, Shah R.Valloppilly, Bhaskar Das, and George C. // Applied physics letters. – 2016. – № 108. – P.152406 -1-4.
46. Sato H. Thermoelectric power and Hall effect in Co-Al-0 granular films / H. Sato, Y. Kobayashi, K. Hashimoto, Y. Aoki, H. Sugawara, S. Mitani, H. Fujimori, S. Ohnuma // J. Phys. Soc. Jap. – 1998. – V. 7. – P.2193
47. Грановский А. Высокочастотное спин-зависящее туннелирование в нанокompозитах / А. Грановский, Х. Сато, Ю. Айоки, А. Юрасов // ФТТ . – 2002. – V.44. – С.2095-2097.
48. Белоусов В.А. Термоэлектрические свойства гранулированных нанокompозитов металл-диэлектрик / В.А. Белоусов, А.В. Грановский, Ю.Е. Калинин., А.В. Ситников // ФТТ . – 2007. – V.49. – С.1762-1768.
49. Schneider R.W., Smith C.H. / Low Magnetic Field Sensing with GMR Sensors // Presented at Sensors EXPO, Baltimore. – 1999.

50. Liu Chang, Min Wang / A brief introduction to giant magnetoresistance, Ohio State University, Columbus, Beijing, China
51. Варфоломеев А.Е. Эффект большого положительного магнитосопротивления в слабых магнитных полях в металл-диэлектрических наноконпозитах / А.Е. Варфоломеев, М.В. Седова // ФТТ. – 2003. – Т.45. – вып. 3. – С.120-125.
52. Стогней О.В. Изотропное положительное магнитосопротивление наногранулированных композиционных материалов Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / О.В. Стогней, А.В. Сытников // ФТТ. – 2007. – Т.49. – №1. – С.158-162.
53. Nogues J. Exchange bias in nanostructures / J. Nogues, J. Sort, V. Langlais // Physics Reports . – 422. – 2005. – P. 65-117.
54. Meiklejohn W.P. New Magnetic Anisotropy / W.P. Meiklejohn, C.P. Bean // Phys. Rev. – 1956. – 102. – P. 1413.
55. Yao Y.D. Magnetic anisotropy effects in nano-cluster nickel particles / Y.D. Yao, Y.Y. Chen, M.F. Tai, D.H. Wang, H.M. Lin, // Mater. Sci. Eng. – 1996. – 281. – P.217–218.
56. Papaefthymiou V. Effect of oxide layer on the hysteresis behavior of fine Fe particles / V. Papaefthymiou, A. Kostikas, A. Simopoulos, D. Niarchos, S. Gangopadhyay, G.C. Hadjipanayis, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde // J. Appl. Phys. – 1990. - 67. - P. 4487.
57. Lin H.M. Giant magnetoresistance in magnetic nanostructures / H.M. Lin, C.M. Hsu, Y.D. Yao, Y.Y. Chen, T.T. Kuan, F.A. Kuan, F.A Yang, C.Y. Tung // Nanostruct. Mater. – 1995. – 6. – P. 977.
58. Hsu C.M. High resolution transmission electron microscopy and magnetic properties of nanocrystalline iron particles with oxidized and nitrated surfaces / C.M. Hsu, H.M. Lin, K.R. Tsai // J. Appl. Phys. 76 (1994) 4793.
59. Jungblut R. Orientational dependence of the exchange biasing in molecular-beam-epitaxy-grown Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>/Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub> bilayers (invited) / R. Jungblut, R. Coehoorn, M.T. Johnson, J. van deStegge, A. Reinders, // J. Appl. Phys. – 1994. – 75. – P.6659.

60. Wu Y. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology / American Scientific Publishers, Stevenson Ranch. – 2004. - P. 493.
61. Fontana R.E. Process considerations for critical features in high areal density thin film magnetoresistive heads / R.E. Fontana, S.A. MacDonald, H.A.A. Santini, C. Tsang // IEEE Trans. Magn. – 1999. – 35. – P. 806.
62. Comstock R.L. Modern Magnetic Materials in Data Storage // J. Mater. Sci. Mater. El. – 2002. – 13. - P. 509–523.
63. Parkin S.S.P. Magnetically engineered spintronic sensors and memory / S.S.P. Parkin, X. Jiang, C. Kaiser, A. Panchula, K. Roche, M. Samant // Proc. IEEE. – 2003. – 91. – P. 661.
64. Barbic M. Magnetic nanostructures as amplifiers of transverse fields in magnetic resonance / M. Barbic, A. Scherer // Solid State Nucl. Magn. Reson. – 2005. – 28. – P.91.
65. Nagaosa N. Anomalous Hall effect / N. Nagaosa, J. Sinova, S. Onoda, A.H. MacDonald, N.P. Ong // Rev. Mod. Phys. – 2010. – V. 82, n.2. – P.1539-1592.
66. Кедрин А.В. Аномальный эффект Холла / Кедрин А.В., Данилов Ю.А. // Практикум. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет. – 2017. – С.1-16.
67. Михайловский Ю.О. Аномальный эффект Холла в нанокompозитах  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{Al-O})_{100-x}$  / Ю.О. Михайловский, Д.Е. Меттус, А.П. Казаков // Письма в ЖТФ. – т.30. – 2004. – С. 51-57
68. Аронзон Б.А. Провідність, магнітоопір та ефект Холу в гранульованих плівках Fe/SiO<sub>2</sub> / Б.А. Аронзон, А.Е. Варфоломеев, Д.Ю. Ковалев // ФТТ. – 1999. – т.41. – вип.6 . – С.944-950.
69. Быков И.В. Магниторефрактивный эффект в гранулированных сплавах с туннельным магнитосопротивлением / И.В. Быков, Е.А. Ганьшина, А.Б. Грановский, В.С. Гуцин, А.А. Козлов, Т. Масумото, С. Онума // ФТТ 47. – вип. 2. – 2005. – С. 268-273.

70. Едельман І.С. Магнітні та магнітооптичні властивості іонно-синтезованих наночастинок кобальта в оксиді кремнію / І.С. Едельман, О.В. Воротинова, В.А. Середкин // ФТТ. – 2008. – т.50. – вип.11. – С.202-208.
71. Aktsipetrov O.A. Magnetization-induced optical third-harmonic generation in Co and Fe nanostructures / O.A. Aktsipetrov, E.M. Kim, R.V. Kapra // *Physical Review B* 73. – 140404 R. – 2006.
72. Gubin S.P. Preparation, Structure, and Properties of Magnetic Materials Based on Co-Containing Nanoparticles / S.P. Gubin, Y. A. Koksharov // *Inorganic Materials*. – 2002. -38. – P.1085 - 1099.
73. Gubin S.P. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties / S.P. Gubin, Y. A. Koksharov, G. B. Khomutov, G. Y. Yurkov // *Russian Chemical Reviews*. – 2005. - 74. – P. 489 - 520.
74. S.P. Gubin *Magnetic Nanoparticles* / WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. – 2009. – P.264.
75. Orhan Yalçın *Ferromagnetic Resonance - Theory and Applications* // InTech. - 2013.
76. Barati E. Calculation of Gilbert damping in ferromagnetic films/ E. Barati, M. Cinal, D. M. Edwards, A. Umerski // *EPJ Web of Conferences*. – 2013. – 40. – P. 50-52.
77. Liu X. Ferromagnetic resonance and damping properties of CoFeB thin films as free layers in MgO-based magnetic tunnel junctions / Xiaoyong Liu, Wenzhe Zhang, Matthew J. Carter, Gang Xiao // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – 110. – P. 033910.
78. B. Rameev, C. Okay, F. Yildiz, R.I. Khaibullin, V.N. Popok, B. Aktas. *J.M.M.M.* 278, p. 164 -171 (2004).
79. Morgunov R.B. Ferromagnetic resonance of cobalt nanoparticles in the polymer shell / R.B. Morgunov, A.I. Dmitriev, G.I. Dzhardimalieva, A.D. Pomogaïlo, A.S. Rozenberg, Y. Tanimoto, M. Leonowicz, E. Sowka // *Physics of the Solid State*. – 2007. – 49. – P.1507-1513.
80. Cieniek B. EPR study of ZnO:Co thin films grown by the PLD method / Cieniek, I. Stefaniuk, I. Virt // *NUKLEONIKA*. – 2013. – 58. – P. 359-363.

81. Berger R. Temperature dependence of superparamagnetic resonance of iron oxide nanoparticles / R. Berger, J.C. Bissey, J. Kliava, H. Daubric, C. Estournes // *Magn. Mater.* – 2001. - 234. – P. 535-544.
82. Мовчан. Б.А. Электронно-лучевая гибридная нанотехнология осаждения неорганических материалов в вакууме, Мовчан. Б.А., Киев: Академперіодика, 2008. –247с.
83. Mott N.F. *Electronic Processes in Non Crystalline Materials*, 2nd ed., Mott N.F. and Davis E.A., Oxford University Press. - 1979. – 368 с.
84. Efros A.L. Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems/ A.L. Efros and B.I. Shklovskii // *J. Phys. C.* – 1975, – V 8. – P. L49.
85. Šimánek E., The temperature dependence of the electrical resistivity of granular metals./ E. Šimánek // *Solid State Commun.* 1981. – V 40. – P.1021.
86. Van Lien N., General resistance crossover expressions for three-dimensional variable-range hopping / N. Van Lien and R. Rosenbaum // *Journal of Physics Condensed Matter.* 1998.–V 10.– P.6083.
87. Inada M. Crossover from Efros-Shklovskii variable range hopping to nearest-neighbor hopping in silicon nanocrystal random network / M. Inada, H. Yamamoto, M. Gibo et al. // *Applied Physics Express.* 2015. –V 8. – P.105001.
88. Shklovskii B. I. *Electronic Properties of Doped Semiconductors* / Springer. - 1984. – P.139.
89. Battle X. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties / X. Battle, A. Labarta // *J. Phys. D.* – 2002. – 35. – P.15.
90. Bedanta S. Supermagnetism / S. Bedanta, W. Kleemann // *J. Phys. D.* – 2009. - 42. – P. 013001.
91. Kodama R. H. Magnetic nanoparticles // *J. Magn. Mater.* – 1999. - 200. – P.359.
92. Dormann J. L., Fiorani D. *Magnetic Properties of Fine Particles* // North-Holland, Amsterdam. – 1992. – P.304.

93. Billas I. M. L. Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt, and nickel clusters / I. M. L. Billas, A. Châtelain, W. A. de Heer // *Science*. – 1994. – 265. – P.1682.
94. Knobel M. Effects of postdeposition heat treatment on the structural and magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles produced by pulsed laser deposition / M. Knobel, W.C. Nunes, L.M. Socolovsky, E. De Biasi, J.M. Vargas, J.S. Denardin, J. Nanosci // *Nanotechnol.* – 2008. – №8. – P.2836.
95. Kittel C. *Introduction to Solid State Physics* // John Wiley and Sons, Berkley. – 2005. – P.791.
96. Gong W. Ultrafine particles of Fe, Co, and Ni ferromagnetic metals / W. Gong, H. Li, Z. Zhao, J. Chen // *J. Appl. Phys.* – 1991. – №69. – P.5119.
97. Chen J.P. Enhanced magnetization of nanoscale colloidal cobalt particles / J.P. Chen, C.M. Sorensen, K.J. Klabund, G.C. Hadjipanayis // *Phys. Rev. B.* – 1995. – №51. – P.11527.
98. Chen J.P. Magnetic properties of nanophase cobalt particles synthesized in inversed micelles / J. P. Chen, C. M. Sorensen // *Journal of Appl. Phys.* – 1994. – №76. – P.6316.
99. Wernsdorfer W. Magnetization reversal by uniform rotation (Stoner-Wohlfarth model) in f.c.c. cobalt nanoparticles / W.Wernsdorfer, C.Thirion, N.Demony, H.Pascard, D.Mailly // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2002. – №132 – P.242–245.
100. Morel R. Magnetic anisotropy in icosahedral cobalt clusters / R. Morel, A. Brenac, C. Portemont, T. Deutsch, L. Notin // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2007. – №296 – P.308.
101. Oyarzún S. Size effects in the magnetic anisotropy of embedded cobalt nanoparticles: from shape to surface / S. Oyarzún, A. Tamion, F. Tournus, V. Dupuis, M. Hillenkamp // *Sci. Rep.* – 2015. – №5 – P.14749.
102. Hillenkamp M. Structural and Magnetic Characteristics of Nanogranular  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$  / M. Hillenkamp, S. Oyarzún, N. Troc, J. Ramade, A. Tamion, F. Tournus, V. Dupuis, V. Rodrigues // *Eur. Phys.* – 2017. – №71. – P.330.
103. Soshin Chikazumi. *Physics of Ferromagnetism*, second ed. // Clarendon Press. – 1997. – P. 668.



104. 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.
105. Gangopadhyay S. Exchange anisotropy in oxide passivated Co fine particles / S. Gangopadhyay, G.C. Hadjipanayis, C.M. Sorensen and K.J. Klabunde // *J. Appl. Phys* . – 1993. – № 73. – P. 6964.
106. Dobrynin A.N. Observation of Co/CoO nano-particles below the critical size for exchange bias / A.N. Dobrynin, K. Temst, P. Lievens et al. // *J. Appl. Phys*. – 2007. – 101. – P. 113913-113918.
107. Kovylyna M. Controlling exchange bias in Co-CoO<sub>x</sub> nanoparticles by oxygen content / M. Kovylyna, M. Garcia del Muro et al. // *Nanotechnology*. – 2009. – №20 – P.1–12.
108. Ge C.N. Giant exchange bias and ferromagnetism in the CoO shell of Co/CoO-MgO core-shell nanoparticles / C.N. Ge, Xiangang Wan et al. // *Nanjing University*. – 2009. – P. 1-14.
109. 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.
110. 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)* / Vol. 256 , issue , 2019, P.1900145.
111. Демишев С.В. Термоэдс в области прыжковой проводимости: переход от формулы Мотта к формуле Звягина / С.В.Демишев, М.В.Кондрин, А.А.Пронин, Н.Е.Случанко, Н.А.Самарин, А.Г.Ляпин, Дж.Бискупски // *Письма в ЖЭТФ*. – Т. 68. – №11. – 1998. – С.801-808.

112. Парфенов О.Е. О температурной зависимости термоэдс неупорядоченных полупроводников / О.Е.Парфенов, Ф.А.Шклярчук // ФТП. – Т. 41. – № 9. – 2007. – С.1041-1045.
113. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, On the Theory of the Dispersion of Magnetic Permeability in Ferromagnetic Bodies, Phys. Z. Sowjetunion 8,1935, pp. 153-164.
114. Morozovska A.N. Surface-induced magnetism of the solids with impurities and vacancies / A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, M.D. Glinchuk, R. Blinc // Phys. B. – 2011. - P.1673-1688.