

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

ИВКОВ СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ  
НАНОКОМПОЗИТОВ  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  И  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

*Научный руководитель:  
Заслуженный деятель науки РФ,  
д. ф.-м. н., профессор  
Э.П. Домашевская*

Воронеж – 2022

## Оглавление

Введение.....	4
ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ГРАНУЛИРОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ. ....	13
1.1. Эффекты туннельного магнитосопротивления и гигантского магнитосопротивления .....	13
1.2. Системы нанокompозитов переменного состава металл – диэлектрик.....	16
Заключение по первой главе .....	23
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	25
2.1. Ионно-лучевой метод получения гранулированных нанокompозитов .....	25
2.2. Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ.....	30
2.3. Метод рентгеновской дифракции .....	31
2.4. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС (XPS).....	33
2.5. Метод инфракрасной спектроскопии .....	34
2.6. Метод ядерного гамма-резонанса .....	38
2.7. Метод исследования туннельного магнитного сопротивления .....	40
2.8. Исследования магнитных свойств .....	41
2.9. Магнитооптический метод исследования .....	43
2.10. Исследования вольт-амперных характеристик.....	46
2.11. Исследования импеданса .....	48
2.12. Выводы по второй главе .....	49
ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ, ТРАНСПОРТНЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА	
Co <sub>x</sub> (MgF <sub>2</sub> ) <sub>100-x</sub> .....	51
3.1. Атомный состав гранулированных нанокompозитов Co <sub>x</sub> (MgF <sub>2</sub> ) <sub>100-x</sub> по данным метода электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа .....	51
3.2. Определение кристаллического состояния и фазового состава композитов переменного состава Co <sub>x</sub> (MgF <sub>2</sub> ) <sub>100-x</sub> .....	54
3.3. Исследования химического состояния атомов нанокompозитов Co <sub>x</sub> (MgF <sub>2</sub> ) <sub>100-x</sub> методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии .....	59
3.4. Исследования химических связей нанокompозитов Co <sub>x</sub> (MgF <sub>2</sub> ) <sub>100-x</sub> методом ИК-спектроскопии.....	65
3.5. Определение концентрационной зависимости электрического сопротивления нанокompозитов Co <sub>x</sub> (MgF <sub>2</sub> ) <sub>100-x</sub> .....	67
3.6. Вольт-амперные характеристики нанокompозитов Co <sub>x</sub> (MgF <sub>2</sub> ) <sub>100-x</sub> .....	70
3.7. Емкостной/индуктивный характер сопротивления нанокompозитов Co <sub>x</sub> (MgF <sub>2</sub> ) <sub>100-x</sub> по данным импедансометрии .....	73
3.8. Магнитооптические свойства нанокompозитов Co <sub>x</sub> (MgF <sub>2</sub> ) <sub>100-x</sub> .....	79
3.9. Магнитные характеристики нанокompозитов Co <sub>x</sub> (MgF <sub>2</sub> ) <sub>100-x</sub> .....	82
3.10. Эффект туннельного магнитосопротивления в нанокompозитах Co <sub>x</sub> (MgF <sub>2</sub> ) <sub>100-x</sub> .....	86
3.11. Выводы по третьей главе .....	88
ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ, ТРАНСПОРТНЫХ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА (Co <sub>45</sub> Fe <sub>45</sub> Zr <sub>10</sub> ) <sub>x</sub> (MgF <sub>2</sub> ) <sub>100-x</sub> .....	90
4.1. Исследование гранулированных нанокompозитов (Co <sub>45</sub> Fe <sub>45</sub> Zr <sub>10</sub> ) <sub>x</sub> (MgF <sub>2</sub> ) <sub>100-x</sub> по данным метода электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа .....	90
4.2. Исследования кристаллического состояния в пленочных композитах переменного состава (Co <sub>45</sub> Fe <sub>45</sub> Zr <sub>10</sub> ) <sub>x</sub> (MgF <sub>2</sub> ) <sub>100-x</sub> .....	94
4.3. РФЭС-исследования нанокompозитов системы (Co <sub>45</sub> Fe <sub>45</sub> Zr <sub>10</sub> ) <sub>x</sub> (MgF <sub>2</sub> ) <sub>100-x</sub> .....	99
4.4. ИК-спектры нанокompозитов (Co <sub>45</sub> Fe <sub>45</sub> Zr <sub>10</sub> ) <sub>x</sub> (MgF <sub>2</sub> ) <sub>100-x</sub> .....	106

4.5. Определение химических связей атомов железа в нанокompозите (Co <sub>45</sub> Fe <sub>45</sub> Zr <sub>10</sub> ) <sub>51</sub> (MgF <sub>2</sub> ) <sub>49</sub> методом ядерного гамма-резонанса или спектроскопии Мессбауэра. ....	108
4.6. Определение концентрационной зависимости электрического сопротивления нанокompозитов (Co <sub>45</sub> Fe <sub>45</sub> Zr <sub>10</sub> ) <sub>x</sub> (MgF <sub>2</sub> ) <sub>100-x</sub> .....	110
4.7. Исследования вольт-амперных характеристик нанокompозитов системы (Co <sub>45</sub> Fe <sub>45</sub> Zr <sub>10</sub> ) <sub>x</sub> (MgF <sub>2</sub> ) <sub>100-x</sub> .....	112
4.8. Емкостной/индуктивный характер сопротивления нанокompозитов (Co <sub>45</sub> Fe <sub>45</sub> Zr <sub>10</sub> ) <sub>x</sub> (MgF <sub>2</sub> ) <sub>100-x</sub> по данным импедансометрии .....	114
4.9. Исследования нанокompозитов системы (Co <sub>45</sub> Fe <sub>45</sub> Zr <sub>10</sub> ) <sub>x</sub> (MgF <sub>2</sub> ) <sub>100-x</sub> магнитооптическим методом .....	117
4.10. Исследования коэрцитивной силы нанокompозитов системы (Co <sub>45</sub> Fe <sub>45</sub> Zr <sub>10</sub> ) <sub>x</sub> (MgF <sub>2</sub> ) <sub>100-x</sub> .....	121
4.11 Исследования эффекта ТМС нанокompозитов системы (Co <sub>45</sub> Fe <sub>45</sub> Zr <sub>10</sub> ) <sub>x</sub> (MgF <sub>2</sub> ) <sub>100-x</sub> .....	125
4.12. Выводы по главе 4 .....	127
<b>ГЛАВА 5. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПОЗИТОВ ДВУХ СИСТЕМ .....</b>	<b>129</b>
5.1. Сравнительные характеристики нанокompозитов двух систем Co <sub>x</sub> (MgF <sub>2</sub> ) <sub>100-x</sub> и (CoFeZr) <sub>x</sub> (MgF <sub>2</sub> ) <sub>100-x</sub> .....	129
5.2 Заключение и выводы по диссертационной работе .....	133
Выводы по диссертации: .....	135
Список используемых сокращений и условных обозначений .....	137
Список литературы .....	138

## **Введение**

### ***Актуальность работы.***

Первоначально гранулированные металлы в диэлектрической матрице использовались в виде керамики. Преимуществом данных материалов являлось высокое удельное сопротивление и низкий температурный коэффициент удельного сопротивления. Данные системы были созданы с помощью различных методов получения, например, испарение или распыление металлов в кислородной среде, или сораспыление несмешивающихся металлов и изоляторов.

В дальнейшем происходил рост интереса к данным система из-за их уникальных структурных, электрических свойств и взаимосвязи между представленными свойствами. В частности, аномальные характеристики предоставляли гранулированные материалы, в которых металлические частицы имели субмикронный размер. Развитие науки и технологий нанокompозитных материалов способствовало исследованию сплавов на основе ферромагнетик-диамагнетик из-за их электромагнитных свойств, а именно гигантского магнетосопротивления (ГМС) и туннельного магнетосопротивления (ТМС). Постепенно появились магнито жесткие и магнитомягкие материалы для СВЧ-электроники, радиоэлектроники, магнитных датчиков, банковских карт и другого.

Магниторезистивная оперативная память с переносом спинового момента (MRAM) становится более привлекательной технологией для запоминающих устройств следующих поколений. Ещё в 2012 году компания Everspin Technologies вывела на рынок первую коммерческую микросхему магниторезистивной оперативной памяти на основе переноса спинового момента. Новый тип памяти в 500 раз превосходит по скорости NAND-память и также долговечен, как динамическая память с произвольным доступом (DRAM). С 2013 года на предприятии «Крокус Наноэлектроника» осуществляется массовый выпуск микросхем и встраиваемых ячеек MRAM-памяти в России. В 2020 году данная компания объявила о выпуске чипов

энергонезависимой резистивной памяти, созданных на базе технологического процесса 55 нм. На данный момент выполняется производство магниторезистивной памяти от 1 до 4 Мбит со сроком службы до двадцати лет. Главными преимуществами данных микросхем являются энергонезависимость, высокая производительность, широкий диапазон рабочих температур и неограниченное число записи и считывания. Вполне возможно, что именно эта альтернативная технология вытеснит традиционную динамическую память с произвольным доступом (DRAM) на всём рынке данной продукции. Также на данный момент одной из главных сфер применения эффекта ТМС и ГМС являются запоминающие устройства на жестких магнитных дисках в считывающих головках накопителей. Можно отметить и другие применения данных эффектов. Например, мост Уистона из четырех одинаковых ГМС-устройств. Данные устройства могут использоваться в качестве выпрямителей тока с линейной амплитудно-частотной характеристикой (АЧХ).

Первые работы по исследованию ГМС были опубликованы после открытия в 1988 году Альбертом Фертом и Петером Грюнбергом данного эффекта, практическая значимость которого была отмечена присуждением Нобелевской премии в 2007 году. Это открытие мотивировало научное сообщество к исследованию данного направления. Однако до сих пор остается открытым вопрос о составах, свойствах и механизмах, происходящих в нанокompозитах (НК) и многослойных системах (МНС), обладающих уникальными свойствами ГМС и ТМС.

Тема данной работы соответствует «Перечню приоритетных направлений фундаментальных исследований», утвержденных Президиумом РАН (раздел 1.1 – «Физика конденсированных сред и материалы нового поколения»).

## ***Объекты и методы исследований***

Объектами исследования являлись гранулированные НК двух систем переменного состава  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  и  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ , полученные методом ионно-лучевого распыления в атмосфере аргона с различным содержанием металлического сплава на ситалловой и стеклянной подложках. Металлической составляющей нанокompозитов в первой системе является ферромагнитный металлический кобальт Co, а во второй системе – тройной аморфный сплав  $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$ . В качестве диэлектрической составляющей нанокompозитов выбран бескислородный диамагнетик  $\text{MgF}_2$ .

Для получения данных о кристаллическом состоянии, атомном и фазовом составе, межатомном взаимодействии, химическом состоянии и морфологии поверхности образцов использовались различные методы и соответствующие установки: рентгеновская дифрактометрия (РД), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), растровая электронная микроскопия (РЭМ), инфракрасная спектроскопия (ИК), Мессбауэровская спектроскопия.

Для получения электрических и магнитных характеристик исследуемых нанокompозитов использовались следующие методы и установки: магнитооптическая спектроскопия, вибрационный магнитометр (ВСМ), система измерения эффекта Холла и удельного сопротивления.

## ***Цель и задачи работы***

Целью диссертационной работы является установление закономерностей влияния атомного состава и фазообразования на транспортные и магнитные свойства гранулированных нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  и  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ .

Основными задачами исследования, исходя из поставленной цели, являются:

1. Получить информацию об атомном и фазовом составе, кристаллическом состоянии и морфологии нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  и  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  методами рентгеновской дифракции и электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа.
2. Определить характер межатомных взаимодействий и химических связей на поверхности и в глубине нанокompозитных пленок микронной толщины  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  и  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  с использованием методов РФЭС, ИК-спектроскопии и Мессбауэровской спектроскопии.
3. Получить информацию о транспортных свойствах в нанокompозитах  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  и  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  с использованием универсальных лабораторных электрофизических установок.
4. Получить информацию о магнитных свойствах в нанокompозитах  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  и  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  путем исследования туннельного магнитосопротивления и магнитооптических эффектов.

### ***Научная новизна работы***

Большинство экспериментальных данных, представленных в диссертационной работе, были получены впервые. Наиболее важные результаты представлены ниже:

1. Установлен переход из аморфного в нанокристаллическое состояние фаз металлической и диэлектрической составляющей в зависимости от относительного процентного соотношения компонент металл-диэлектрик в нанокompозитах  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  при  $x=37$  ат.% и в  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  при  $x=30$  ат.%
2. В системе  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  обнаружен фазовый переход нанокристаллов сплава  $\text{CoFeZr}$  из гексагональной в кубическую сингонию за

порогом перколяции при увеличении содержания сплава от  $x=34$  ат.% до  $x=50$  ат.%

3. Впервые получены комплексные экспериментальные данные о характере межатомных взаимодействий и химическом состоянии поверхностных и глубинных нанослоев гранулированных нанокомпозитах  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  и  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ .

4. Определены транспортные и магнитные характеристики путем измерения соответствующих характеристик в широком диапазоне изменения составов нанокомпозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  и  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ .

Несколько предыдущих десятилетий наши коллеги из Воронежского государственного технического университета разрабатывали технологию получения гранулированных нанокомпозитов переменного состава. Также исследовались электромагнитные свойства, среди которых главное место занимает гигантское магнитное сопротивление (ГМС) и туннельное магнитосопротивление (ТМС). Результаты этих исследований были представлены в монографии [1].

### ***Теоретическая значимость***

Теоретическая значимость полученных результатов заключается в расширении фундаментальных знаний о характере межатомных взаимодействий в композитных системах сложного переменного состава  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  и  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ , их атомном и электронном строении, морфологии и фазовом составе, определяющих их особенные электромагнитные свойства.

### ***Практическая значимость***

Результаты, полученные в работе, могут быть использованы для оптимизации технологических режимов получения гранулированных нанокомпозитов, а также позволяют управлять электромагнитными свойствами подобных систем, используя данные о взаимосвязи атомного и



фазового состава и межатомных взаимодействий в сложных композитных системах и их электрических и магнитных свойств.

### ***Научные положения, выносимые на защиту***

1. В нанокompозитах  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  и  $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ , полученных ионно-лучевым распылением составных мишеней, в результате самоорганизации происходит формирование нанокристаллов металлической компоненты Co/CoFeZr в области порога перколяции и антибатный переход диэлектрической матрицы  $\text{MgF}_2$  из нанокристаллического в рентгеноаморфное состояние.
2. Пороги перколяции в нанокompозитах  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  при  $x=37$  ат.% и  $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  при  $x=30$  ат.% совпадают с началом образования металлических нанокристаллов и переходом нанокompозитов из суперпарамагнитного в ферромагнитное состояние.
3. Фазовый переход нанокристаллов CoFeZr из гексагональной в кубическую структуру происходит за порогом перколяции нанокompозитов  $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  при увеличении содержания металлической составляющей до  $x=42$  ат.%.
4. На концентрационных зависимостях экваториального эффекта Керра в нанокompозитах  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  наблюдается один максимум на пороге перколяции при  $x=37$  ат.%, совпадающий с образованием гексагональных нанокристаллов  $\alpha\text{-Co}$ .
5. На концентрационных зависимостях экваториального эффекта Керра в нанокompозитах  $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  появляются два максимума, один из которых соответствует образованию гексагональных нанокристаллов CoFeZr ( $x=30$  ат. %), а второй максимум при  $x=45$  ат. % соответствует фазовому переходу гексагональной структуры в кубическую объемноцентрированную.

*Достоверность* полученных в диссертации результатов обеспечивается комплексным использованием современных методов исследования атомного и фазового состава, в том числе рентгеновской дифрактометрией, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, растровой электронной микроскопией, инфракрасной спектроскопией. Для исследования электромагнитных свойств применялись сертифицированное современное научное оборудование. Для обработки экспериментальных результатов применялась современная компьютерная техника, программное обеспечение и соответствующие базы данных.

### *Апробация результатов*

Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих конференциях: Четвертая международная молодежная научная школа-семинар «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия» (Петрозаводск, 2017), XXIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2017» (Москва, 2017), XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2018» (Москва, 2018), XXVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2019» (Москва, 2019), XXVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2020» (Москва, 2020), XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2021» (Москва, 2021), Topical areas of fundamental and applied research XVI (North Charleston 2018), Национальный молодежный научный симпозиум «Фундаментальные и прикладные исследования молодых ученых в области получения композитных материалов нового поколения» (Воронеж, 2018), VII Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высококочистые вещества» (Суздаль, 2018), VIII Всероссийская конференция с

международным участием «ФАГРАН -2018» (Воронеж, 2018), Национальный молодежный научный симпозиум «Фундаментальные и прикладные исследования молодых ученых в области получения композитных материалов нового поколения (Воронеж, 2018), XVI Российская научная студенческая конференция «Физика твердого тела» (Томск, 2018), XXIII Всероссийская конференция с международным участием «РЭСХС» (Воронеж, 2019) , IX Всероссийская конференция с международным участием «ФАГРАН - 2021» (Воронеж, 2021), Первая всероссийская молодежная конференция «Высокоточная диагностика функциональных материалов лабораторные и синхротронные исследования 2021». (13-15 декабря 2021, Воронеж).

### ***Личный вклад автора***

Определение направления исследования и постановка задач выполнены научным руководителем д.ф.-м.н., профессором Э.П. Домашевской.

Образцы нанокompозитов двух систем были получены на оригинальной установке ионно-лучевого напыления в ВГТУ под руководством профессора А.В. Ситникова. Дифрактометрические исследования проведены лично автором на кафедральном дифрактометре ДРОН 4-07. Данные РЭМ получены инженером Воронежского завода полупроводниковых приборов С.В. Родивиловым и научным сотрудником ЦКП НО ВГУ Б.Л. Агаповым. Спектры РФЭС получены д.ф.-м.н. А.Т. Козаковым и с.н.с. А.В. Никольским на кафедре физики твердого тела НИИ физики ЮФУ. Данные по ИК-спектроскопии получены автором совместно с доцентом А.Н. Лукиным в ЦКП НО ВГУ. Данные по Мессбауэровской спектроскопии получены на кафедре ядерной физики ВГУ м.н.с. Ю.Г. Сегалом. Данные по магнитооптической спектроскопии и электромагнитным свойствам получены профессором Е.А. Ганьшиной и аспирантом В.В. Гаршиным на кафедре магнетизма МГУ. Напыление токопроводящих контактов осуществлялось совместно с д.ф.-м.н. С.В. Рябцевым. Вольт-амперные характеристики получены совместно с заведующим лабораторией К.А. Барковым на кафедральном оборудовании.

Данные по определению эффекта ТМС получены автором совместно с д.ф.-м.н. П.В. Серединым на кафедральном оборудовании. Импедансная спектроскопия проведена автором совместно с к.ф.-м.н. Д.Л. Голощаповым и д.ф.-м.н. А.С. Леньшиным. Обработка и анализ полученных экспериментальных данных полностью проводились лично автором.

Обсуждение результатов и написание статей проводилось совместно с научным руководителем д.ф.-м.н., профессором Э.П. Домашевской. Формулировка выводов по итогам проделанной работы, а также представление результатов на международных и всероссийских научных конференциях осуществлялись лично автором.

### ***Публикации***

По теме диссертации опубликованы 17 работ, в том числе 3 статьи в научных изданиях, рекомендованных ВАК для публикации результатов диссертационных работ и рецензируемых в международных базах цитирования WoS и Scopus, 14 докладов в сборниках трудов конференций и тезисов.

### ***Структура и объём диссертации***

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Объём диссертации составляет 146 страниц, включая 117 рисунков, 16 таблиц, список литературы, который содержит 122 наименований, включая публикации по теме диссертации.

## ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ГРАНУЛИРОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ.

Интерес научного сообщества вызывают проблемы физического материаловедения в создании и разработке новых материалов, обладающих уникальными свойствами и способные функционировать на длительном промежутке времени при экстремальных условиях [2–11][12–21]. В последние годы особое место среди новых материалов занимают многокомпонентные гетерогенные системы, находящиеся в аморфном, нано-, микрокристаллическом состоянии. Несмотря на успехи по практическому применению таких материалов, физическая природа многих происходящих в них явлений продолжает активно исследоваться. С научной точки зрения перспективы данного направления исследований заключаются в решении многих фундаментальных вопросов физики конденсированного состояния. Но особое значение приобретает практическое использование новых функциональных материалов металл-диэлектрик в различных областях электронной техники.

### *1.1. Эффекты туннельного магнитосопротивления и гигантского магнитосопротивления*

Одним из главных преимуществ многокомпонентных гетерогенных систем металл-диэлектрик является проявление ТМС или ГМС.

Эффект ТМС обусловлен исключительно квантовой природой, проявляется при протекании тока между двумя слоями ферромагнетиков, разделенных тонким слоем диэлектрика. При этом происходит преодоление электроном потенциального барьера, когда его энергия меньше высоты барьера. В случае эффекта ГМС, изменение сопротивления мультислоя возникает, когда приложенное поле выравнивает магнитные моменты следующих друг за другом ферромагнитных слоев. В отсутствие магнитного поля намагниченности ферромагнитных слоев антипараллельны. Приложение магнитного поля, которое выравнивает магнитные моменты и насыщает

намагниченность мультислоя, приводит к падению электрического сопротивления.

Эффект ГМС является одним из самых значимых открытий в тонкопленочном магнетизме, которое сочетает в себе огромный технологический потенциал и глубокую фундаментальную физику. Через десять лет после открытия данного эффекта в 1988 году на рынке стали доступны коммерческие устройства, основанные на этом явлении, такие как считывающие головки для жестких дисков, датчики магнитного поля и микросхемы магнитной памяти.

Проявление эффекта ТМС или ГМС отличается только в выборе изолирующего слоя между слоями ферромагнетиков. В случае ТМС в качестве изолирующего туннельного барьера используется слой диэлектрика, а в случае ГМС ферромагнитные слои чередуются с проводящими немагнитными слоями. Но открытия данных эффектов датированы разными десятилетиями прошлого века.

В июне 1975 года французский ученый Мишель Жульер опубликовал работу, в которой сообщил о наблюдении изменения проводимости ( $\Delta G/G_{v=0} = 14\%$ ) при намагничивании двух ферромагнитных пленок, разделенных слоем полупроводника (Fe-Ge-Co) (Рисунок 1.1.). Наблюдение кривой  $G(V)$  "Fe-Ge-Co" показывает, что проводимость обусловлена туннелированием электронов [22].

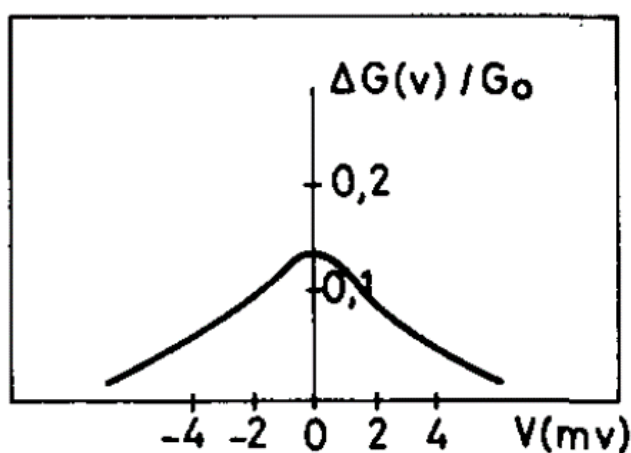


Рисунок 1.1. Относительная проводимость ( $\Delta G/G_{v=0}$ ) переходов Fe-Ge-Co при 4,2 К [22]

В 1991 году Торунобу Миязаки (Университет Тохоку, Япония) публикует статью, в которой впервые сообщает об обнаружении туннельного магнитосопротивления до 30% при 4,2 К и до 18% при 300 К в пленках Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe [23]. Результаты подтверждают утверждение, что туннельное магнитосопротивление происходит из-за магнитного туннелирования электронов между электродами через тонкий изолятор Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рисунок 1.2.).

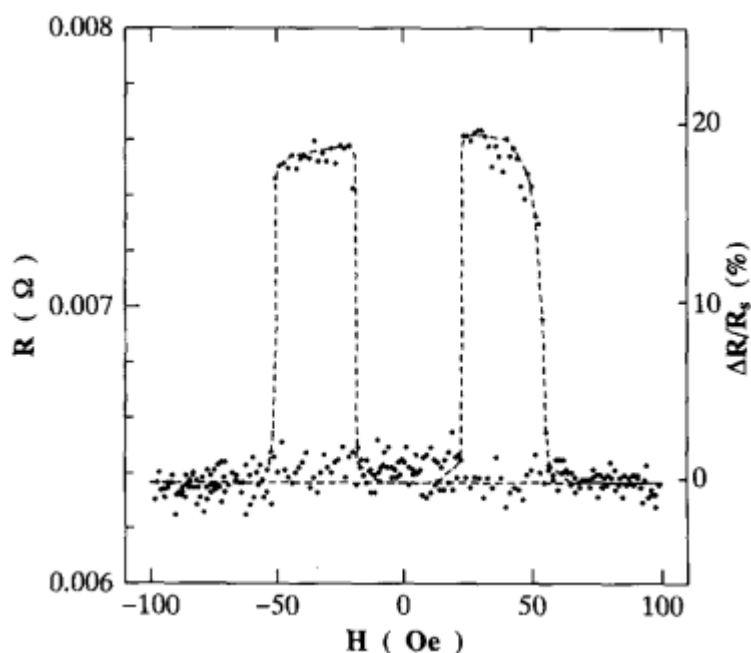


Рисунок 1.2. Зависимость сопротивления от магнитного поля для перехода Fe(1000Å) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Fe(1000Å) [23]

В ноябре 1988 года французский ученый-физик Альберт Ферт опубликовал статью «Гигантское магнитосопротивление магнитных сверхрешеток (001)Fe/(001)Cr» [24]. При сверхвысоком вакууме ( $5 \cdot 10^{-11}$  мм.рт.ст.) методом молекулярно-лучевой эпитаксии были получены тонкие слои хрома и железа с толщиной монослоев от 9 до 90 Å, а общее количество бислоев составляло около тридцати. Как отмечают авторы, самым важным результатом является изменение удельного сопротивления почти в два раза в насыщенном поле относительно нулевого при толщине монослоя  $t_{Cr} = 9$  Å при 4,2 К (рисунок 1.3.).

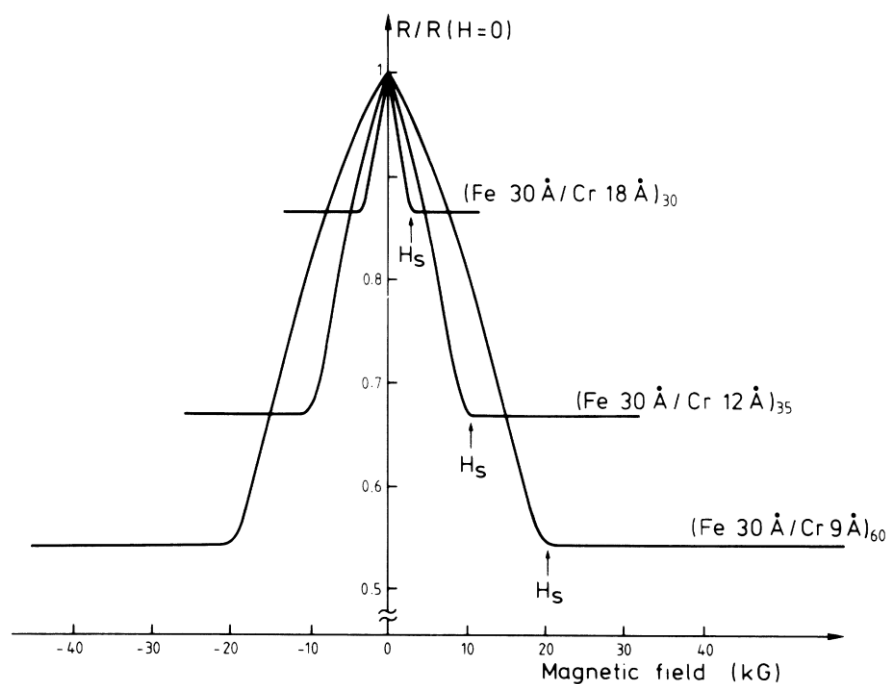


Рисунок 1.3. Магнитосопротивление трех сверхрешеток Fe / Cr при  $T = 4,2$  К [24]

В тоже время немецкий физик Петер Грюнберг публикует статью «Слоистые магнитные структуры: свидетельства антиферромагнитной связи слоев Fe через прослой Cr», где исследует антиферромагнитную взаимосвязь между железом и кобальтом в многослойных системах [25]. За данное открытие Альберт Ферт и Петер Грюнберг были удостоены Нобелевской премии в 2007 году, а представленные статьи дали сильный импульс научному сообществу в изучении эффекта ГМС и ТМС.

За несколько десятилетий было проведено большое количество экспериментов и теоретических расчетов, связанных с данными эффектами [26–34][35,36]. Но основной задачей всех исследований было увеличение относительного изменения сопротивления при наличии магнитного поля в широком диапазоне температур.

### 1.2. Системы нанокмпозитов переменного состава металл – диэлектрик

К настоящему времени интерес к подобным системам только увеличивается. В последние десятилетия исследования по системам металл – диэлектрик, обладающим эффектом ТМС, привели к значительному прогрессу



в технологиях их изготовления и использования в различных электронных устройствах. Композитные пленки, состоящие из магнитных металлических наногранул, равномерно распределенных в диэлектрической матрице, и обладающие анизотропным ТМС, являются перспективными материалами СВЧ-электроники и спинтроники [1].

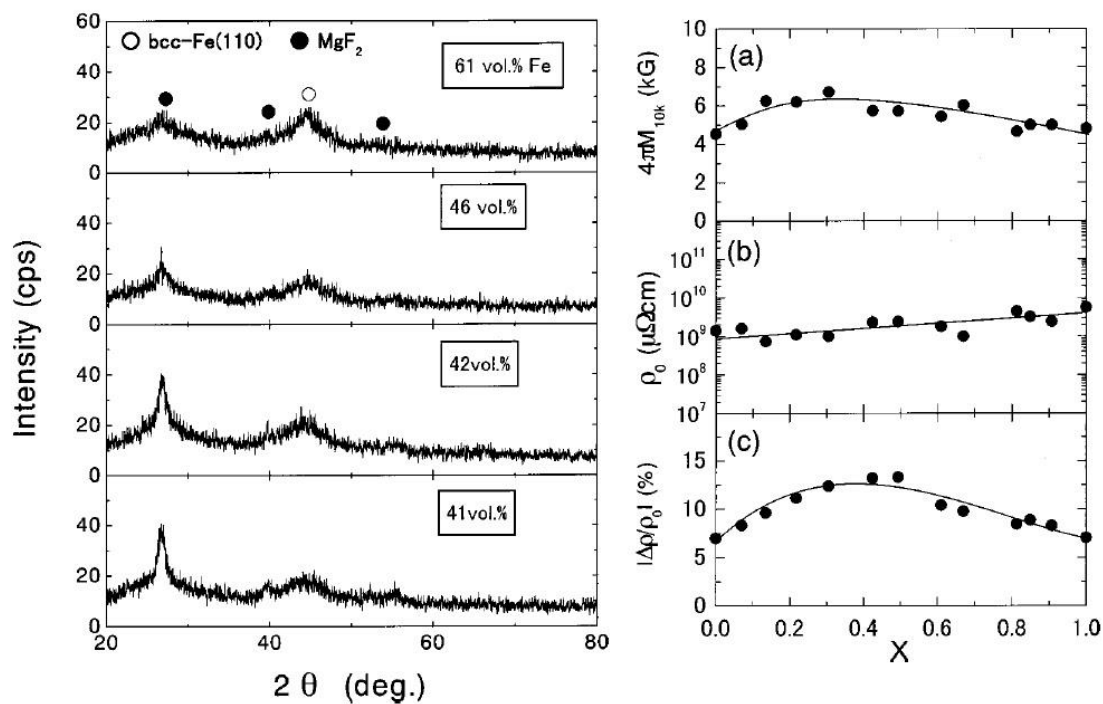
Магнитные свойства таких гетерофазных систем зависят от многих параметров атомного и электронного строения компонент. К основным относится соотношение объемов ферромагнитной и немагнитной фаз, влияющее на расстояния между наночастицами металлического сплава и, следовательно, на величину магнитного взаимодействия между магнитными моментами гранул.

Важным параметром, влияющим на свойства гранулированных композитов, является размер металлических гранул, который контролируется условиями получения и объемной долей металла ( $X_v$ ). В качестве матриц гранулированных композитов чаще всего используются оксидные диэлектрики  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и другие [1]. Для композитов с малой величиной  $X_v$  металлические гранулы изолированы друг от друга в объеме матрицы, и поэтому такие среды близки по своим свойствам к изоляторам. С другой стороны, для составов с большой величиной  $X_v$  реализуется металлический режим проводимости. При этом размеры и количество гранул в единице объема возрастают настолько, что происходит формирование проводящих кластеров и сплошных металлических каналов (цепочек или «сеток» из взаимно контактирующих друг с другом гранул), пронизывающих весь материал и обеспечивающих преимущественно металлический тип проводимости [37,38]. Протяженная проводящая «сетка» и магнитная замкнутая структура возникает в композитах при достижении так называемого перколяционного предела (порога протекания) [32,39,40]. Экспериментально установлено, что для большого количества гранулированных композитов порог протекания соответствует  $X_v$ , равному 0.5–0.6 [1].

Для большинства общеизвестных металлов, таких как Fe, Co, Au, Cu и т.д. гранулы могут иметь размер от одного до нескольких десятков нанометров. Это та область размеров, в которой ферромагнитные гранулы становятся однодоменными и возможен переход в суперпарамагнитное состояние [41–47].

Гранулированные композиты могут быть получены различными методами, однако ионное распыление является наиболее универсальным [48,49]. Формирование гранулированной структуры происходит на поверхности подложки, куда осаждаются атомы или атомные комплексы, выбитые из мишени. Разделение конденсирующейся среды на две компоненты (диэлектрическая и металлическая) осуществляется в результате процессов самоорганизации, движущей силой которых является стремление к снижению энтропии при реализации нестационарного процесса, которым является конденсация из газовой фазы [49]. Большинство известных композитных систем получено на основе оксидных диэлектриков. Следствием этого является существенное окисление поверхности металлических гранул, что сказывается на магнитных и особенно на ВЧ-характеристиках композитов. В связи с этим, интерес вызывают композиты, не содержащие в своем номинальном составе кислород.

В работе [50] были получены наногранулированные тонкие пленки, состоящие из гранул Fe или сплава  $Fe_{51}Co_{49}$ , распределенных в диэлектрической матрице  $MgF_2$ , которые обнаруживают гигантское магнетосопротивление при комнатной температуре (рисунок 1.4. и рисунок 1.5.). В полученных образцах обнаружено максимальное на тот момент времени магнетосопротивление ( $\Delta\rho/\rho$ ) равное 13,3% при комнатной температуре и магнитном поле в 10 кЭ.



а) б)  
 Рисунок 1.4. Обзорные дифрактограммы (а) и концентрационные зависимости намагниченности (б) композитов  $(\text{Fe}_{51}\text{Co}_{49})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  [50]

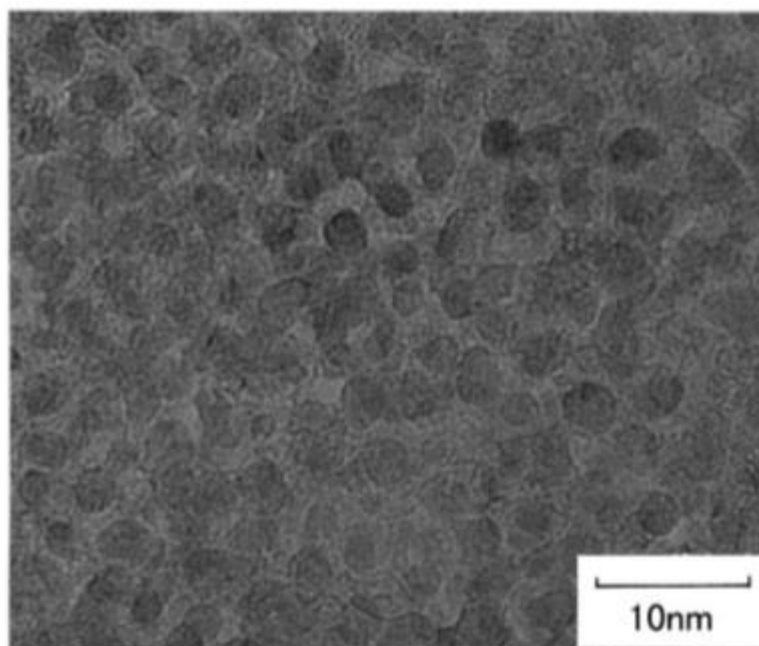


Рисунок 1.5. Морфология нанокompозита  $(\text{Fe}_{51}\text{Co}_{49})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ , полученная на просвечивающем электронном микроскопе [50]

В другой работе [51] были исследованы тонкопленочные (200 nm) нанокompозиты  $(\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ , полученные высокочастотным магнетронным распылением составной мишени в атмосфере Ar при двух

разных мощностях распыления 60 и 200W. Результаты этих исследований показали, что высокая мощность распыления приводит к формированию FeCo-фторидов, которые ухудшают магнитомягкие свойства композитов, тогда как образцы, напыленные при мощности 60W, проявляют хорошие магнитомягкие свойства в широком диапазоне значений  $x = 55-90$  at.%. Высокая химическая активность фтора позволяет формировать достаточно необычные диэлектрические фазы.

Например, в [52] приводятся данные о системе  $\text{Co}_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$ , в которой присутствует отрицательное магнетосопротивление, однако отсутствует положительный магниторезистивный эффект, характерный для систем Co-SiO<sub>2</sub> [48] и Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [53]. Данная особенность связывается либо с очень низким значением поверхностной энергии CaF<sub>2</sub> по сравнению с кобальтом, в результате чего диэлектрическая фаза «обволакивает» гранулы кобальта, препятствуя формированию перколяционных кластеров, либо с образованием диэлектрической оболочки CoF<sub>2</sub> на поверхности наногранул кобальта. Nobukiyo Kobayashi и Tsuyoshi Masumoto выполнили серию работ, начиная с 2001 года, по изучению нанокompозитных систем металл-диэлектрик серии Co-MgF<sub>2</sub> [23,24]. Последние статьи представленных авторов датированы 2014-2020 годами выпуска в таких журналах как Applied Physics Letters, Journal of Magnetism and Magnetic Materials и др. Это указывает на актуальность данной темы и неполноту теоретических и экспериментальных исследований. В статье [54] представлены уникальные данные о туннельном магнитодиэлектрическом эффекте в гранулированных пленках Co-MgF<sub>2</sub>, с использованием небольшого количества Si (рисунок 2.6.). Применение легирования примесью Si к нанокompозитам CoFe – MgF<sub>2</sub> привело к достижению наивысшего значения  $\Delta\epsilon'/\epsilon'$ , достигнутого на сегодняшний день, 8,5% при  $H=10$  кЭ, с одновременным высоким значением  $\Delta\epsilon'/\epsilon'$ , равным 2,1% при  $H=1$  кЭ (рисунок 1.6.).

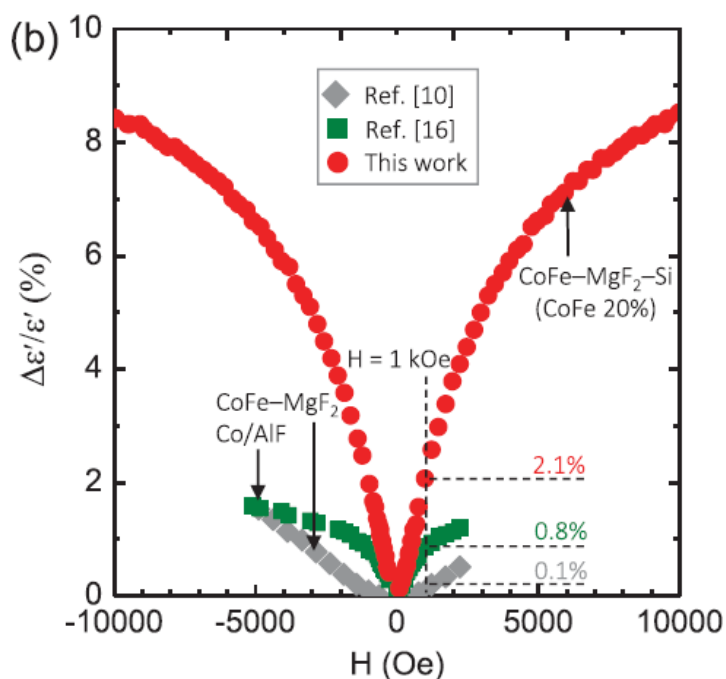


Рисунок 1.6. Результаты частотной зависимости  $\Delta\varepsilon'/\varepsilon'$  в поле  $H=10 \text{ кЭ}$  в нанокompозитах  $\text{CoFe-MgF}_2$ , легированных примесью Si [54]

В работе [55] были исследованы структурные и магнеторезистивные свойства гранулированных нанокompозитов. На рисунке 1.7. показано изменение величины магнетосопротивления композита  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$  в зависимости от состава. При процентном содержании металлической составляющей в нанокompозите в диапазоне 50-60 ат. % наблюдается сильное уменьшение магнетосопротивления, что связано с порогом перколяции.

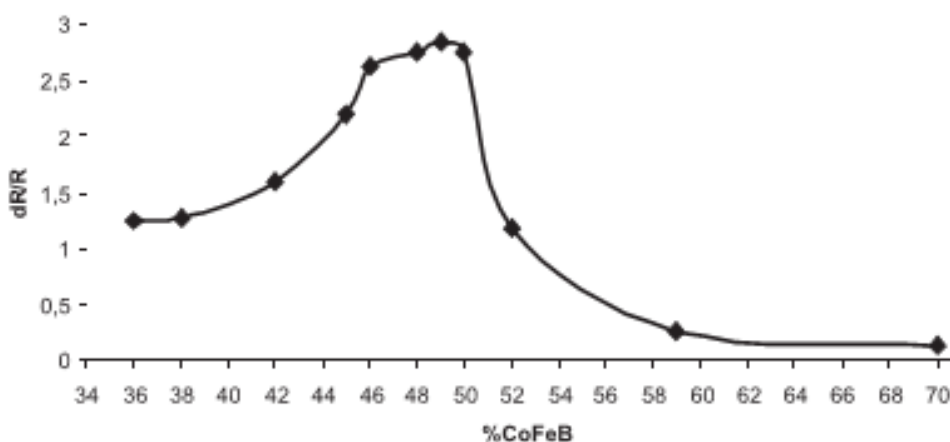


Рисунок 1.7. Кривая зависимости магнетосопротивления нанокompозита  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$  от количества металлической компоненты [55]

В работе [53] показано влияние температурного фактора на магнитосопротивление нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_n)_{100-x}$ . Показано влияние температуры на магнитные характеристики нанокompозитов. Также представлена морфология нанокристаллического композита данного состава (рисунок 1.8.) в виде микрофотографии с просвечивающего электронного микроскопа.

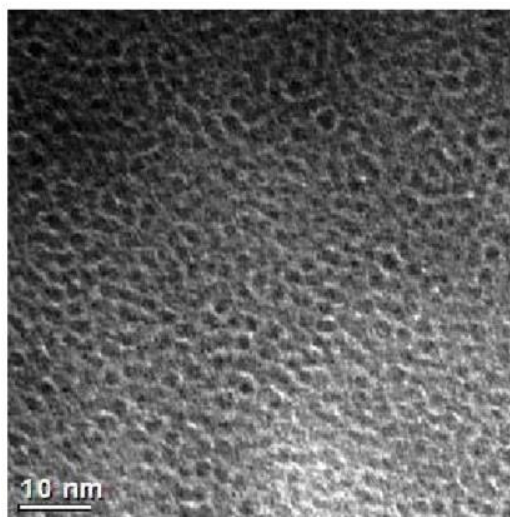


Рисунок 1.8. Морфология нанокристаллического композита  $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_n)_{100-x}$  [53]

Влияние температурного фактора на электрические и магниторезистивные свойства бескислородных композитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  было исследовано в работе [37]. При этом обнаружено, что магниторезистивный эффект, достигающий 7% в исходном состоянии при  $x=25$  ат.% в магнитном поле 10 кЭ, практически исчезает при нагреве нанокompозита до  $350^\circ\text{C}$ .

Полевые зависимости двух партий гранулированных композитов  $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$  и  $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x\text{C}_{100-x}$  представлены в работе [56]. Измерения проводились до и после отжига. Значения коэрцитивной силы имеют незначительные показатели, т.к. соединения являются магнитомягкими материалами. Однако нанокompозиты из партии  $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x\text{C}_{100-x}$  после порога перколяции обладают перпендикулярной магнитной анизотропией. В то время как ось легкого намагничивания аморфных композитов  $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$  располагается в плоскости пленки. Значение

коэрцитивной силы уменьшается в обоих образцах, если применить для них процедуру отжига. Но важно отметить, что значение остаточной намагниченности для материалов с диэлектрической матрицей меньше. Анизотропия формы и расположение магнитных частиц в образцах с углеродной матрицей, по мнению автора, приводит к перпендикулярной составляющей намагничивания.

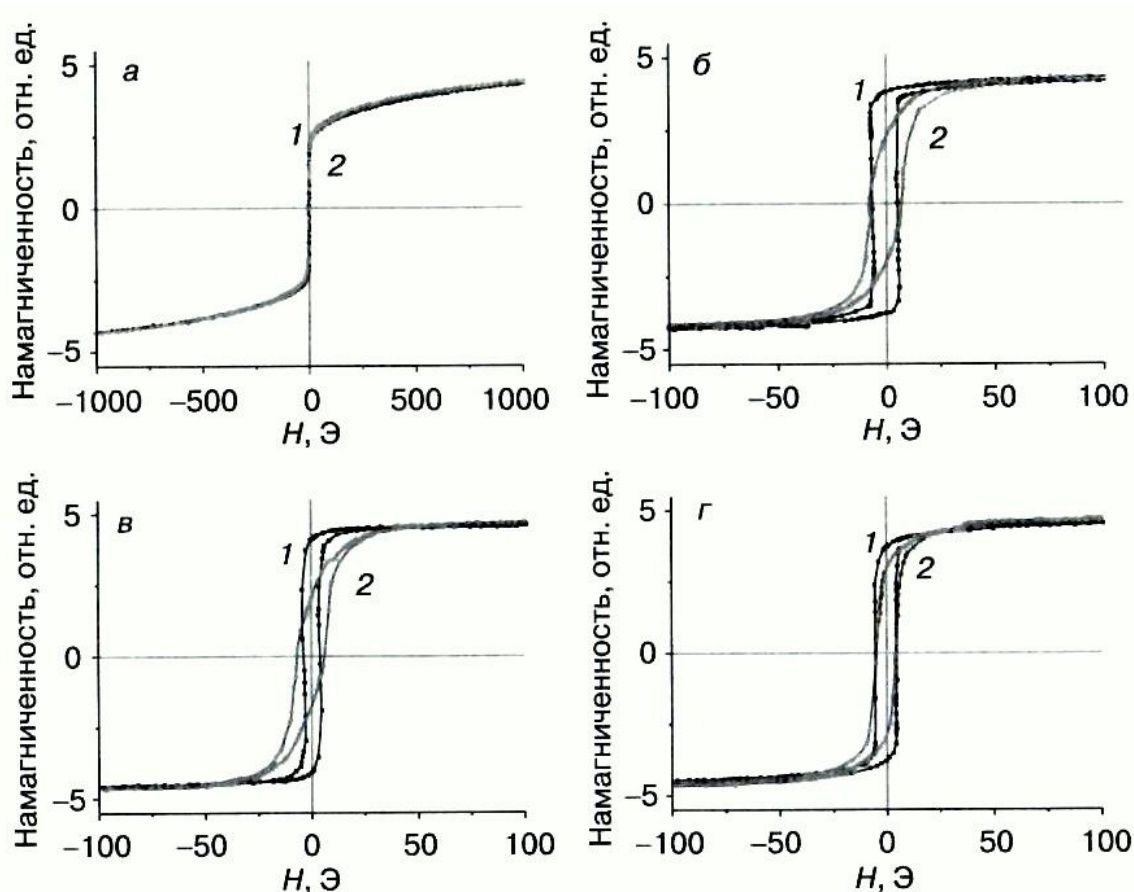


Рисунок 1.9. Результаты намагничивания гранулированных нанокомпозитов, полученные параллельно пленки, вдоль оси образца (кривая 1) и перпендикулярно к ней (кривая 2): а– $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{49,5}(\text{SiO}_2)_{50,5}$ ; б– $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{56,5}(\text{SiO}_2)_{43,5}$ ; в– $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{63}(\text{SiO}_2)_{27}$ ; г– $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{72}(\text{SiO}_2)_{28}$  [56]

### *Заключение по первой главе*

Нанокомпозитные материалы, состоящие из магнитных гранул в диэлектрической матрице, которые обладают нелинейными магнитоэлектрическими свойствами, такими как эффект гигантского магнитосопротивления, туннельного магнитосопротивления, аномальный

эффект Холла и др., используются в производстве микросхем и встраиваемых ячеек магниторезистивной памяти. С целью улучшения магнитоэлектрических характеристик в настоящее время в научных лабораториях по всему миру проводятся исследования подобных нанокompозитов различных составов. Исходя из имеющихся публикаций, при разработке новых композитов внимание акцентируется на изучении транспортных и магнитоэлектрических свойств. При этом исследования структуры и фазового состава ограничиваются стандартными методами исследования, поэтому информация о влиянии атомного строения на магнитоэлектрические свойства является неполной, что затрудняет прогнозирование функциональных свойств таких структур.

В данной главе представлена лишь та часть основных исследований нанокompозитов металл-диэлектрик, которая ближе всего подходит к нашим объектам. При этом нам известны исследования нанокompозитов как с металлическим кобальтом Co [39] наших авторов, так и с металлическим сплавом CoFe в бескислородной диэлектрической матрице  $MgF_2$  японских авторов [23,24]. Поэтому принципиально важным было исследовать в нашей работе поведение и свойства наночастиц как ранее исследованного металлического кобальта Co в бескислородной матрице  $MgF_2$ , так и неисследованного трехкомпонентного сплава CoFeZr в такой же диэлектрической матрице  $MgF_2$ .



## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Ионно-лучевой метод получения гранулированных нанокompозитов

Исследованные в работе гранулированные нанокompозитные пленки с различным содержанием металлической ( $\text{Co}$ ,  $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$ ) и диэлектрической ( $\text{MgF}_2$ ) компонент получены на кафедре физики твердого тела в Воронежском государственном техническом университете на оригинальной установке ионно-лучевого напыления (рисунок 2.1.-2.3.) [55,57]. Напылительная установка была спроектирована на основе вакуумного напылительного поста УВН-2М. После его модернизации в вакуумной камере напылительной установки были размещены 7 источников ионно-лучевого распыления, как представлено на рисунке 2.1. Шесть источников служат для напыления металлических или диэлектрических слоев и один для очистки подложки.

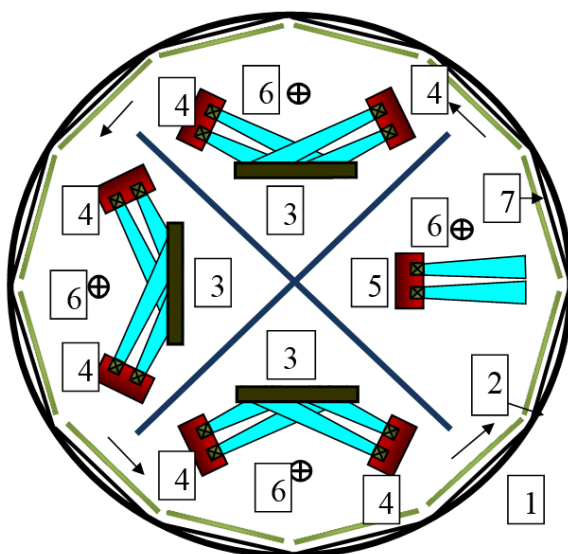


Рисунок 2.1. Многофункциональная установка ионно-лучевого напыления  
1 - вакуумная камера, 2 – подложкодержатель, 3 - водоохлаждаемая мишень,  
4 - источник ионно-лучевого распыления, 5 - источник ионного травления,  
6 – компенсатор, 7 – подложка

Для подачи напряжения на анод источника ионов используются модернизированные высоковольтные блоки питания БП-100. Наличие автотрансформатора позволяет плавно регулировать напряжение на выходе от 0 до максимального значения +7 кВ. По периметру вакуумной камеры

расположен подложкодержатель (рисунок 2.1.), который закреплен на оси и может совершать вращение с заданной скоростью от 1 до 0.001 об/мин. Использование подобного рода источников и их компоновка в вакуумной камере установки УВН-2М позволяет получать композиционные наноструктуры типа аморфный металлический сплав – диэлектрик и многослойные пленки ферромагнитных сплавов или композит с диэлектрической и полупроводниковой прослойкой на вращающуюся подложку.

Оптимальным вариантом обеспечения идентичных условий получения композитов является формирование композитов с разным соотношением диэлектрической и металлической фаз в одном процессе осаждения.

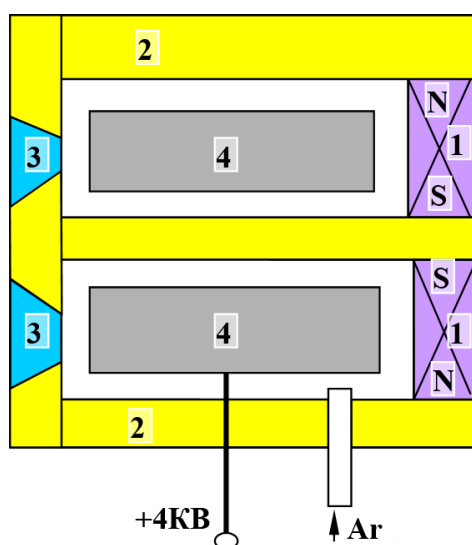


Рисунок 2.2. Источник ионно-лучевого распыления: 1 – постоянный магнит; 2 – корпус-магнитопровод; 3 – магнитный зазор; 4 – анод

Такой вариант реализован при распылении составной мишени с неравномерным и несимметричным размещением металлической и диэлектрической частей, в результате чего в напыляемом материале формируется заданный градиент концентраций. В первом случае мишень представляла собой прямоугольную литую основу 270×70×14 мм металлического Co с расположенными на ее поверхности пластинами диэлектрика MgF<sub>2</sub> одинакового размера, но на различном расстоянии друг от

друга. Во втором случае использовалась такая же прямоугольная литая основа с составом  $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$  (рисунок 2.3). Сплавные мишени Co и  $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$  использовались для осаждения аморфной ферромагнитной металлической фазы композитов. Такие мишени были изготовлены методом вакуумной плавки с использованием индукционной печи из металлов соответствующего состава. Приготовление навесок сплавов осуществлялось из карбонильного особо чистого железа (99,9 %), особо чистого кобальта (99,98 %) и циркония (99,8 %) с весовым содержанием компонентов в соответствии с составом сплава.

Мишени подвергались шлифовке с двух сторон, припаивались к водоохлаждаемому основанию и устанавливались в позицию распыления. Пластины из диэлектрика толщиной  $\sim 2$  мм и шириной  $\sim 9$  мм (рисунок 2.3) закреплялись на поверхности перпендикулярно продольной оси сплавной мишени. Большие размеры мишеней позволяют располагать навески как равномерно, так и неравномерно. В последнем случае в одном технологическом цикле напыления можно получать непрерывный спектр составов компонент составной мишени вдоль ее длины (рисунок 2.3).

Для напыления аморфных наноконпозиций Co и  $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$  с диэлектрической матрицей  $\text{MgF}_2$  использовался ионно-лучевой метод распыления с компенсатором для снятия электрического заряда. Рабочим газом являлся аргон чистотой 99.992 %. Во время распыления происходила непрерывная смена аргона в камере за счет его напуска через дозирующий вентиль в ионный источник и откачки диффузионным насосом типа Н 2500/350 производительностью 1800 л/с. Предварительно рабочая камера откачивалась примерно в течение одного часа до давления не хуже  $10^{-5}$  Торр. При таких режимах скорость осаждения аморфных сплавов составляет около 10 мкм /ч.

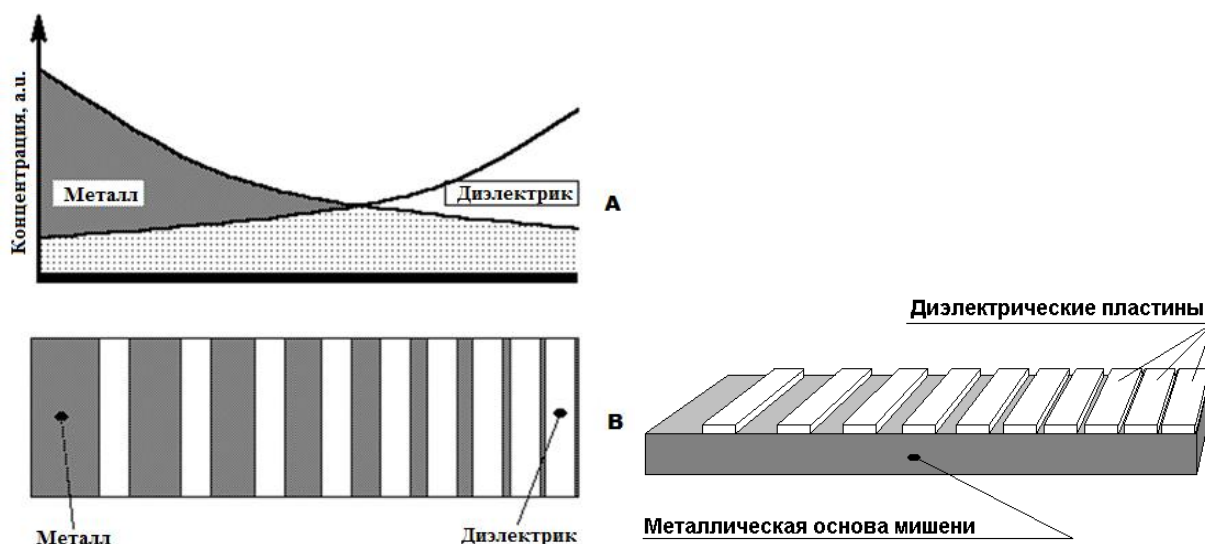


Рисунок 2.3. (А) Схема относительного распределения металлической и диэлектрической компонент составной мишени на поверхности подложки. (В) Внешний вид составной мишени для получения гранулированных композитов: состоит из литой основы ферромагнитного металла (Co) или сплава ( $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$ ) и пластин из диэлектрического материала ( $\text{MgF}_2$ )

Неэквидистантное размещение диэлектрических пластин на поверхности металлической мишени является принципиальной особенностью данного способа (рисунок 2.3.). Поскольку в используемой установке расстояние мишень–подложка (200 мм) значительно больше, чем ширина диэлектрической пластины (10 мм) или максимальное расстояние между соседними пластинами, распределение каждого компонента мишени по поверхности подложки оказывается монотонным с градиентом, определяемым конфигурацией расположения пластин.

Оптимальные режимы работы: давление аргона в камере  $8 \times 10^{-4}$  Торр, ток плазмы - 170 мА при напряжении  $\sim 3500$  В. При данных режимах скорость роста пленки составляла около 1,5 мкм/час. Перед напылением производилось предварительное распыление мишени в течение 30 минут с целью снятия верхнего слоя мишени и осаждения его на экранах и других частях камеры. После окончания предварительного распыления в течение 20 -30 минут производилась ионная очистка подложки при вращении подложкодержателя. Скорость травления поверхности составляла 0.1 мкм/час. Очистка подложки

необходима для улучшения адгезии осаждаемого слоя к подложке. Затем производилось распыление в рабочем режиме получения пленки композиционного материала заданной толщины в течение нескольких часов. Толщина напыляемого слоя определялась временем напыления.

В качестве подложек были использованы ситалловые пластины размером 60x48 мм<sup>2</sup> при напылении образцов для измерения электрического сопротивления и рентгеноэлектронных спектров, а также покровные стекла для структурных и спектральных исследований. Использование неравномерного расположения диэлектрических навесок позволило получить в одном технологическом цикле напыления непрерывный спектр изменения составов металлических и диэлектрических компонент композита в интервалах от 10 до 70 ат % металлической фазы.

Было определено, что рентгенодифракционный анализ фазового состава и субструктуры удобнее проводить с образцами на стеклянных подложках, а рентгеноэлектронные исследования химического состояния поверхностных слоев композитов и электрофизические свойства — с образцами на ситалловых подложках.

Для исследования влияния состава композитов на его субструктуру и электрофизические свойства были получены описанным способом две серии композитов на двух типах подложек:

1. Первая серия образцов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  с металлическим кобальтом в диэлектрической матрице  $\text{MgF}_2$  в интервале изменений  $x = 14-63$  ат.%, включающем порог перколяции, на стеклянных и ситалловых подложках.

2. Вторая серия образцов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  с трехкомпонентным металлическим сплавом  $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$  в диэлектрической матрице  $\text{MgF}_2$  в интервале изменений  $x = 7-51$  ат.%, включающем порог перколяции, на ситалловых и стеклянных подложках.

Толщины получаемых таким образом слоев гранулированных композитов варьировались в пределах 2–4 мкм, что связано с особенностями процесса напыления из составной мишени в описанной установке.

## *2.2. Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ*

Определение атомного состава образцов путем измерения концентраций химических элементов, входящих в состав композитов, проводилось в ЦКП НО ВГУ методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа на приставке сканирующего микроскопа JEOL JSM-6380LV (Япония), оснащенной тремя кристалл-дифракционными спектрометрами и системой энергодисперсионного анализа, с погрешностью, не превышающей 1.5 % от содержания измеряемого элемента (рисунок 2.4.). Также с помощью данного микроскопа осуществлялся контроль толщины и морфологии композитов.



Рисунок 2.4. Растровый электронный микроскоп JSM-6380LV

### 2.3. Метод рентгеновской дифракции

Одним из самых распространенных методов исследования в физике твердого тела является дифракция рентгеновских лучей, используемая для исследования структуры и фазового состава различных материалов.

Принцип действия рентгеновских дифрактометров основан на регистрации рентгеновского излучения, когерентно рассеянного на кристаллической решётке изучаемого материала. Условие рентгеновской дифракции описывается уравнением Вульфа – Брэгга:

$$n\lambda = d_{hkl}\sin\theta \quad (2.1.)$$

где  $d_{hkl}$  – межплоскостное расстояние,  $\theta$  – угол отражения дифракционного пучка,  $n$  – порядок отражения,  $\lambda$  – длина волны [58].

Определение фазового состава и субструктуры нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  и  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  проводилось на дифрактометре ДРОН 4-07 с  $\text{CoK}\alpha$ -излучением на кафедре физики твердого тела и наноструктур ВГУ (рисунок 2.5.). Съёмка образцов осуществлялась при ускоряющем напряжении на рентгеновской трубке 29 кВ и анодном токе 26 мА. Запись интенсивности рассеянного рентгеновского излучения проводилась в непрерывном режиме сканирования со скоростью вращения детектора 1 град./мин. в диапазоне углов  $2\theta$  (10-110°). Шаг сканирования составлял 0,05°. Для определения фазового состава использовалась стандартная картотека The International Centre for diffraction Data, PDF release 2012 (ICDD).



Рисунок 2.5. Рентгеновский дифрактометр ДРОН 4-07 с  $\text{CoK}\alpha$ -излучением

Механизм фокусировки гониометрических устройств осуществляется согласно закону Брегга-Брентано, схема которого изображена на рисунке 2.6. Для того, чтобы соблюсти условие фокусировки при автоматическом режиме регистрации дифракционного спектра, угловая скорость вращения счетчика должна в два раза превышать скорость вращения исследуемого образца. Ширина пучка рентгеновского излучения определяется шириной щелей  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ , а высота пучка ограничивается с помощью щелей Соллера [58].

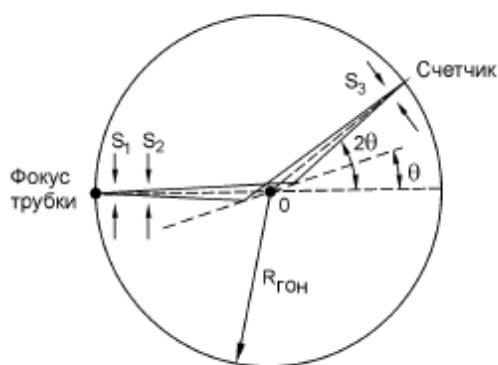


Рисунок 2.6. Схема фокусировки по Бреггу–Брентано [58]



#### 2.4. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС (XPS)

РФЭС-спектры основных уровней элементов в нанокompозитах разного состава были получены в сверхвысоком вакууме с использованием послойного ионного травления поверхности образцов на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре ESCALAB 250 НИИ физики Южного федерального университета (рисунок 2.7.).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия позволяет определить химический состав поверхностных слоев исследуемых нанокompозитов по изменению энергии связи основных уровней элементов  $E_B$ , которая определяется по отношению к общему уровню Ферми материала спектрометра  $\Phi_{spec}$  из известного соотношения:

$$E_B = h\nu - E_{kin} - \Phi_{spec} \quad (2.2.),$$

где  $h\nu$  – энергия кванта рентгеновского излучения, вырывающего электрон;  $E_{kin}$  – измеряемая кинетическая энергия свободного фотоэлектрона.

Обычно  $\Phi_{spec}$  считается неизменной и учитывается по измерению энергии связи реперной линии, в качестве которой нами использована линия C 1s естественных углеводородных загрязнений поверхности образцов, не подвергнутых специальной очистке, приведенная к энергии  $E_B^{C1s} = 285$  эВ.

Энергии основных уровней элементов сильно зависят от степени окисления и могут меняться в пределах нескольких эВ. Этот эффект называется химическим сдвигом, который зависит от химического окружения и является результатом изменений в кулоновском и обменном потенциалах.

Следует особо отметить, что метод XPS без ионного травления поверхности образцов является методом исследования химического состояния поверхностного слоя толщиной несколько нанометров. И только последовательное ионное стравливание поверхностных слоев позволяет анализировать более удаленные от поверхности места образца, но при удалении наружных слоев ионной бомбардировкой со скоростью несколько нанометров в минуту, т.е. при разрушении образца. При этом скорости

удаления разных элементов, из которых состоит исследуемый объект, могут различаться. Все эти обстоятельства так или иначе следует учитывать при анализе данных, полученных методом XPS.



Рисунок 2.7. Рентгеновский фотоэлектронный спектрометр ESCALAB 250

Исследование образцов методом XPS проводилось с излучением Mg K $\alpha$   $h\nu=1253.60\text{эВ}$ .

При обработке экспериментальных данных использовался программный пакет Origin 9.0. Методика определения фоновой линии, а также ее вычитания в соответствии с алгоритмами Ширли [59] реализованы с использованием этой же программы.

Идентификация основных уровней XPS элементов и их химического состояния были выполнены с использованием базы данных рентгеновских фотоэлектронных спектров Национального Института стандартов и технологий (НИСТ) США [60].

### *2.5. Метод инфракрасной спектроскопии*

Метод ИК–спектроскопии является почти универсальным, он может быть применен к жидким, твердым и газообразным веществам, как к органическим так и к неорганическим [61–64]. Основным преимуществом данного метода является отсутствие необходимости предварительной

подготовки образца. Также стоит отметить, что метод инфракрасной спектроскопии является неразрушающим методом исследования. Метод ИК-спектроскопии применяется в различных отраслях науки: легко проводится анализ полимеров всех типов (полиамид, полипропилен, полистирол, полиэтилен), при определенных условиях можно проводить оценку размера гранул, величину рН, октановое число бензина,. Помимо этого, ИК спектроскопия проводится для исследования снежных покровов и льдов.

Сравнивая моды полученного экспериментального спектра с известными литературными данными, можно идентифицировать исследуемое вещество. ИК-спектроскопия является важным методом при необходимости получения информации о молекулярной структуре вещества, позволяет установить характер атомных группировок, природу химических связей и т.д.

В инфракрасном (ИК) спектральном диапазоне ( $200 - 4000 \text{ см}^{-1}$ ), излучение обычно характеризуется его волновым числом  $\nu$  ( $\text{см}^{-1}$ ), связанным с длиной волны  $\lambda$  (мкм), частотой  $\tilde{\nu}$  ( $\text{с}^{-1}$ ) и угловой частотой  $\omega$  ( $\text{с}^{-1}$ ) уравнением,

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{\tilde{\nu}}{c} = \frac{\omega}{2\pi} \quad (2.3)$$

где  $c = 2,99 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$  – скорость электромагнитного излучения в вакууме [64].

Для наглядности волновое число может быть представлено как число целых длин волн электромагнитного излучения в одном сантиметре (рисунок 2.8.) [61].

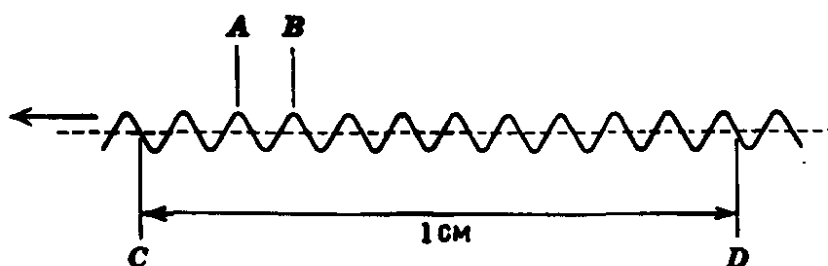


Рисунок 2.8. Связь единиц. Длина волны соответствует расстоянию АВ; волновое число – число волн, приходящееся на один сантиметр CD; частота – число волн, проходящих через фиксированную точку С в единицу времени [61]

Двухатомная молекула имеет несколько степеней свободы и может обладать различными видами движений, такими как: поступательное и вращательное движение молекулы относительно центра масс, колебательное движение атомов, не приводящее к изменению положения центра вращения и масс, движение электронов и ядер атомов в молекуле вокруг своей оси. Таким образом, полную энергию молекулы можно определить, как сумму поступательной, вращательной, колебательной и электронной энергий молекулы [75]:

$$\Delta E = E_{\text{пост}} + E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}} \quad (2.4.)$$

Поступательная энергия оказывает незначительное влияние на образование спектра. Осцилляции атомов в молекуле называются нормальными колебаниями, которые совершаются под воздействием первоначально накопленной энергии независимо от внешних воздействий. Периодические смещения, совершаемые атомами, не отражаются на изменении положения молекулы как целого, причем осцилляции всех атомов осуществляются в фазе с одной и той же частотой,  $\nu$ . Поглощать излучение в ИК диапазоне могут лишь те молекулы, электрический дипольный момент которых может менять свою величину и направление в ходе колебательных и вращательных движений [63,64].

Атомы в молекуле могут находиться только в определенном числе стационарных квантовых состояний, которые обладают определенной энергией, поэтому частоты инфракрасного излучения, поглощаемые молекулой, тоже строго определены. Их энергия должна соответствовать разности энергетических уровней, участвующих в процессе перехода, которая вычисляется в соответствии с соотношением Бора:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = hc\omega \quad (2.5)$$

где  $h$  – постоянная Планка;  $\nu$  – частота измерения;  $\omega$  – волновое число;  $E_2$  и  $E_1$  – энергии системы в конечном и начальном состояниях [63].

Одно из важных свойств метода ИК-спектроскопии заключается в том, что каждая химическая связь поглощает инфракрасное излучение в своем узком диапазоне частот, которые определяются как характеристические частоты. Основным смысл этого объясняется тем, что частота колебаний определенной химической связи почти не зависит от ближайшего окружения входящих в нее атомов, более весомым фактором является строение самой связи, т.е. любые несхожие молекулы, обладающие данной связью, будут иметь различные спектры поглощения, но в них обязательно должна присутствовать мода, соответствующая именно этой общей химической связи [63].

В связи с вышеизложенным можно заключить, что формирование спектра инфракрасного поглощения материала происходит за счет возрастания амплитуды колебаний атомов в молекуле, связанного с их взаимодействием с фотонами  $h\nu$ .

Инфракрасные спектры снимались на ИК-Фурье спектрометре фирмы BRUKER VERTEX 70 при диапазоне  $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  в ЦКП НО ВГУ (рисунок 2.9.). Регистрация ИК-спектров на отражение производилась методикой НПВО — нарушенного полного внутреннего отражения [65].



Рисунок 2.9. ИК-Фурье спектрометр BRUKER VERTEX 70

## 2.6. Метод ядерного гамма-резонанса

В кристалле, благодаря связи атомов между собой, энергия отдачи превращается в энергию колебательного движения кристаллической решетки. Если энергия отдачи  $\Delta E_R$  меньше средней энергии фононов, характерной для данной кристаллической решетки, то возможными становятся процессы, в которых испускание гамма-кванта происходит без испускания или поглощения фонона. Спектр излучения гамма-квантов атомными ядрами в твердом теле изображен на рисунке 2.10. На фоне широкого пьедестала, обусловленного испусканием квантов с фононной отдачей, присутствует узкая несмещенная линия, отвечающая излучению квантов без испускания фонона. Ширина этой линии равна естественной ширине гамма-перехода. Ширина пьедестала примерно в  $10^5$  раз больше, она соответствует максимальной энергии фононов  $\hbar\omega_D \sim 10^{-2}$  эВ [66].

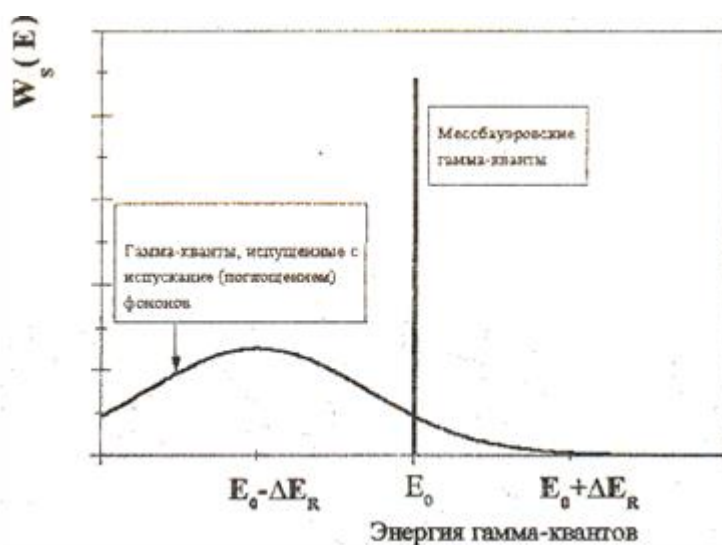


Рисунок 2.10. Спектр излучения гамма-квантов атомными ядрами в твердом теле [67]

Аналогичную структуру имеет спектр поглощения гамма-квантов. Присутствие узкой несмещенной линии в спектрах испускания и поглощения гамма-квантов позволяет наблюдать эффект резонансного поглощения в твердых телах. Именно этот эффект был обнаружен немецким физиком Рудольфом Мёссбауэром в 1957 г и впоследствии получил название эффекта Мёссбауэра [68–70].

Для регистрации Мессбауэровских линий, а также изучения их сверхтонкой структуры может быть использован эффект резонансного поглощения. Для наблюдения резонансного поглощения гамма-квантов (эффекта Мессбауэра) используется специальный прибор, Мессбауэровский спектрометр, схематически изображенный на рисунке 2.11., который состоит из 4-х основных частей: радиоактивного источника (1), закрепленного на подвижном штоке мессбауэровского вибратора (2), резонансного поглотителя (3) и детектора (4), который измеряет поток гамма-квантов, прошедших через поглотитель [66].

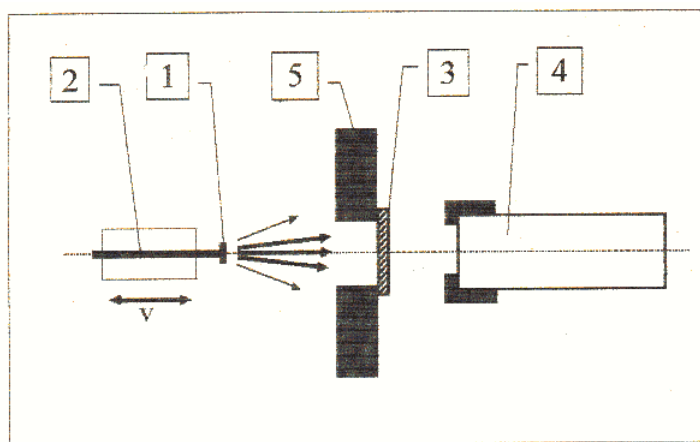


Рисунок 2.11. Схема эксперимента по наблюдению резонансного поглощения гамма-квантов (эффект Мессбауэра). 1 - радиоактивный источник, 2 - шток вибратора, 3 - Мессбауэровский поглотитель, 4 - детектор, 5 – коллиматор [66]

Измерения Мессбауэровских спектров образцов проводились на спектрометре MS-1104Em (рисунок 2.12.) на кафедре ядерной физики ВГУ. Спектрометр работал в геометрии пропускания, в режиме постоянных ускорений, при комнатной температуре. Модулятор приводил в движение источник излучения  $^{57}\text{Co}$ , в режиме, при котором зависимость доплеровской скорости от времени имеет треугольную форму. В качестве резонансного источника  $\gamma$ -квантов использовался источник  $^{57}\text{Co}$  в матрице Rh производства ЗАО «Ритверц». Калибровка проводилась относительно металлического  $\alpha\text{-Fe}$ .



Рисунок 2.12. Спектрометр MS-1104Em

### *2.7. Метод исследования туннельного магнитного сопротивления*

Открытие Эдвином Гербертом Холлом в 1879 году эффекта Холла позволило получать определенные характеристики материалов [71].

Основным физическим принципом эффекта Холла является сила Лоренца, которая представляет собой совокупность магнитных и электрических сил [72]. Результирующая сила Лоренца будет ускорять электроны (материалы n-типа) или дырки (материалы p-типа), движущиеся вдоль направления электрического поля, перпендикулярного приложенному магнитному полю, она испытывает магнитную силу, действующую перпендикулярно обоим направлениям. В результате на образце возникает напряжение, называемое напряжением Холла  $V_H$ .

Установки по определению эффекта Холла позволяли получать экспериментальные данные плотности носителей, подвижности носителей, удельного электрического сопротивления в полупроводниках и металлах. Благодаря своей простоте, низкой стоимости и быстрому выполнению работ, это незаменимый метод определения характеристик в полупроводниковой промышленности и в исследовательских лабораториях [73].

Исследования магниторезистивного эффекта осуществлялось непосредственным измерением электросопротивления образцов при



изменении внешнего магнитного поля четырехзондовым методом на установке ECOPIA HMS-3000 (рисунок 2.13.), предназначенной для измерения концентрации, подвижности заряда, удельного сопротивления и эффекта Холла, на кафедре физики твердого тела ВГУ. В комплектацию устройства входила сертифицированная магнитная приставка с величиной магнитной индукции 5530 Гс.

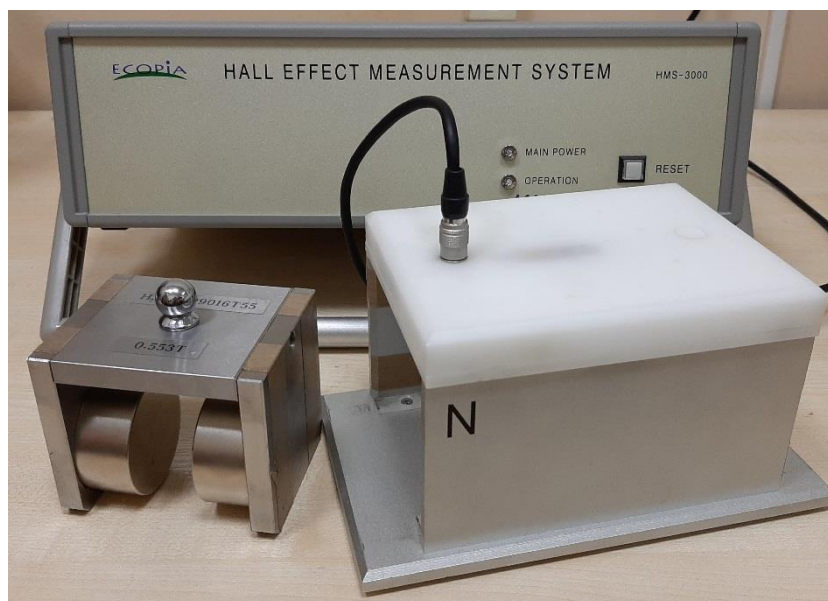


Рисунок 2.13. Установка для измерения эффекта ГМС и эффекта Холла ECOPIA HMS-3000

## 2.8. Исследования магнитных свойств

Магнитные свойства вещества обусловлены орбитальными и спиновыми магнитными моментами электронов, магнитными моментами ядер атомов. Если у атомов вещества суммарные магнитные моменты равны нулю, вещество будет проявлять диамагнитные свойства, если магнитные моменты атомов отличны от нуля, но обменное взаимодействие недостаточно для синхронизации ориентаций магнитных моментов соседних атомов, вещество будет парамагнитным. В отсутствие внешнего магнитного поля результирующий магнитный момент парамагнитного и диамагнитного материала будет равен нулю. При определенных условиях обменное взаимодействие приводит к возникновению самопроизвольной намагниченности. Магнитные моменты атомов соседних атомов

ориентируются в общем направлении в ферромагнетиках, а в противоположных направлениях — у антиферромагнетиков [74]. Благодаря измерению петли гистерезиса и кривой намагничивания можно получить зависимость магнитной восприимчивости ферромагнетика от величины внешнего магнитного поля.

Для исследования магнитных свойств нанокompозитов использовался вибрационный магнетометр Lake Shore 7404 VSM (Рисунок 2.14.). Данный прибор принадлежит кафедре магнетизма МГУ. Данная установка является автоматизированной. Имеет чувствительность  $10^{-5} - 10^{-7}$  Гс\*см<sup>3</sup>, а при некоторых доработках можно повысить чувствительность ещё на несколько порядков [75]. Используемая промышленная установка обеспечивает высокую степень стабилизации температуры и магнитного поля и позволяет проводить измерения в широком интервале температур и магнитных полей. Вибрационный магнетометр состоит из четырёх основных блоков (рисунок 2.14.): электромагнит, который питается постоянным током от блока питания; блок вибратора; блок регулировок и измерения сигналов (электроники).



Рисунок 2.14. Магнетометр LakeShare 7404 VSM

## 2.9. Магнитооптический метод исследования

Исследования магнитооптического отклика композитов осуществлялось с помощью оборудования кафедры магнетизма МГУ (рисунок 2.15.). Метод исследования основан на экваториальном эффекте Керра (ЭЭК), состоящем в модуляции интенсивности отраженного света при перемагничивании структуры в перпендикулярном к плоскости падения света направлении [76–78].



Рисунок 2.15. Общий вид оборудования для исследования экваториального эффекта Керра

Объектом изучения магнитооптики является взаимодействие света с намагниченным материалом. Реально изучается влияние намагниченности среды на параметры света (поляризацию, амплитуду, начальную фазу), отраженного и/или проходящего через образец.

Намагниченный ферромагнетик (также как диа- и парамагнитные вещества), помещенный в магнитное поле, обнаруживает свойства двойного кругового или линейного двулучепреломления, что приводит к появлению различных магнитооптических эффектов в проходящем и отраженном свете. Однако взаимодействие света с намагниченными ферромагнетиками характеризуется целым рядом особенностей, так как двойное лучепреломление ферромагнетика возникает не в результате расщепления

энергетических уровней электронов внешним магнитным полем, как в слабомагнитных веществах.

Таким образом, магнитооптика ферромагнетиков определяется внутренними эффективными полями (обменным, спин-орбитальным, спин-орбитально-обменным), действующими в ферромагнетике, а роль внешнего магнитного поля сводится к его техническому намагничиванию, то есть ориентации векторов намагниченности отдельных доменов в одном направлении. Отсюда следует, что изучение магнитооптических явлений в ферромагнетиках может служить средством углубления представлений о природе ферромагнетизма металлов и сплавов.

Магнитооптические эффекты обнаруживаются либо при прохождении света через ферромагнетик, либо при отражении его от ферромагнитного зеркала. Эффекты Керра наблюдаются в отражённом свете. В зависимости от взаимного расположения вектора намагниченности  $I$ , плоскости образца и плоскости падения света различают полярный (ПЭК; рисунок 2.16 а), меридиональный (МЭК; рисунок 2.16 б) и экваториальный (ЭЭК; рисунок 2.16 в) эффекты Керра [74].

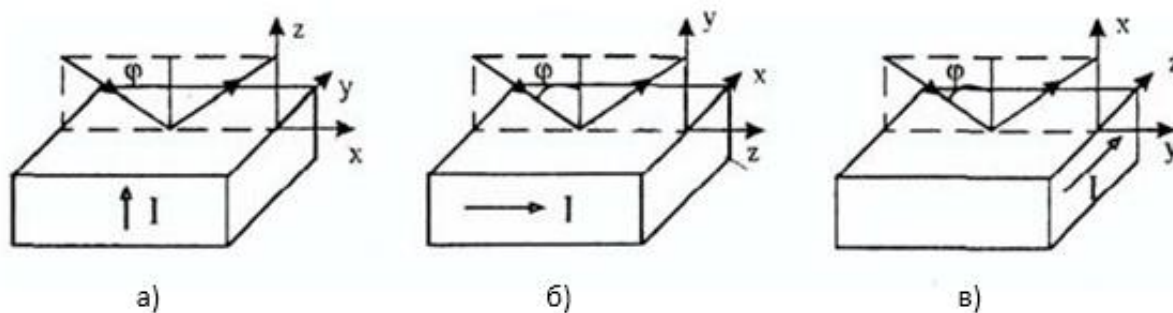


Рисунок 2.16. Взаимное расположение образца, вектора намагниченности и плоскости падения света в случае полярного (а), меридионального (б) и экваториального (в) эффектов Керра.

МО-эффект Керра в экваториальной геометрии заключается в изменении интенсивности линейно поляризованного света, отраженного образцом, намагниченным перпендикулярно плоскости падения света [79]. Отношение ( $\delta$ ) разности интенсивностей света, отраженного образцом в

намагниченном ( $I$ ) и размагниченном ( $I_0$ ) состояниях, к интенсивности света  $I_0$  определяет величину и знак ЭЭК:

$$\delta = \frac{I - I_0}{I_0} = \frac{\Delta I}{I_0} \quad (2.6.)$$

Абсолютное значение ЭЭК определяется долей металлической фазы в композите – ее увеличение приводит к росту модуля экваториального эффекта Керра, достигающего максимума при концентрации, соответствующей порогу перколяции [80]. Для доперколяционных систем характерно суперпарамагнитное состояние, обусловленное наличием наноразмерных магнитных включений, размещенных в немагнитной среде [81]. При этом обязательным условием существования суперпарамагнетизма является отсутствие взаимодействия между ферромагнитными наногранулами [82]. С ростом доли металлической фазы в магнитных наносистемах происходит увеличение размера ферромагнитных наногранул, что приводит к их соприкосновению при концентрации металлической фазы, соответствующей точке перколяции, и переходу материала в ферромагнитное состояние. Меняя состав наноструктур, можно смещать положение точки перколяции и соответственно добиться ее перехода в ферромагнитное состояние при меньших концентрациях металлической фазы.

Спектральные и полевые зависимости экваториального эффекта Керра были измерены при помощи автоматизированного МО–спектрометра в диапазоне энергий падающего света  $E$  от 0,5 до 4 эВ. Амплитуда приложенного переменного магнитного поля достигала 3 кЭ. Для регистрации сигнала был применен динамический метод, позволяющий измерять относительное изменение интенсивности света вплоть до  $10^{-5}$ . Ошибка измерений при этом не превышала 5%. Измерения проводились при комнатной температуре. Принципиальная схема установки приведена на рисунке 2.17.

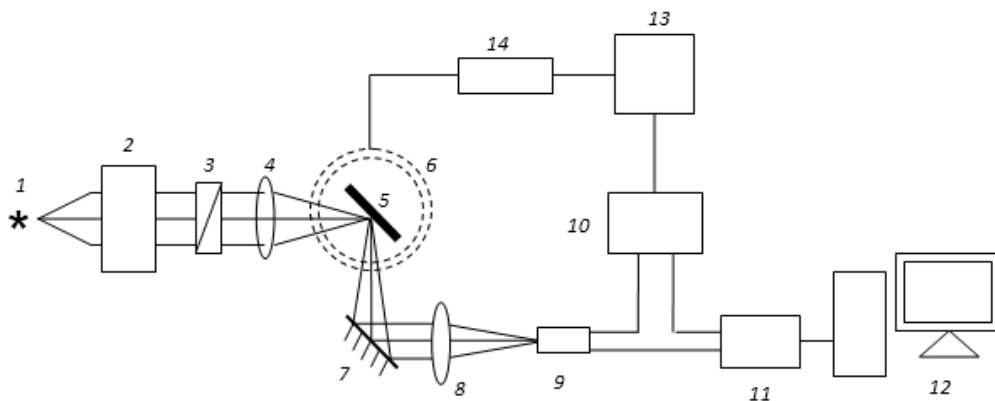


Рисунок 2.17. Принципиальная схема МО установки

1 — галогенная лампа; 2 — монохроматор; 3 — поляризатор; 4, 8 — линзы; 5 — образец; 6 — электромагнит; 7 — зеркало; 9 — фотоприёмник (ФЭУ или PbS); 10 — селективный усилитель-преобразователь; 11 — АЦП; 12 — ЭВМ; 13 — звуковой генератор; 14 — усилитель

### 2.10. Исследования вольт-амперных характеристик

Исследования вольт-амперных характеристик осуществлялись на кафедре ФТТ и НС в ВГУ с помощью двухзондовой установки, принципиальная схема представлена на рисунке 2.18. Схема представляет собой зондовую головку, расположенную внутри экранируемого корпуса, к контактам которой подключается источник тока.

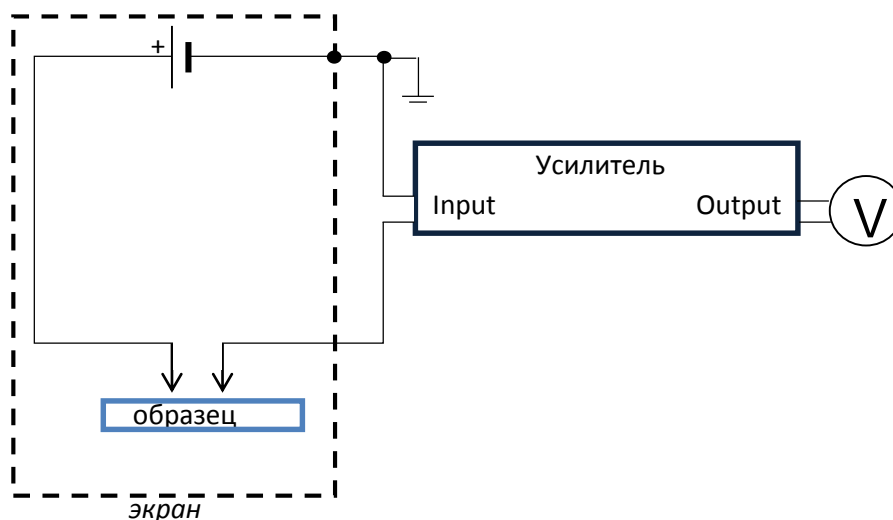


Рисунок 2.18. Принципиальная схема двухзондовой установки

В качестве источника питания выступал внешний регулируемый источник тока Б5-45А с индикацией напряжения на нагрузке, для замера силы тока использовался вольтметр В7-27 (рисунок 2.19.). Дополнительно для сверки показаний блока питания подключался вольтметр щ1516, который не вносит погрешностей в схему.



Рисунок 2.19. Источник постоянного тока Б5-45А и вольтметр В7-27

Поскольку сопротивление композитов ожидается в диапазоне от  $10^{-1}$  до  $10^{11}$  Ом·см, то и величина токов при напряжении 0-0,5 В будет достигать порядков  $10^{-9}$  -  $10^{-10}$  А. Для измерения токов таких малых порядков необходим усилитель тока, чувствительный к величинам порядка пикоампер. В своей работе использовался усилитель тока KEITHLEY 427 (рисунок 2.20.), который позволяет менять коэффициент усиления в пределах  $10^4$  -  $10^{11}$  А.



Рисунок 2.20. Усилитель тока KEITHLEY 427

Для наличия хорошего контакта зондов установок с поверхностью нанокompозитов были нанесены медные контакты диаметром три миллиметра по периметру образцов на установке магнетронного распыления (рисунок 2.21.).



Рисунок 2.21. Установка магнетронного распыления

### *2.11. Исследования импеданса*

Для исследования электронных процессов в композитах применялся метод импедансометрии. При проведении измерений использовался импедансметр производства ООО «Элинс» на кафедре ФТТ и НС в ВГУ. Импедансметр Z-1500J (рисунок 2.22) обладает высоким максимальным частотным пределом в 3 МГц, минимальным – 1 миллигерц. Такая широкополосность позволяет использовать прибор, как в высокочастотных классических твердотельных приложениях, так и исследовать низкочастотные процессы. Принцип действия импедансметра основан на том, что к исследуемому образцу прикладывается синусоидальное переменное напряжение и регистрируется переменный ток, протекающий через образец. Зарегистрированные переменные сигналы обрабатываются, и путем Фурье анализа рассчитываются значения действительной и мнимой частей импеданса. Затем они могут быть пересчитаны в активное сопротивление, емкость и другие параметры исследуемого образца.



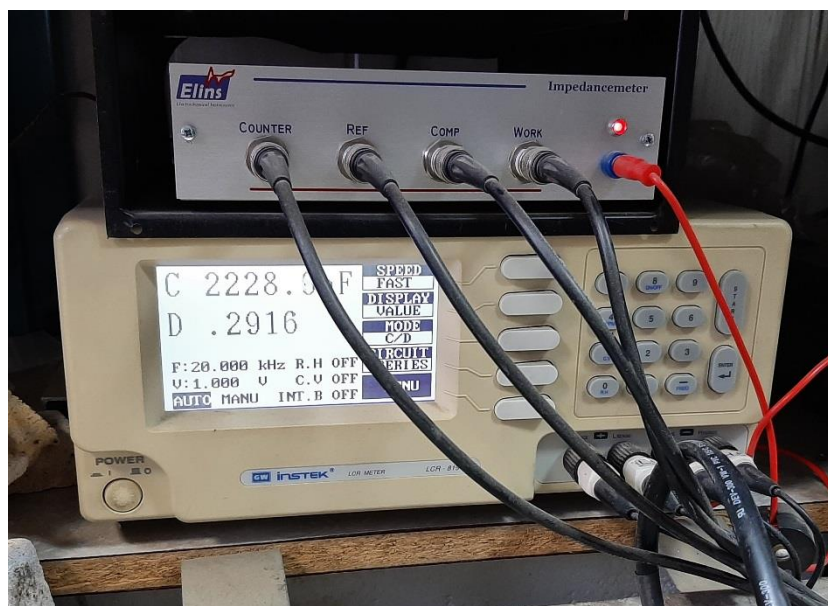


Рисунок 2.22. Импедансметр Elins Z-1500J и измеритель иммитанса Instek LCR -819

Измеритель иммитанса Instek LCR-819 (рисунок 2.22.) предназначен для измерения при синусоидальном напряжении параметров конденсаторов, катушек индуктивности и резисторов, представляемых параллельной или последовательной двухэлементной схемой замещения, в лабораторных и промышленных условиях. Базовая погрешность прибора не превышает 0,05%. Данный измеритель является вспомогательным устройством для импедансметра Z-1500J.

### 2.12. Выводы по второй главе

1. На установке ионно-лучевого напыления были сформированы композиционные наноструктуры переменного состава типа металл – диэлектрик  $Co_x(MgF_2)_{100-x}$  и  $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(MgF_2)_{100-x}$ .
2. Глубина анализа представленных методов исследования варьируется от единиц нанометров (РФЭС) и доходит до нескольких микрон (ИК, РД). Такой подход исследования позволяет исследовать структуру на поверхности и в объёме нанокompозитов.
3. Методы рентгеновской дифракции и электронно-зондовой спектроскопии позволяют получить информацию о фазовом состоянии, морфологии и толщине нанокompозитов.

4. Использование инфракрасной спектроскопии даёт информацию об установлении строения и идентификации химических соединений во всём объёме нанокompозитов.
5. Использование метода РФЭС позволит получать информацию о химическом состоянии всех элементов образца по глубине с разрешением порядка нескольких нанометров.
6. Исследования экваториального эффекта Керра в нанокompозитах позволит получить информацию о влиянии структурно-фазового состояния образцов на магнитооптические свойства нанокompозитов.
7. Исследования магниторезистивного эффекта непосредственным измерением электросопротивления образцов при изменении внешнего магнитного поля четырехзондовым методом и исследования электронных процессов в композитах методом импедансометрии позволяют исследовать особенности транспортных свойств нанокompозитов в широком интервале изменений их характеристик от диэлектрических до металлических.
8. На основе комплексных исследований, полученных представленными методами, можно получить информацию об особенностях атомного и электронного строения нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  и  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  и установить закономерности их влияние на магнитные и транспортные свойства.

### ГЛАВА 3. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ, ТРАНСПОРТНЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$

В данной главе приведены основные результаты экспериментальных исследований всеми описанными выше методами в пленочных гранулированных нанокompозитах различного состава выше и ниже порога перколяции  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на ситалловых и стеклянных подложках.

#### *3.1. Атомный состав гранулированных нанокompозитов $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ по данным метода электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа*

Первоначальной задачей являлось определение элементного состава и толщин гранулированных нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ . Методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа проводились измерения концентраций химических элементов, входящих в состав композитов, а также получены микрофотографии сколов образцов. Толщина пленок в дальнейшем применится для расчета удельного сопротивления данных систем. Исследования проводились на многоцелевом сканирующем растровом микроскопе JSM-6380LV (Япония).

В таблице 3.1. представлены данные относительного процентного соотношения металл-диэлектрик в нанокompозитах  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на ситалловых подложках. С увеличением порядкового номера образца наблюдается закономерное увеличение металлической  $x$  и уменьшение диэлектрической компонент  $(100-x)$  в нанокompозитах переменного состава, полученных описанным выше способом.

На рисунках 3.1. – 3.3. приведены микрофотографии РЭМ сколов некоторых образцов нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на подложках из ситалла, толщины которых в интервале 1,7 - 2,5 микрон приведены в таблице 3.2. Увеличение толщины пленки нанокompозита с ростом процентного содержания металла обусловлено конструктивными особенностями реактора, в котором были получены образцы [1].

Таблица 3.1. Содержание компонент металла и диэлектрика в композитах  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на подложках из ситалла в атомных процентах (ат. %) по данным МА

№	Co, ат. %	MgF <sub>2</sub> , ат. %
1	14	86
2	21	79
3	27	73
4	34	66
5	41	59
6	48	52
7	56	44
8	63	37

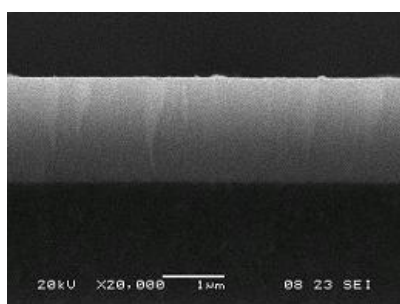


Рисунок 3.1.  
Микрофотография РЭМ  
скола композита  
 $\text{Co}_{27}(\text{MgF}_2)_{73}$   
на подложке из ситалла

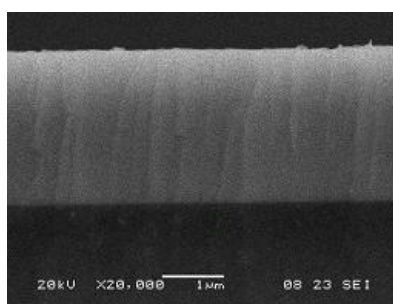


Рисунок 3.2.  
Микрофотография РЭМ  
скола композита  
 $\text{Co}_{41}(\text{MgF}_2)_{59}$   
на подложке из ситалла

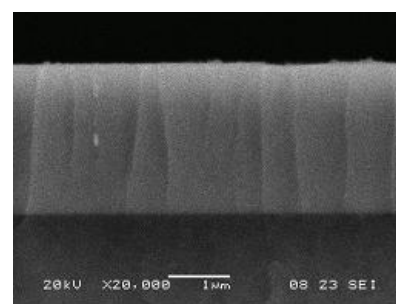


Рисунок 3.3.  
Микрофотография РЭМ  
скола композита  
 $\text{Co}_{63}(\text{MgF}_2)_{37}$   
на подложке из ситалла

Таблица 3.2. Толщины пленок нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на подложках из ситалла

Co, ат. %	d, мкм
27	1,7
41	2,5
63	2,4

В таблице 3.3. представлены данные о процентном содержании металла и диэлектрика в гранулированных нанокompозитах  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на подложках из стекла. Как и в предыдущей серии образцов, с ростом порядкового номера образца наблюдается постепенное увеличение

металлической  $x$  и уменьшение диэлектрической  $(100-x)$  компонент в нанокompозите.

Таблица 3.3. Относительное процентное соотношение компонент металла ( $x$ ) и диэлектрика  $(100-x)$  в гранулированных нанокompозитах  $Co_x(MgF_2)_{100-x}$  на подложках из стекла

№	Co, ат. %	MgF <sub>2</sub> , ат. %
1	16	84
2	19	81
3	27	73
4	32	68
5	37	63
6	42	58
7	47	53
8	50	50
9	55	45
10	59	41

На рисунках 3.4. – 3.6. показаны микрофотографии РЭМ композитов того же состава, но на подложках из стекла. Тенденция роста толщины композита с увеличением содержания металла повторяется, как и на предыдущих образцах на ситалловых подложках (таблица 3.4.). Наблюдается гомогенная пленка на всех участках подложки толщиной 0,7 – 2,6 микрометра в зависимости от образца.

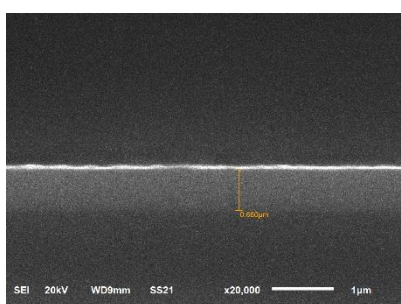


Рисунок 3.4.  
Микрофотография РЭМ  
скола композита  
 $Co_{16}(MgF_2)_{84}$   
на подложке из стекла

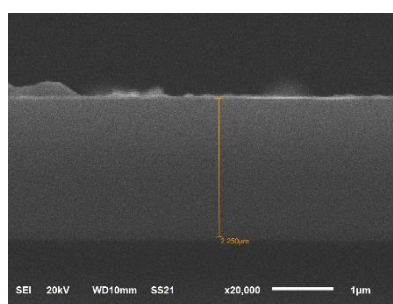


Рисунок 3.5.  
Микрофотография РЭМ  
скола композита  
 $Co_{37}(MgF_2)_{63}$   
на подложке из стекла

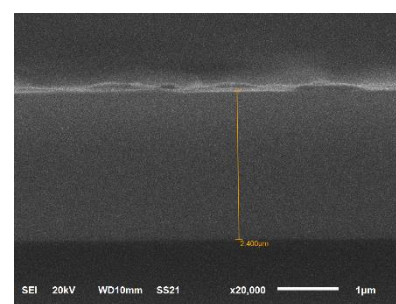


Рисунок 3.6.  
Микрофотография РЭМ  
скола композита  
 $Co_{59}(MgF_2)_{41}$   
на подложке из стекла

Таблица 3.4. Толщины пленок нанокompозитов  $(\text{Co})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на стеклянных подложках

Co, ат. %	d, мкм.
16	0,70
19	0,95
27	1,50
32	1,50
37	2,25
42	2,00
47	2,60
50	2,20
55	1,80
59	2,40

### 3.2. Определение кристаллического состояния и фазового состава композитов переменного состава $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$

С помощью рентгенодифрактометрического анализа был установлен переход из аморфного в нанокристаллическое состояние металлического кобальта и инверсный переход диэлектрической матрицы композита  $\text{MgF}_2$  из нанокристаллического в аморфное состояние [83].

Ниже приведены репрезентативные дифрактограммы образцов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  разного состава, полученных на подложках из ситалла (рисунок 3.7.) и стекла (рисунок 3.8.), с интервалом изменения содержания металлической компоненты Co ( $\Delta x \sim 5$  ат. %) в порядке возрастания содержания металлического кобальта в композите. Справа от каждой дифрактограммы на рисунках приведено содержание металлического кобальта Co в атомных процентах в составе композита по данным микроанализа. Верхняя дифрактограмма на рисунках получена от поликристаллического образца металлического кобальта  $\alpha$ -Co гексагональной сингонии, а нижняя — от порошка  $\text{MgF}_2$ , из которого изготовлены вставки в металлическую мишень при изготовлении композитов.

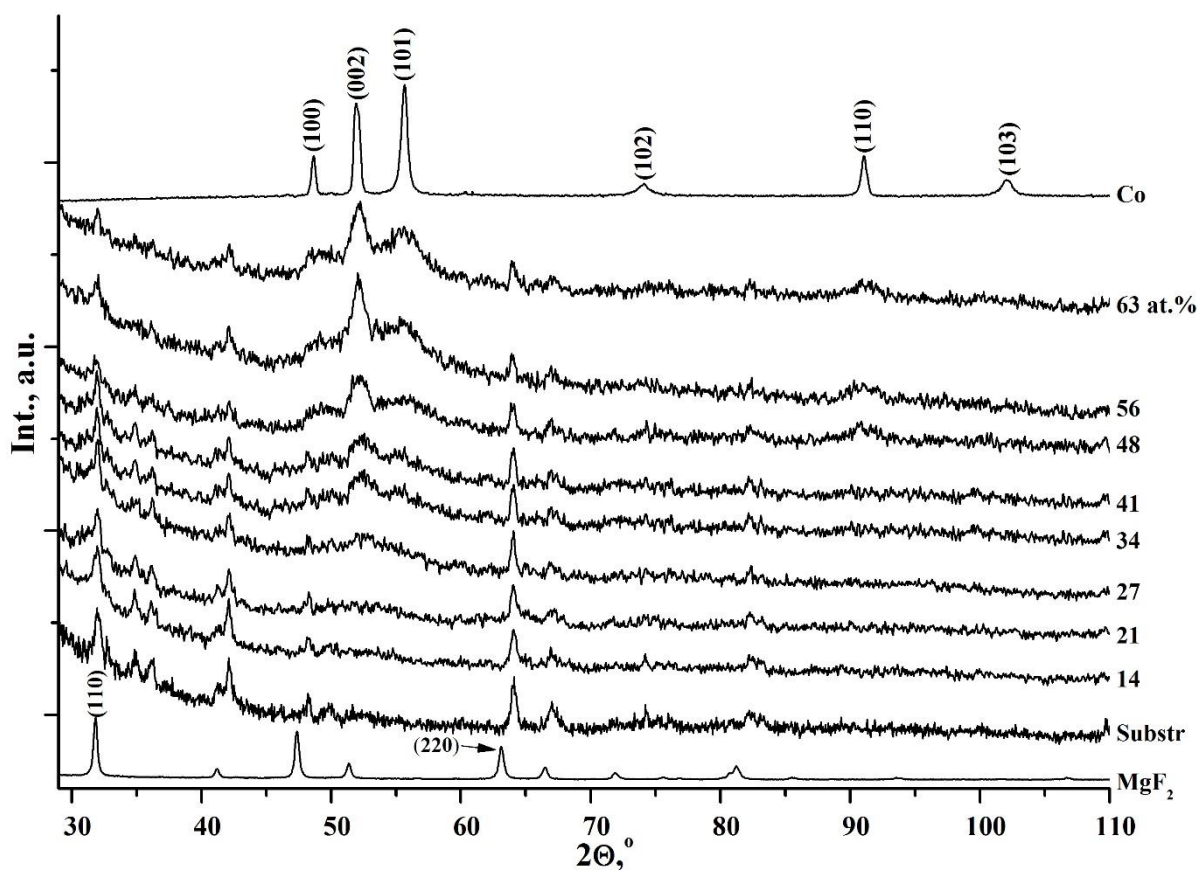


Рисунок 3.7. Дифрактограммы от образцов гранулированных нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  разного состава на ситалловых подложках

Уже с первого взгляда на рисунок 3.7. становится ясно, что практически все основные линии диэлектрической компоненты  $\text{MgF}_2$  и ситалловой подложки совпадают, поэтому рентгенодифракционный анализ фазового состава и субструктуры удобнее проводить с образцами на стеклянных подложках, рентгенограммы которых приведены на рисунке 3.8.

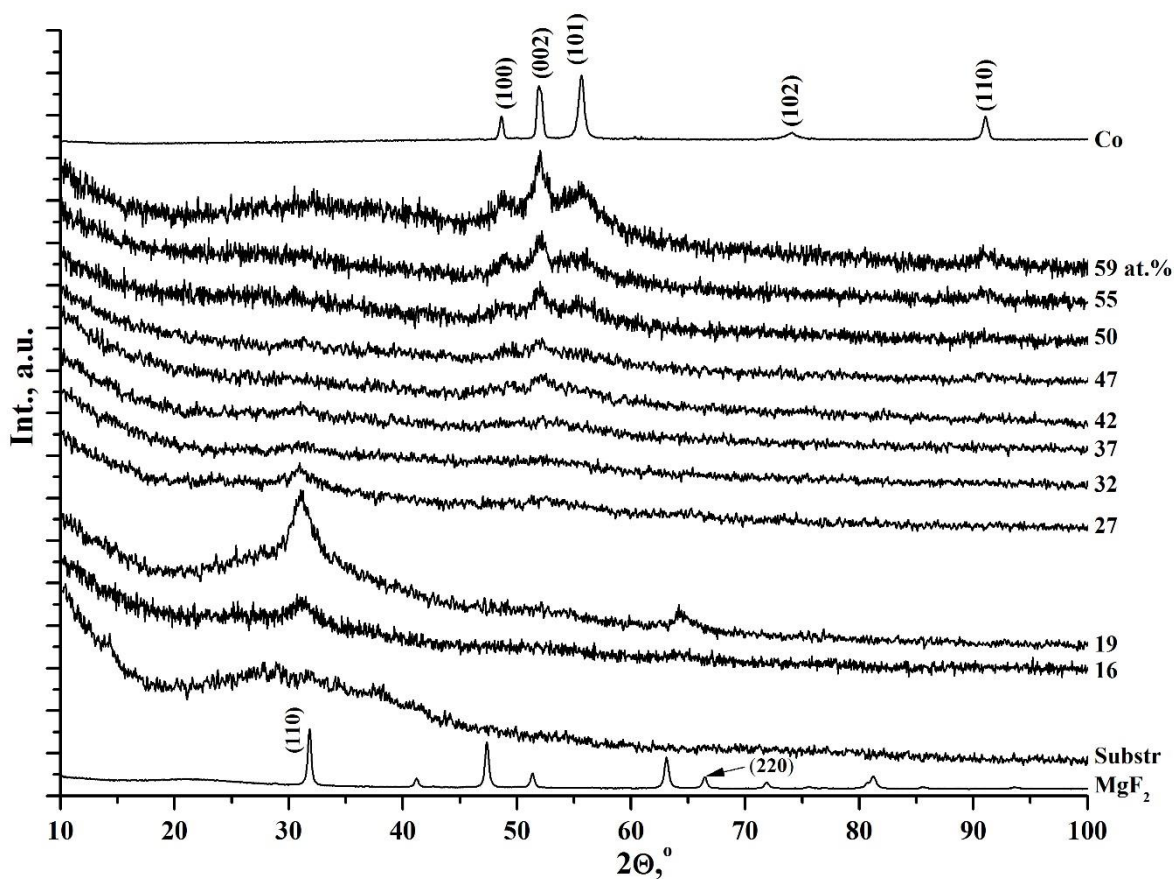


Рисунок 3.8. Дифрактограммы от образцов гранулированных нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  разного состава на стеклянных подложках

В таблице 3.5. приведены межплоскостные расстояния исследуемых композитов вместе с данными для фаз  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CoF}_2$  и поликристаллического  $\text{Co}$  из международной базы дифракционных данных The International Centre for Diffraction Data, PDF release 2012. Значения межплоскостных расстояний самых интенсивных линий экспериментальных дифрактограмм композитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  и фаз сравнения из базы данных отмечены в таблице 3.5. жирным шрифтом.



Таблица 3.5. Значения межплоскостных расстояний образцов нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на стеклянной подложке в сравнении с данными из базы данных PDF 2012 для  $\alpha\text{-Co}$ ,  $\text{MgF}_2$  и  $\text{CoF}_2$

Образец	$d, \text{Å}$					
$\text{Co}_{16}(\text{MgF}_2)_{84}$	<b>3.328</b>				1.679	
$\text{Co}_{19}(\text{MgF}_2)_{81}$	<b>3.344</b>				1.684	
$\text{Co}_{27}(\text{MgF}_2)_{73}$	<b>3.347</b>		2.022		1.680	
$\text{Co}_{32}(\text{MgF}_2)_{68}$			<b>2.022</b>			
$\text{Co}_{37}(\text{MgF}_2)_{63}$		2.150	<b>2.042</b>	1.920		1.250
$\text{Co}_{42}(\text{MgF}_2)_{58}$		2.150	<b>2.042</b>	1.920		1.250
$\text{Co}_{50}(\text{MgF}_2)_{50}$		2.160	<b>2.042</b>	1.920		1.250
$\text{Co}_{59}(\text{MgF}_2)_{41}$		2.160	<b>2.040</b>	1.920		1.250
$\alpha\text{-Co } P6_3/mmc$ [84]		2.177 (100)	2.053 (002)	<b>1.923</b> (101)		1.257 (110)
$\text{CoF}_2 P4_2mm$ [85]	<b>3.332</b> <b>(110)</b>				1.665 (220)	
$\text{MgF}_2 P4_2mm$ [86]	<b>3.268</b> <b>(110)</b>				1.634 (220)	

Анализ дифрактограмм, представленных на рисунке 3.8., и их сравнение со значениями из базы данных (таблица 3.5.) показывает, что при малом содержании в композитах металлического кобальта на подложке происходит формирование нанокристаллической фазы фторида магния. Об этом свидетельствует наличие в композите  $\text{Co}_{19}(\text{MgF}_2)_{81}$  дифракционной линии с межплоскостным расстоянием  $d = 3,344 \text{ Å}$  на фоне широкого гало в области  $2\theta = 22\text{--}45^\circ$ . Полученное значение  $d = 3,344 \text{ Å}$  от нанокристаллической фазы ближе к соответствующему значению поликристаллического  $\text{CoF}_2$  [85], нежели к  $\text{MgF}_2$  [86]. Однако, прежде чем делать поспешный вывод об образовании в композите фазы  $\text{CoF}_2$ , следует принять во внимание возможное изменение величины  $d$  в нанокристаллах тройной системы по сравнению с микрокристаллами бинарных соединений  $\text{MgF}_2$  и  $\text{CoF}_2$ . Кроме того, представляется маловероятным, чтобы в условиях процессов самоорганизации, протекающих при формировании композита в условиях

совместного осаждения атомов кобальта, магния и фтора на подложку, происходило бы образование энергетически менее выгодной фазы. Известно, что стандартная энтальпия образования  $\text{MgF}_2$  по модулю почти в два раза больше, чем энтальпия образования  $\text{CoF}_2$  ( $-1113 \text{ kJ/mol}$  и  $-665 \text{ kJ/mol}$  соответственно) [87]. Поэтому однозначно ответить на вопрос об образовании в композитах с малым содержанием кобальта фазы  $\text{CoF}_2$  на основании только лишь данных XRD не представляется возможным. К тому же, с увеличением концентрации Co дифракционная линия (110) постепенно исчезает, поскольку диэлектрическая фаза композита  $\text{MgF}_2$  становится аморфной. Кроме того, уже начиная с  $x = 19$  ат. % и до  $x = 37$  ат. % на дифрактограммах просматривается гало при  $2\theta = 53^\circ$ , соответствующее положению максимума второй по интенсивности линии (002) поликристаллического гексагонального Co.

С дальнейшим увеличением содержания металла в композите  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  ( $x = 42$  ат. % на ситалловой подложке и  $x = 29$  ат.% на стеклянной подложке) начинают формироваться нанокристаллы Co гексагональной сингонии. Однако даже с увеличением содержания Co до  $x = 59$  ат. % самым интенсивным остается отражение (002), но не (101), как в поликристаллическом металлическом образце  $\alpha$ -Co, что может быть связано с преимущественной ориентацией нанокристаллов Co композита в направлении, перпендикулярном плоскости базиса гексагональной решетки. В связи с малой интенсивностью и размытой формой рефлексов композитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  величины их межплоскостных расстояний  $d$  приведены в таблице 1 с точностью до второго знака, кроме самой интенсивной линии (002), межплоскостное расстояние  $d$  которой определено с точностью до третьего знака. Сравнение полуширины этой линии (002) с полушириной аналогичной линии поликристаллического образца  $\alpha$ -Co позволило оценить средние размеры нанокристаллов  $L$  в композитах со значениями  $x = 42$ – $59$  ат.% в соответствии с формулой Дебая–Шеррера:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1.),$$

где  $\beta = \sqrt{B - b}$ ,  $B$  — полуширина дифракционной линии образца;  $b$  — полуширина дифракционной линии эталона (в данном случае поликристаллического Co);  $k$  — коэффициент, равный 0.9;  $\lambda$  — длина волны  $CoK\alpha$  (1,789 Å);  $\theta$  — угол дифракции отражения линии (002).

Произведенные оценки показали, что с увеличением содержания кобальта в композитах происходит увеличение размеров нанокристаллов от 10 нм при  $x = 42$  ат. % до 20 нм при  $x = 59$  ат. %. Кроме того, внимательное рассмотрение значений межплоскостных расстояний образцов  $Co_x(MgF_2)_{100-x}$  в сравнении с поликристаллическим Co и данными для Co из базы данных PDF2012 [84] показывает, что с увеличением размеров нанокристаллов величины их межплоскостных расстояний  $d$  приближаются к соответствующим значениям поликристаллических образцов. Следует отметить, что формирование нанокристаллов кобальта в аморфной диэлектрической матрице  $MgF_2$  на ситалловой подложке происходит при относительно меньшем содержании металла по сравнению со стеклянной подложкой, а именно, начиная с  $x = 29$  ат. %. Это может быть связано с кристаллическим состоянием и меньшей шероховатостью поверхности ситалловых подложек по сравнению с аморфными стеклянными подложками.

### *3.3. Исследования химического состояния атомов нанокompозитов $Co_x(MgF_2)_{100-x}$ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии*

Методом XPS в системе композитов  $Co_x(MgF_2)_{100-x}$  были исследованы четыре образца разного состава до и после порога перколяции ( $x = 14, 19, 54$  и  $63$  ат.%), нанесенные на ситалловые подложки.

Поскольку при ионном травлении образцов по мере удаления от поверхности изменялись только спектры XPS основных уровней  $Co2p$  и  $O1s$ , то именно они и приведены в зависимости от времени травления для всех исследованных образцов на рисунках 3.9., 3.10. и 3.11. Каждый спектр

получался на разных глубинах в 8–10 точках. На рисунках 3.9., 3.10. и 3.11. приведены Co2p и O1s спектры для исходной поверхности образца (начальной точки съемки), средних точек и конечных точек ионного травления. Конечная точка определялась таким образом, чтобы в последовательной серии спектров XPS Co2p практически не изменял свою форму. Для двух образцов ( $x = 14$  ат.% и  $x = 63$  ат. %) последняя по глубине точка съемки получалась при 6 минутах травления, а для образцов ( $x = 19$  ат. % и  $x = 54$  ат. %) при 10 минутах травления (скорость травления равнялась 2 нм./мин.).

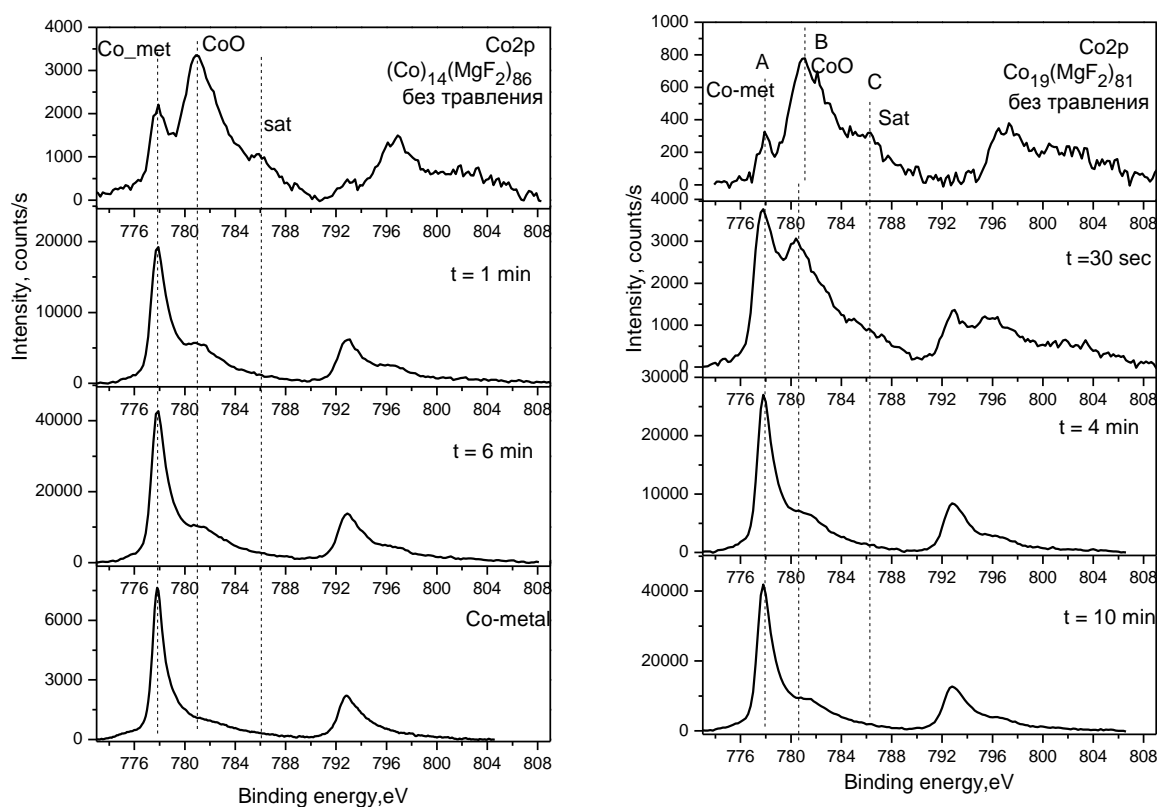


Рисунок 3.9. Рентгеноэлектронные спектры XPS Co  $2p_{1/2,3/2}$  в нанокompозитах  $Co_{14}(MgF_2)_{86}$  и  $Co_{19}(MgF_2)_{81}$  на ситалловых подложках

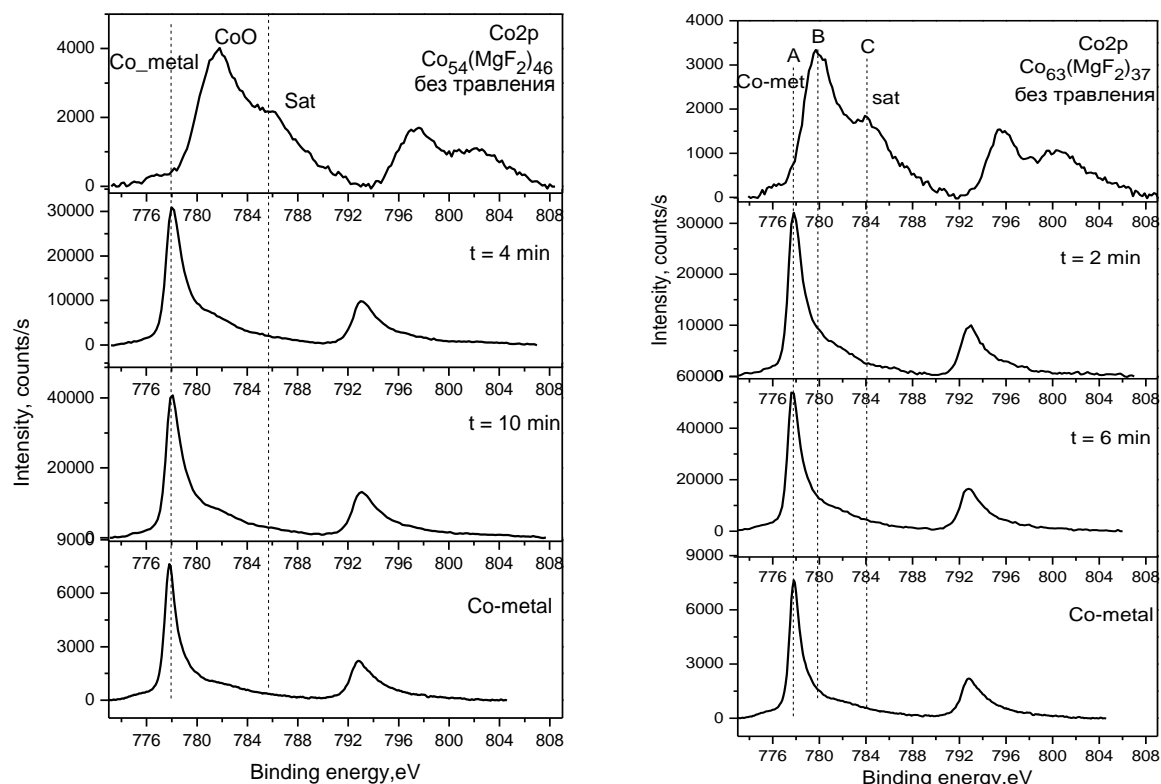


Рисунок 3.10. Рентгеноэлектронные спектры XPS Co 2p<sub>1/2,3/2</sub> в нанокompозитах Co<sub>54</sub>(MgF<sub>2</sub>)<sub>46</sub> и Co<sub>63</sub>(MgF<sub>2</sub>)<sub>37</sub> на ситалловых подложках

Анализ тонкой структуры спектров (рисунок 3.9. и 3.10.) показывает, что на поверхности композитных слоев кобальт сильно окислен во всех образцах, о чем свидетельствует преобладающая по интенсивности высокоэнергетическая компонента XPS Co2p с энергией связи  $E = 781.0 \text{ eV}$ . Однако парадоксальным оказывается тот факт, что на поверхности образцов с малым содержанием Co ( $x = 14$  и  $19 \text{ ат. \%}$ ) обнаруживается компонента с энергией связи  $E = 778.0 \text{ eV}$  от металлического кобальта, который в этих образцах находится в мелкодисперсном состоянии в виде малых кластеров. После травления интенсивность компоненты оксида кобальта в спектрах XPS Co2p всех образцов быстро уменьшается, однако полностью удалить оксид не удастся, о чем свидетельствует сравнение Co2p спектров протравленных композитов с Co2p спектрами металлического кобальта, приведенными на том же рис. 3.9.

Как показывают O1s спектры образцов с малым содержанием Co ( $x = 14$  и  $19 \text{ ат. \%}$ ), (рисунок 3.11.) при ионном травлении количество

адсорбированного на поверхности кислорода, OH групп и молекул H<sub>2</sub>O быстро уменьшается, и остается, в основном, кислород, типичный для оксида CoO с энергией связи E = 529.7–531.4eV. По-видимому, этот оксид находится на поверхности металлических нанокластеров. С таким эффектом часто сталкиваются в поликристаллических металлах. Там при длительном травлении содержание кислорода приближается, примерно, к 5 ат. %. Этот кислород расположен на межзеренных границах. Аналогичная ситуация наблюдается и в образцах с малым содержанием кобальта.

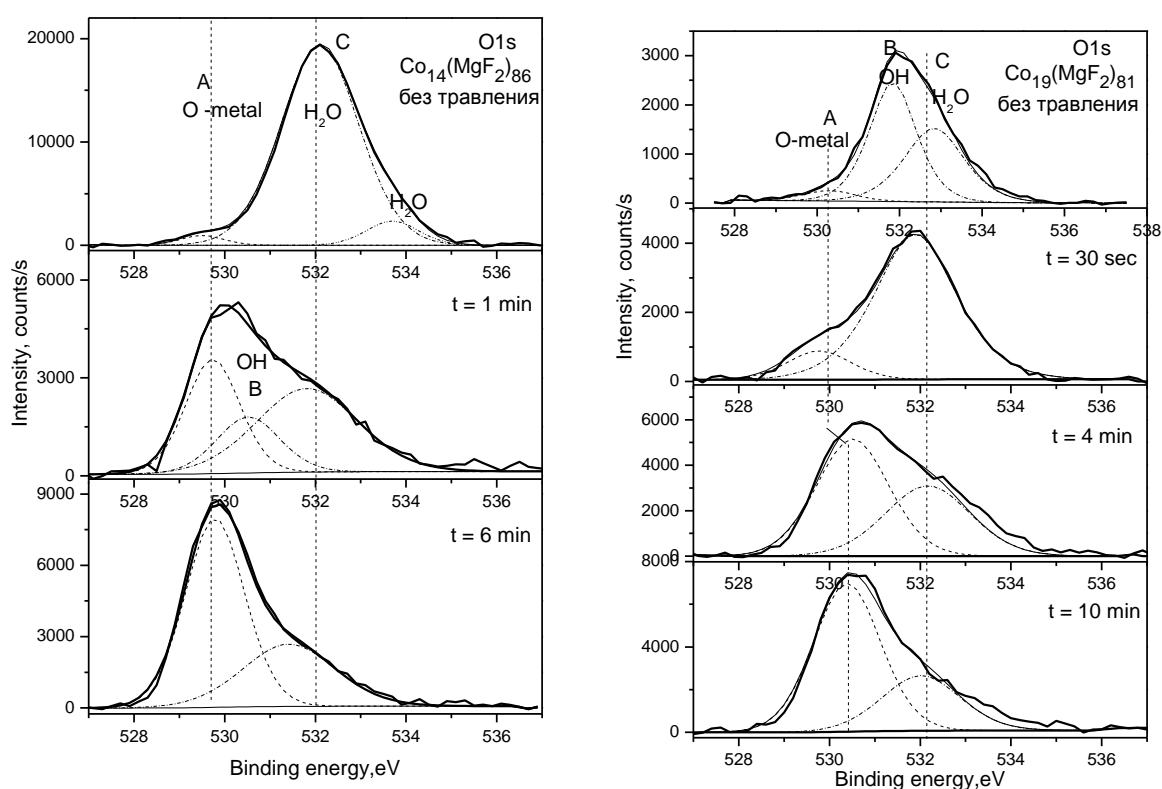


Рисунок 3.11. Рентгеноэлектронные спектры XPS O 1s в нанокомпозитах Co<sub>14</sub>(MgF<sub>2</sub>)<sub>86</sub> и Co<sub>19</sub>(MgF<sub>2</sub>)<sub>81</sub> на ситалловых подложках

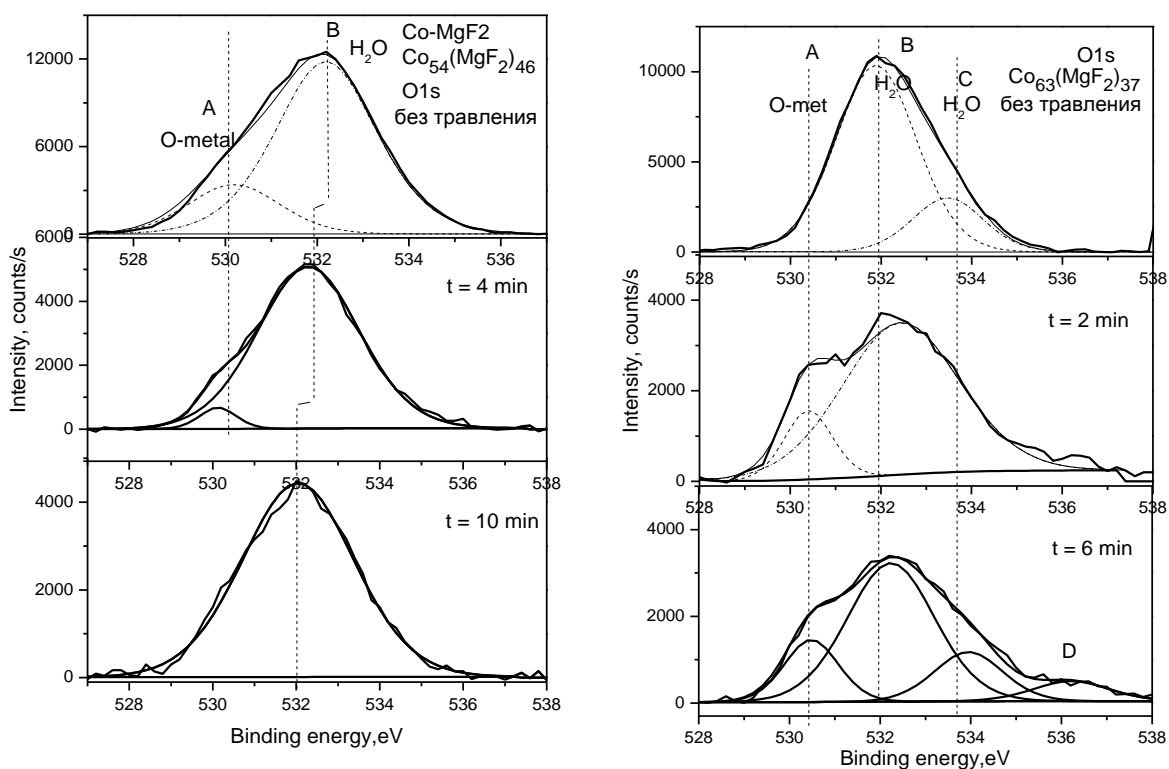


Рисунок 3.12. Рентгеноэлектронные спектры XPS O 1s в нанокompозитах  $\text{Co}_{54}(\text{MgF}_2)_{46}$  и  $\text{Co}_{63}(\text{MgF}_2)_{37}$  на силатловых подложках

Следует особо отметить, что по данным XPS, взаимодействия кобальта с фтором в системе  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  не обнаружено. XPS остовных уровней Mg2p и F1s диэлектрической компоненты  $\text{MgF}_2$  во всех образцах, приведенные на рисунке 3.13., имеют энергии связей, характерные для фазы  $\text{MgF}_2$  [60]:  $E(\text{Mg}1s) = 1305.0\text{--}1306.0\text{eV}$  и  $E(\text{F}1s) = 686.5\text{eV}$ .

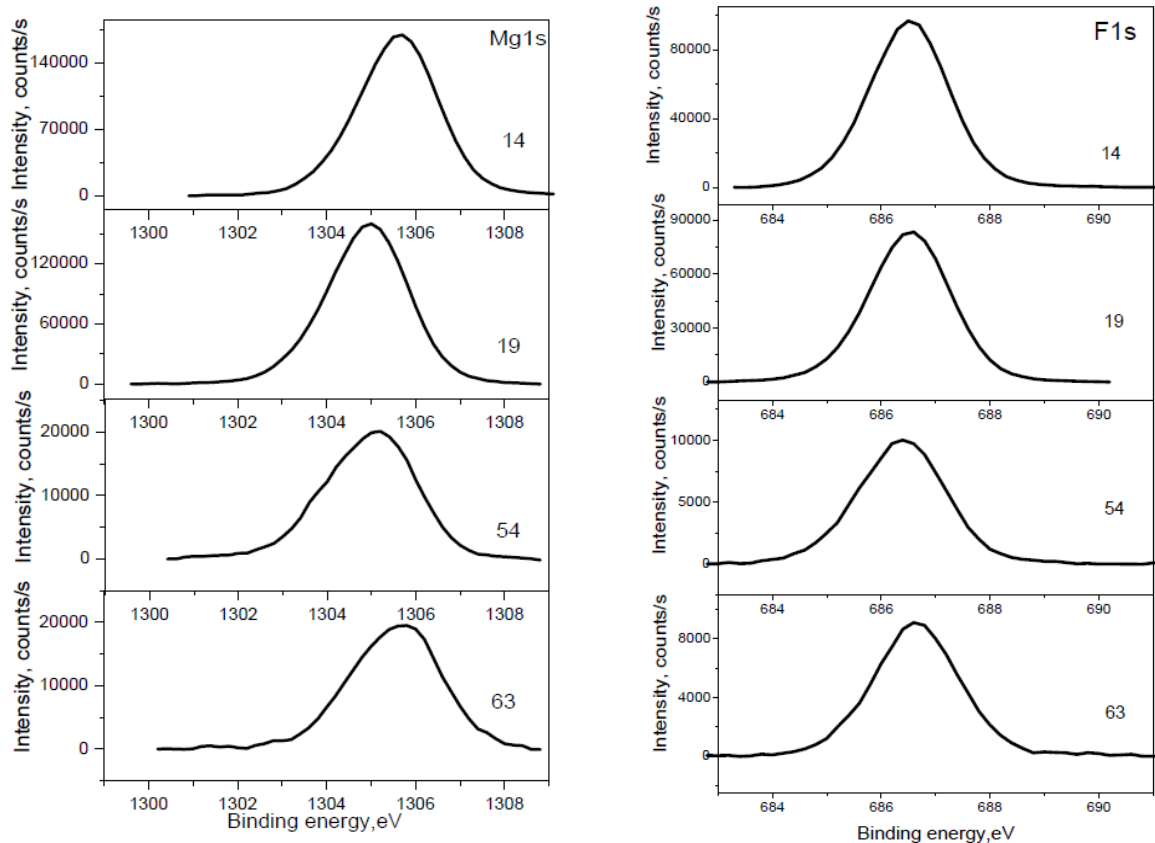


Рисунок 3.13. Рентгеноэлектронные спектры XPS Mg 1s и F 1s в нанокompозитах  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  разного состава на ситалловых подложках

Таким образом, в соответствии с результатами XRD и XPS-исследований образцов с малым содержанием кобальта, можно утверждать, что диэлектрическая матрица этих композитов формируется из нанокристаллов  $\text{MgF}_2$  с несколько увеличенными межатомными/межплоскостными расстояниями по сравнению с микрокристаллами  $\text{MgF}_2$  [86]. По мере увеличения концентрации кобальта с образованием металлических нанокристаллов размер нанокристаллов матрицы  $\text{MgF}_2$  уменьшается и выходит за пределы чувствительности метода рентгеновской дифракции, а сама фторидная фаза становится таким образом рентгеноаморфной.

В результате при любом составе образцов, по крайней мере, в пределах исследованного интервала, композит состоит из рентгеноаморфной и нанокристаллической фаз. Условным порогом образования нанокристаллической фазы кобальта в композитах  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ , нанесенных



на ситаловые подложки, можно считать значение  $x = 29$  ат.%, а на стеклянные подложки — значение  $x = 42$  ат.%, при которых начинает идентифицироваться дифракционный пик от металлической фазы со средними размерами нанокристаллов кобальта  $\sim 10$ - $20$  нм.

#### *3.4. Исследования химических связей нанокомпозитов $Co_x(MgF_2)_{100-x}$ методом ИК-спектроскопии*

Метод ИК-спектроскопии позволяет получить сведения о связи между элементами в композите, что является принципиально важным при изучении структурно-информационных свойств различных веществ. В статьях [88–90] представлены данные по ИК-спектроскопии соединения Mg-F. Результаты из статьи [90] позволяют сделать вывод, что в отличие от других соединений ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ), фторид магния является прозрачным материалом для инфракрасного излучения в диапазоне  $4000$ - $600$   $cm^{-1}$ .

Только в диапазоне  $600$ - $400$   $cm^{-1}$  формируются моды Mg-F. В статье [90] приведены ИК-спектры в режиме пропускания исходных образцов  $MgF_2$  и композитных образцов системы  $MgF_2 - FeF_3 - EuF_3$ . Представленные в статье данные ИК-спектроскопии хорошо коррелируют с данными по нашим системам. ИК-спектры наших систем были получены методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне  $400$ - $1300$   $cm^{-1}$ .

На рисунках 3.14. и 3.15. представлены ИК-спектры композитов и  $Co_x(MgF_2)_{100-x}$  на подложках из стекла и ситалла. Рассмотрим образцы, в которых процентное содержание диэлектрической составляющей приближается к  $75$ - $85$  ат. %, т.к. при меньшем содержании данной компоненты происходит отражение ИК-излучения от металлической составляющей композита и делать выводы по полученным данным не корректно. На рисунке 3.14. представлены ИК-спектры нанокомпозитов  $Co_x(MgF_2)_{100-x}$  разного состава на подложках из ситалла. На основном рисунке представлены исходные данные. Так как глубина анализа ( $\sim 10$  мкм) больше толщины композитов ( $\sim 3$  мкм), то подложка оказывает влияние на ИК-спектры. В связи

с этим была произведена нормировка экспериментальных спектров и вычет из них спектров подложки. На вставке Рис.3.14 приведены дифференциальные (разностные) спектры композитов без вклада подложки. В случае  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на ситалловой подложке моды связи Mg-F ( $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ ) формируются до значения  $x=21$  ат.% содержания кобальта (представлено на вставке). При больших значениях  $x$  мода исчезает, и исходные ИК-спектры начинают трансформироваться. Это объясняется увеличением металла Co в нанокompозите, которое сопровождается отражением ИК-излучения от образца и, соответственно, искажением мод.

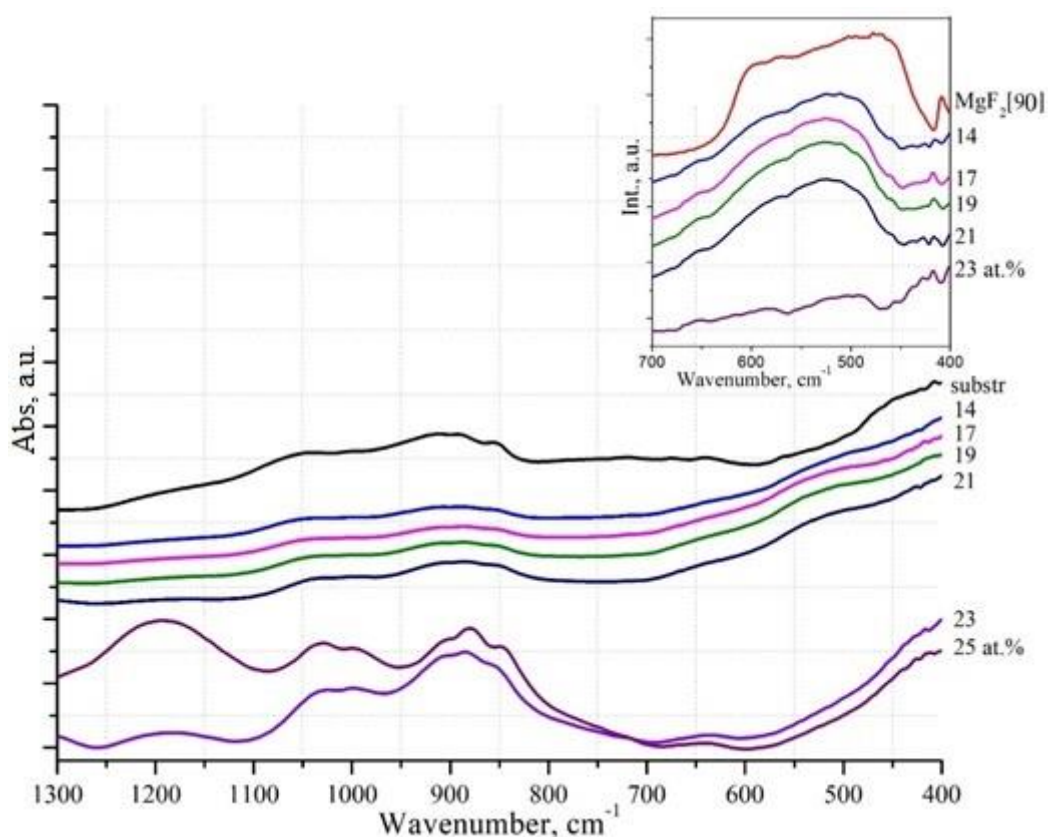


Рисунок 3.14. ИК-спектры образцов нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  разного состава на подложках из ситалла.

Аналогичная картина наблюдается на ИК-спектрах образцов нанокompозитов на стеклянной подложке (рисунок 3.15.). При нормировке экспериментальных спектров и вычете спектров стеклянной подложки наблюдается формирование моды Mg-F ( $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ ). Когда процентное

содержание металлической составляющей становится более 19 ат. %, мода исчезает.

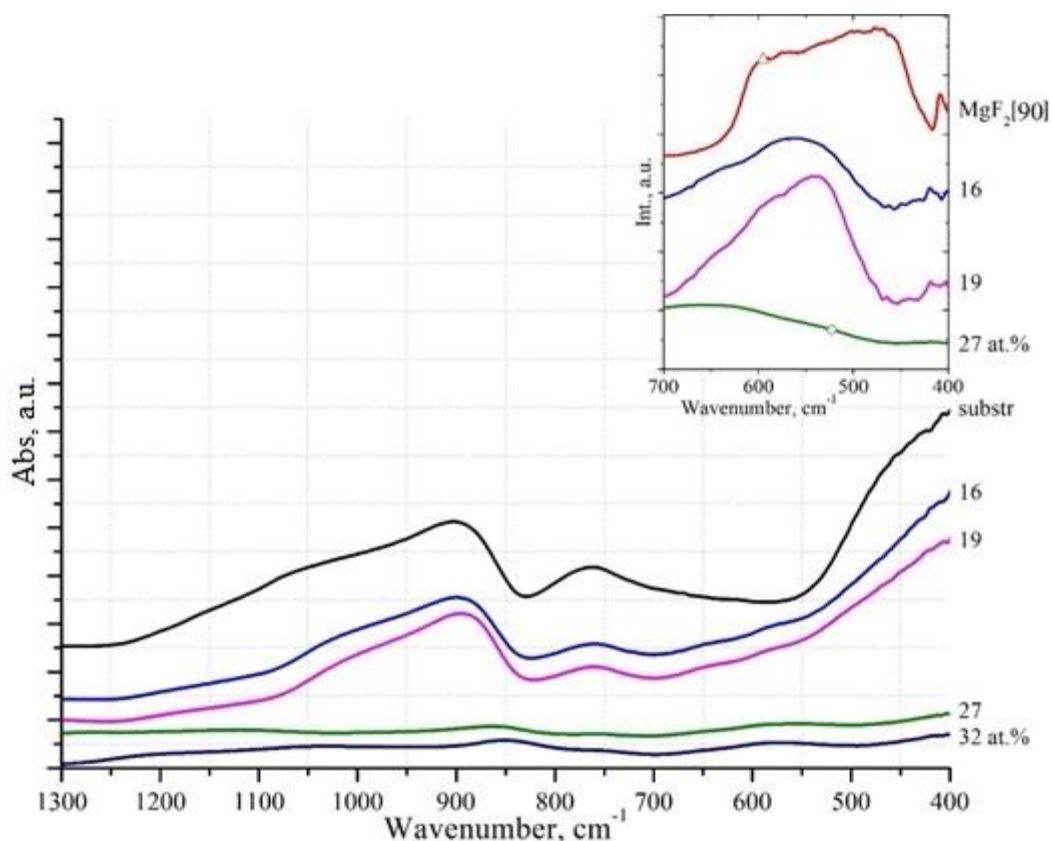


Рисунок 3.15. ИК-спектры образцов нанокompозитов  $Co_x(MgF_2)_{100-x}$  разного состава на подложках из стекла.

Полученные данные ИК-спектроскопии коррелируют с результатами РФЭС-исследований образцов и подтверждают наличие связей Mg-F во всей толще пленочных образцов нанокompозитов.

### 3.5. Определение концентрационной зависимости электрического сопротивления нанокompозитов $Co_x(MgF_2)_{100-x}$

Результаты исследований прямыми методами структурно-фазовых характеристик дополнены электрофизическими характеристиками нанокompозитов. Перед измерением концентрационной зависимости электросопротивления для получения хорошего контакта зонда с поверхностью нанокompозитов на поверхность были нанесены медные контакты диаметром 3 миллиметра по периметру образцов на установке магнетронного распыления (рисунок 3.16.).

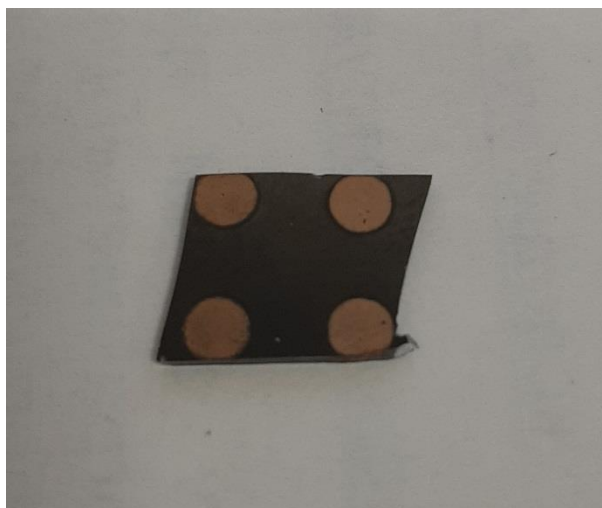


Рисунок 3.16. Напыленные медные контакты на нанокompозит  $\text{Co}_{27}(\text{MgF}_2)_{73}$  на стеклянной подложке

На рисунке 3.17. и в таблице 3.6. представлена концентрационная зависимость электрического сопротивления образцов системы  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ . Концентрационная зависимость удельного сопротивления полученных нанокompозитов имеет общую закономерность с композитными системами, в которых имеет место изменение механизма электропереноса при относительном изменении металлической и диэлектрической составляющей [1,16,39,53,91,92].

В интервале от 16 до 27 ат. % металлической составляющей, сопротивление нанокompозита достигает  $10^6$  Ом, что входит в интервал показателей традиционных диэлектриков. В диапазоне от 47 до 59 ат. % металлической составляющей нанокompозита, сопротивление составляет менее 1 Ома, что является характерным для металлов.

В переходном интервале от 32 до 42 ат.% происходит резкое уменьшение сопротивления (на 4 порядка) при небольшом изменении относительного атомного состава композита. Такое изменение сопротивления соответствует области порога перколяции (протекания). Полученное на концентрационной зависимости сопротивления значение порога перколяции  $x=37$  ат.% (точка перегиба на кривой  $R(x)$  (рисунок 3.17.)) хорошо соответствует значению, полученному ранее в работе[39].

Полученные экспериментальные данные хорошо коррелируют с данными для подобных систем с диэлектриком из фторида бария, фторида и оксида алюминия [93–95]. Но каждая система в зависимости от выбора компонент имеет свои особенности концентрационной зависимости электрического сопротивления от состава. Интервал порога перколяции в каждом случае индивидуален.

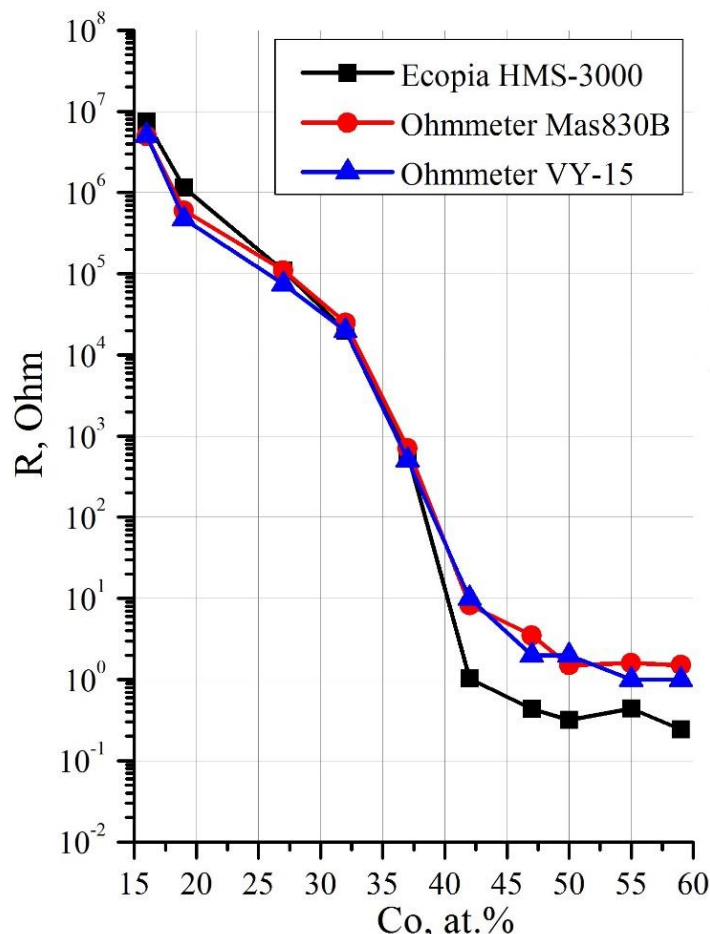


Рисунок 3.17. Концентрационная зависимость электрического сопротивления образцов системы  $Co_x(MgF_2)_{100-x}$  на подложках из стекла

Для набора статистики замер зависимости электрического сопротивления от концентрации металлической составляющей проводился на трех различных приборах (система ECOPIA HMS-3000, омметр VY-15 и омметр Mas830B). Характеристики установки ECOPIA HMS-3000 позволяют более точно определять сопротивление у низкоомных композитов. В остальных случаях отклонения в измерениях электрического сопротивления была несущественной в зависимости от измерительного прибора.

Таблица 3.6. Концентрационная зависимость электрического сопротивления образцов системы  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$

Co, ат.%	16	19	27	32	37	42	47	50	55	59
R, Ом	$7,45 \cdot 10^6$	$1,15 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^4$	600	1	0,4	0,3	0,4	0,2

### 3.6. Вольт-амперные характеристики нанокompозитов $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$

В доперколяционной области ( $x < 42$  ат.%) поведение вольт-амперных характеристик (ВАХ) линейно и соответствует поведению резистора (рисунок 3.18. – 3.22.). При напряжении в 0.3 вольта сила тока уменьшается с  $10^{-8}$  А ( $x=16$  ат.%) до  $10^{-4}$  А ( $x=37$  ат.%). Полученные данные полностью согласуются с представленными выше характеристиками зависимости сопротивления от концентрации компонент нанокompозитов. Такая картина соответствует механизму протекания для диэлектрической системы. То-есть протекание тока в нанокompозитах доперколяционных составов осуществляется по высокоомному пути, характерному для резисторов.

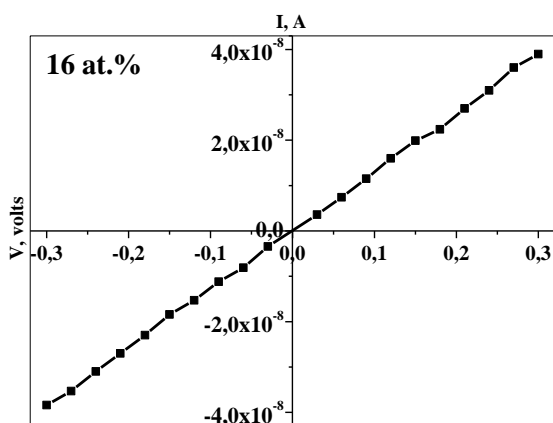


Рисунок 3.18. ВАХ  $\text{Co}_{16}(\text{MgF}_2)_{84}$

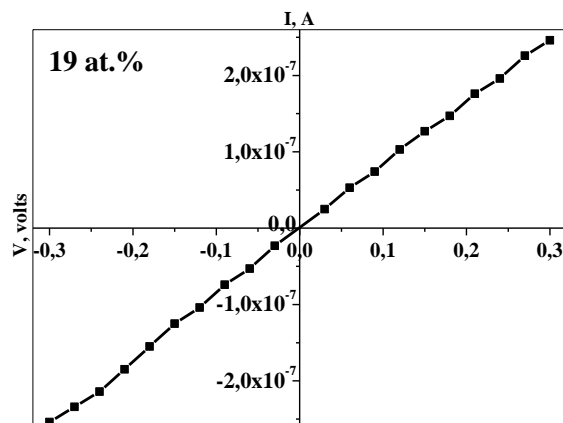


Рисунок 3.19. ВАХ  $\text{Co}_{19}(\text{MgF}_2)_{81}$

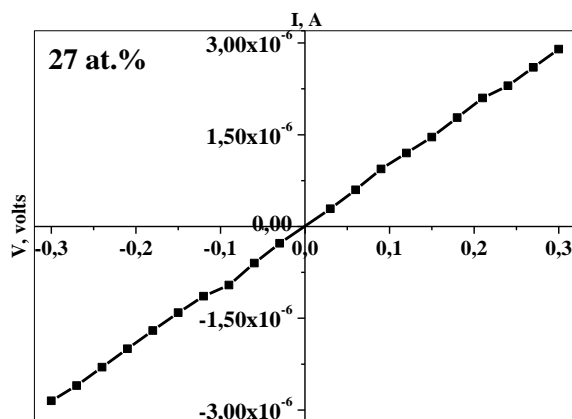


Рисунок 3.20. ВАХ  $\text{Co}_{27}(\text{MgF}_2)_{73}$

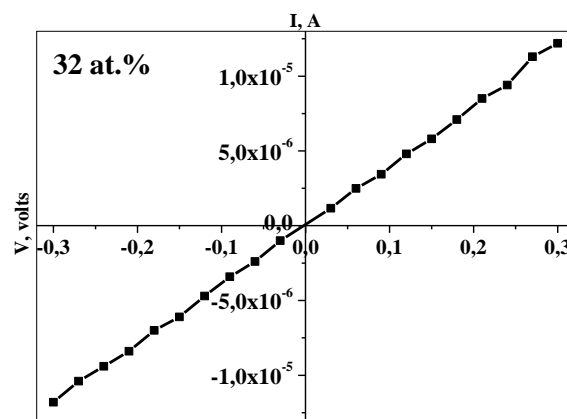


Рисунок 3.21. ВАХ  $\text{Co}_{32}(\text{MgF}_2)_{68}$

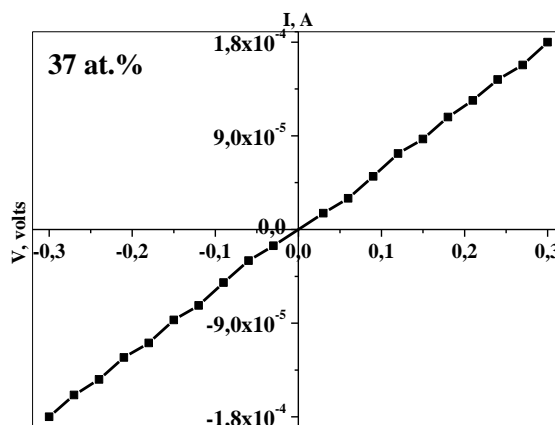


Рисунок 3.22. ВАХ  $\text{Co}_{37}(\text{MgF}_2)_{63}$

Однако в послеперколяционной области ( $x \geq 42$  at.%) поведение вольт-амперных характеристик (ВАХ) резко изменяется в тех же пределах изменения напряжения 0.30 вольт, как видно из рисунков 3.23. – 3.27. При этом в пределах 0.17 вольт, как показано на вставках этих рисунков, линейная зависимость малых токов от напряжения сохраняется, а далее при  $V \geq 0.17$  вольт происходит резкое увеличение тока проводимости на несколько порядков. И в целом, ВАХ становятся существенно нелинейными.

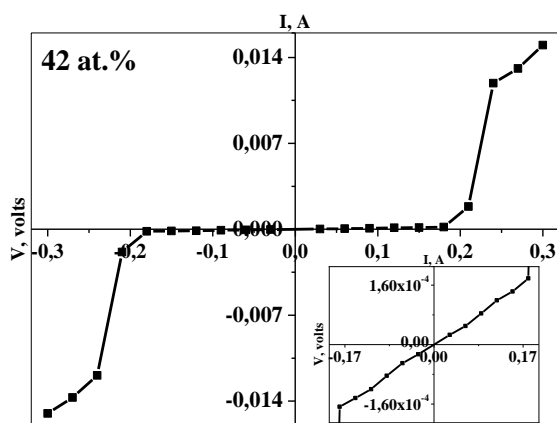


Рисунок 3.23. ВАХ  $\text{Co}_{42}(\text{MgF}_2)_{58}$

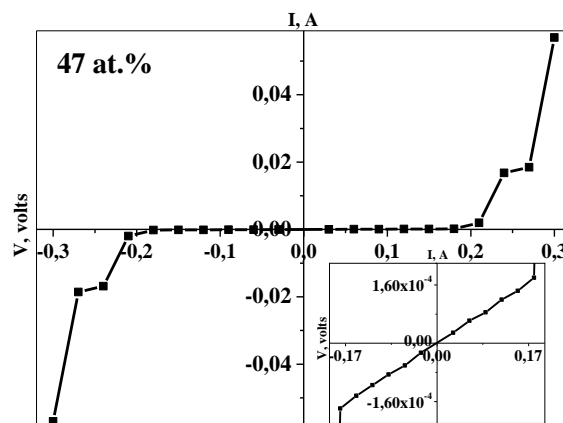


Рисунок 3.24. ВАХ  $\text{Co}_{47}(\text{MgF}_2)_{53}$

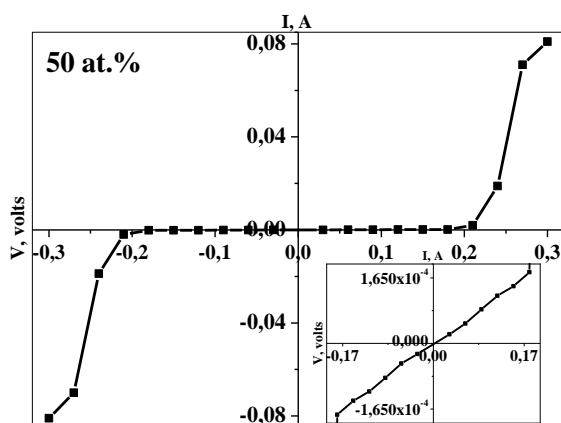


Рисунок 3.25. ВАХ  $\text{Co}_{50}(\text{MgF}_2)_{50}$

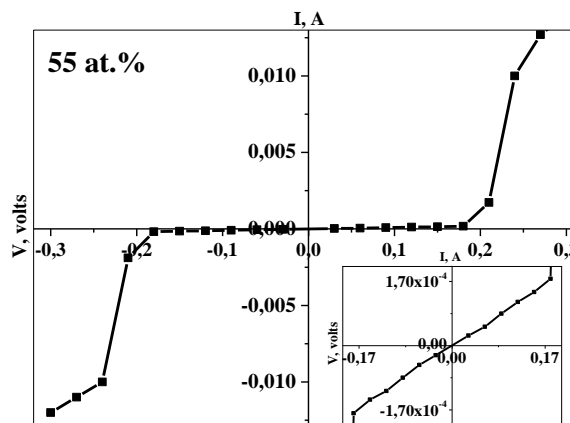


Рисунок 3.26. ВАХ  $\text{Co}_{55}(\text{MgF}_2)_{45}$

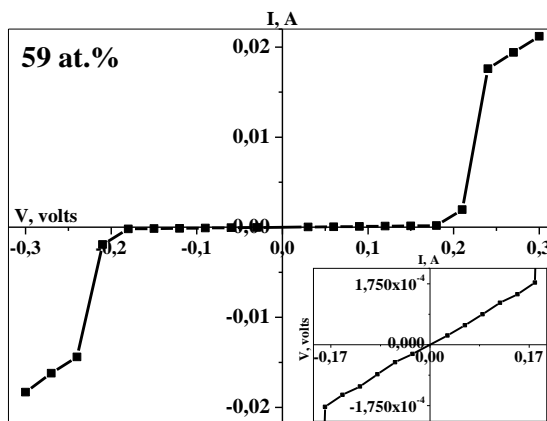


Рисунок 3.27. ВАХ  $\text{Co}_{59}(\text{MgF}_2)_{41}$

Это происходит потому что до порога перколяции высокоомная фаза не дает возможности протекать току по изолированным друг от друга нанокристаллам низкоомной металлической фазы, и малые токи протекают только по высокоомному пути примесного диэлектрика-наноконкомпозита. Тогда



как после порога перколяции и образования нанокристаллов кобальта появляются пути в местах соприкосновения металлических нанокристаллов, по которым электронам проходить энергетически выгодно, и при напряжении  $V \geq 0,17$  вольт открывается этот механизм электропереноса, как показывают ВАХ на рисунках 3.23-3.27.

### *3.7. Емкостной/индуктивный характер сопротивления наноконпозитов $Co_x(MgF_2)_{100-x}$ по данным импедансометрии*

Одним из наиболее доступных методов исследования электрофизических процессов является импедансная спектроскопия.

Для последовательно соединенных емкости и сопротивления импеданс записывается в виде:

$$Z = R - i \frac{1}{\omega C}, \quad Z' = R, \quad Z'' = \frac{1}{\omega C} \quad (3.2.)$$

где  $Z'$  – действительная составляющая сопротивления,  $Z''$  – мнимая составляющая сопротивления,  $i = \sqrt{-1}$ ,  $\omega$  – циклическая частота,  $C$  – общая емкость композита. Общий вид годографа импеданса, или графическое представление зависимости  $Z''$  от  $Z'$ , представлен на рисунке 3.28. В общем случае для наноконпозита с омическим и емкостным сопротивлением годограф импеданса имеет вид полуокружности (рисунок 3.28а). Когда же сопротивление образца является омическим, годограф импеданса имеет вид прямой линии, если пренебречь геометрической емкостью между зондом и образцом (рисунок 3.28б) [98].

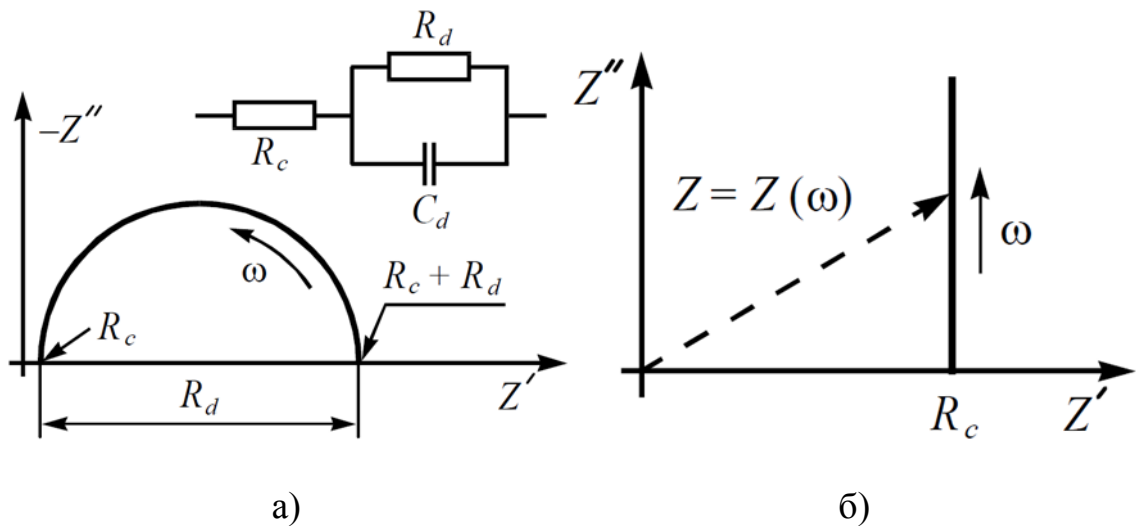


Рисунок 3.28. Эквивалентная схема и общий вид годографа импеданса композита (а) и годограф композита при омическом контакте (б) [96].  $R_c$  – сопротивление электропроводящей компоненты,  $R_d$  – сопротивление диэлектрической матрицы,  $C_d$  – емкость матрицы между кластерами электропроводящей компоненты.

На высоких частотах  $\omega \gg 1/R_d C_d$  имеем  $Re \sim R_c$  (сопротивление частиц и кластеров электропроводящей фазы). На низких частотах  $\omega \ll 1/R_d C_d$  измеряемые значения импеданса приблизительно соответствуют суммарному сопротивлению прослоек диэлектрической матрицы и кластеров электропроводящей фазы  $Re \sim R_c + R_d$ .

В работе [98] представлена модель композита до порога перколяции (рисунок 3.29а) и его эквивалентная схема замещения (рисунок 3.29б).

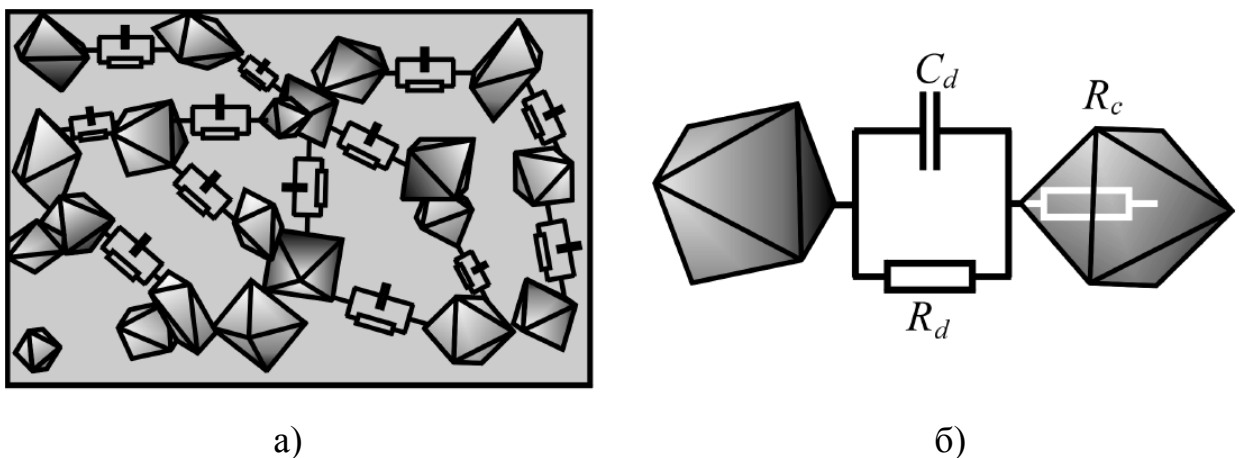


Рисунок 3.29. Упрощенное схематическое изображение структуры композиционного материала до порога перколяции (а) и его эквивалентная схема замещения (б) [96]

Далее на рисунках 3.30.-3.32. представлены годографы нанокomпозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  с составами до и на пороге перколяции  $x=16-37$  ат.%. Сначала на каждом годографе наблюдается одна полуокружность, которая соответствует типичному характеру поведения  $RC$ -цепи металлических кластеров в диэлектрической матрице, модель которой представлена на рисунке 3.28а.

С увеличением содержания металла в композите до  $x=27$  ат. % и  $x=32$  ат. % на импедансных диаграммах появляется вторая полуокружность малого радиуса (рисунок 3.31.). Главная полуокружность на диаграммах отвечает параллельному соединению сопротивления и емкости для объёмной составляющей металлических гранул, а вторая - может относиться к пограничным явлениям. На пороге перколяции при  $x=37$  ат.% годограф в виде одной полуокружности приобретает вид, характерный для  $RC$ -цепи металлических кластеров в диэлектрической матрице (рисунок 3.32.).

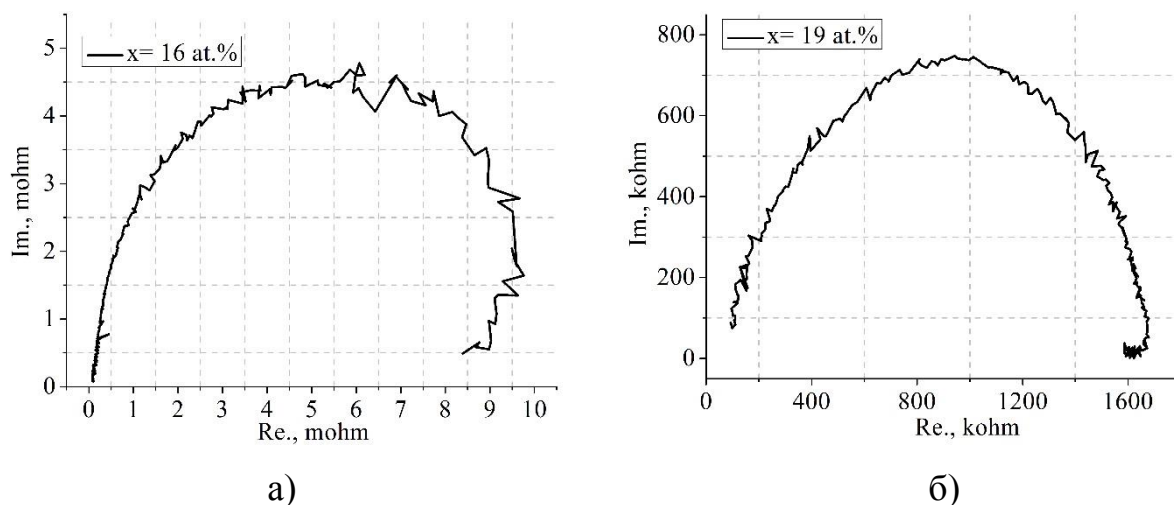


Рисунок 3.30. Годограф импеданса для нанокomпозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  а)  $x=16$  ат.%; б)  $x=19$  ат.%

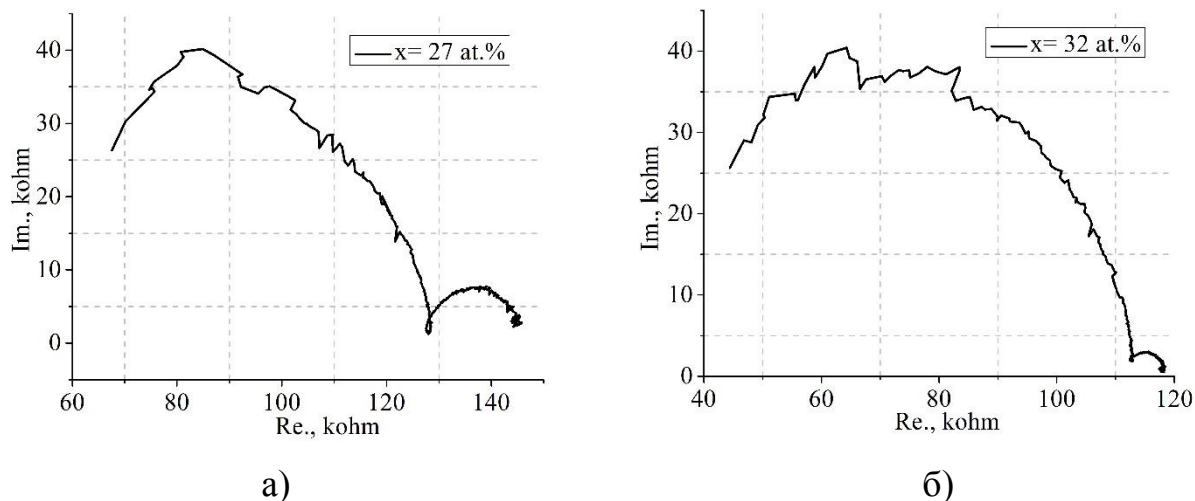


Рисунок 3.31 Годограф импеданса для нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  а)  $x=32$  ат.%; б)  $x=27$  ат.%

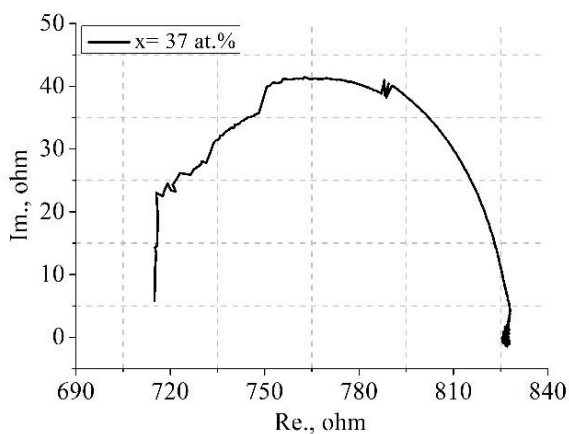


Рисунок 3.32. Годограф импеданса для нанокompозита  $\text{Co}_{37}(\text{MgF}_2)_{63}$

Далее на рисунке 3.33. представляем схему структуры композита после порога перколяции (а) и его эквивалентную схему замещения (б).

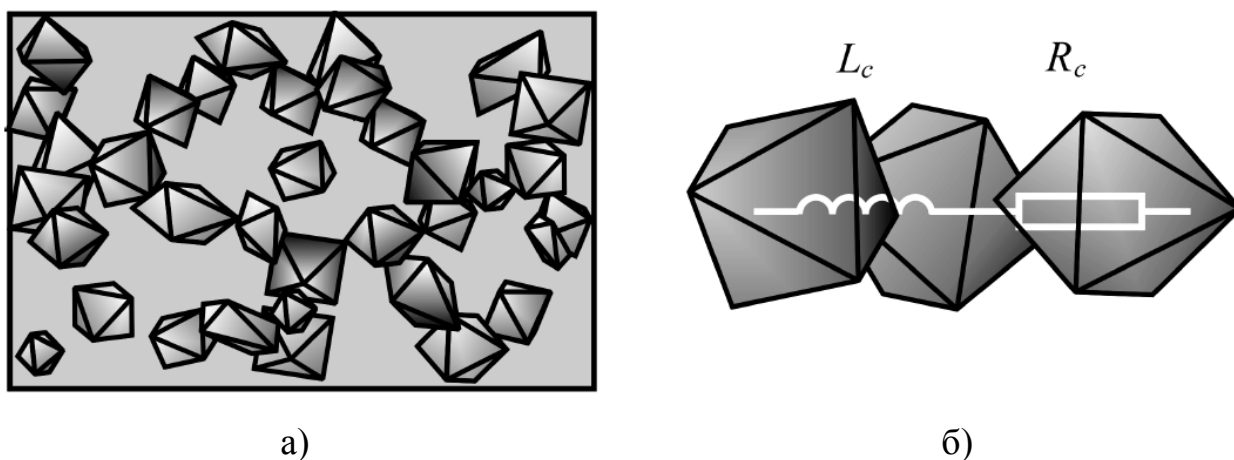


Рисунок 3.33. Упрощенное схематическое изображение структуры композиционного материала после порога протекания (а) и его эквивалентная схема замещения (б) [96]

Импеданс композита после порога протекания почти всегда отличен от импеданса идеальной емкости, что приводит к искажению годографов импеданса. В этом случае эквивалентная схема  $RC$  (рисунок 3.28а) преобразуется в представленную на рисунке 3.28(б) и годограф импеданса из полуокружности превращается в прямую. Наличие границ между отдельными зернами композита во многих случаях приводит к возникновению наклона прямой линии на годографе импеданса.

Строение композита после порога перколяции схематично показано на рисунке 3.33а. При превышении концентрацией электропроводящей фазы порога протекания в композите обязательно присутствует токопроводящий перколяционный кластер. Кластер состоит исключительно из частиц электропроводящей фазы и пронизывает образец на всём участке между зондами измерительной установки. Сопротивление диэлектрических прослоек, отделяющих отдельные кластеры электропроводящей фазы, как и в случае композитов до порога перколяции намного превышает сопротивление самих кластеров. Однако для любой прослойки диэлектрической матрицы в композите после порога перколяции можно найти шунтирующий путь по частицам электропроводящей фазы.

Таким образом, после порога протекания эквивалентную схему композита можно представить в виде последовательно соединенных резистора и индуктивности. Эквивалентная схема композита представлена на рисунке 3.33б, где  $R_c$  – сопротивление частиц и кластеров электропроводящей фазы,  $L_c$  – индуктивность частиц и кластеров электропроводящей фазы [96].

На рисунках 3.34(а,б) представлены экспериментальные годографы нанокompозитов с составами металлической компоненты за порогом перколяции  $x=42-59$  ат.%, которые показывают, что при  $x=42$  ат. % происходит резкое изменение характера годографа от полуокружности к наклонной линии годографа импеданса, что указывает на присутствие границ раздела между отдельными нанокристаллами кобальта (рисунок 3.34а). Далее с увеличением содержания кобальта в диэлектрической матрице годограф

приобретает вид, указывающий на металлическую природу проводимости омического характера (рисунок 3.34б).

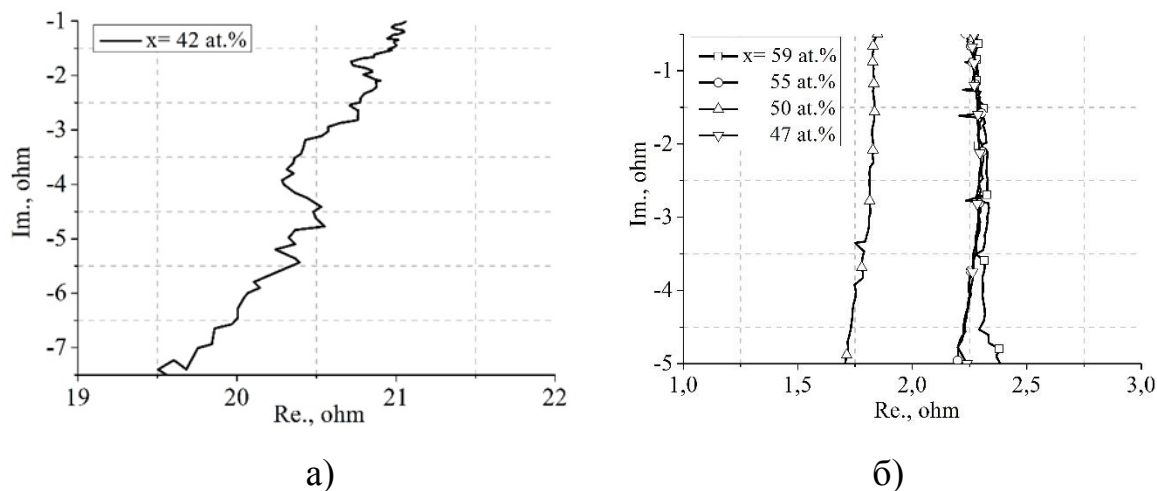


Рисунок 3.34. Импедансная диаграмма (годограф) для нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$   $x=42$  ат. % (а) и  $x=47-59$  ат. % (б)

Численные значения сопротивления композита можно получить из диаграмм годографа, а величины емкостей – из уравнения для максимального значения частоты:

$$\omega_{max}RC = 1 \quad (3.3.)$$

Значения сопротивления и емкости композита по данным импедансометрии приведены в таблице 3.7. Результаты показывают, что емкость композитов в доперколяционной области не превышает нескольких единиц пикофарада. И только в области порога перколяции ( $x=37$  ат. %) емкость увеличивается на три порядка до двух нанофарад. Такое значение емкости обусловлено размером металлических нанокристаллов и толщиной диэлектрических прослоек между ними.

Таблица 3.7. Концентрационная зависимость полного электрического сопротивления и емкости образцов системы  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$

x, ат. %	16	19	27	32	37	42	47	50	55	59
R, Ом	$1 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^6$	$15 \cdot 10^4$	$12 \cdot 10^4$	830	20	2	2	2	2
C, ф	$3 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-9}$	-	-	-	-	-

Представленные данные по импедансометрии нанокompозитов хорошо коррелируют с их транспортными свойствами. Изменение характера годографов импеданса при  $x \geq 37$  ат. % ярко выражает изменение механизма переноса заряда в области порога перколяции нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ .

### *3.8. Магнитооптические свойства нанокompозитов $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$*

Для изучения магнитооптических свойств были получены спектральные, полевые и концентрационные зависимости экваториального эффекта Керра (ЭЭК).

На рисунке 3.35. и рисунке 3.36. приведены спектральные и полевые зависимости ЭЭК для образцов на стеклянной подложке с концентрациями магнитной фазы  $16 \leq x \leq 59$  ат. % (содержание металлической фазы указано в атомных процентах справа от рисунка). В этой области концентраций поведение спектров ЭЭК подобно поведению спектров нанокompозитов с аморфными гранулами в оксидных матрицах [97–99]. При увеличении концентрации металла величина ЭЭК растет по модулю и достигает максимального значения отрицательного эффекта для образца с  $x = 37$  ат. % при энергии приблизительно  $\sim 1,75$  эВ.

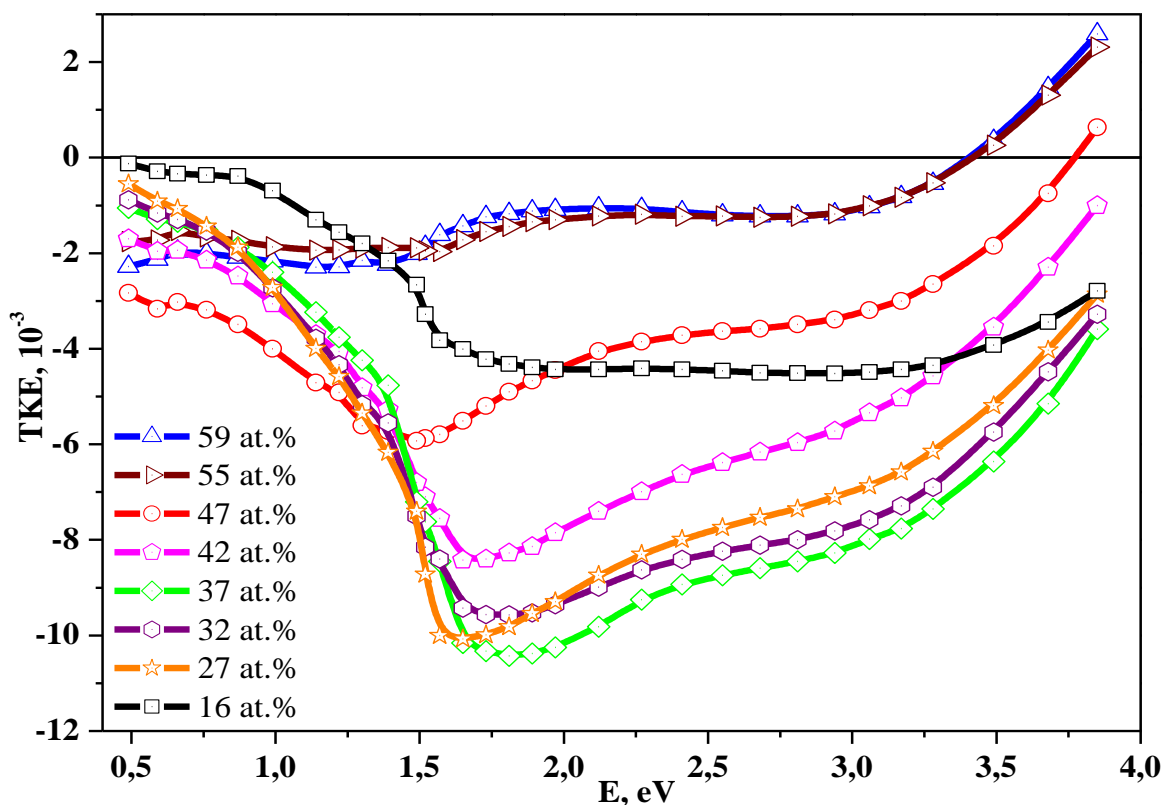


Рисунок 3.35. Спектральные зависимости ЭЭК для композитов системы  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на подложках из стекла

При этом если для образцов с  $x \leq 37$  ат.% наблюдается линейная зависимость ЭЭК от магнитного поля (рисунок 3.36.), то с ростом концентрации кобальта от  $x=42$  до  $x=59$  ат.% появляется нелинейная зависимость ЭЭК от магнитного поля, но величина ЭЭК не выходит на насыщение в полях до 3 кОэ.

Таким образом, в этой области концентраций образцы являются суперпарамагнетиками и критическая область магнитной перколяции для этой системы  $x_c=37$  ат.% совпадает с композиционной зависимостью электросопротивления и соответствует фазовому переходу металлического кобальта из аморфной фазы в нанокристаллическую гексагональную фазу  $\alpha\text{-Co}$  ( $x=37$  ат.%).



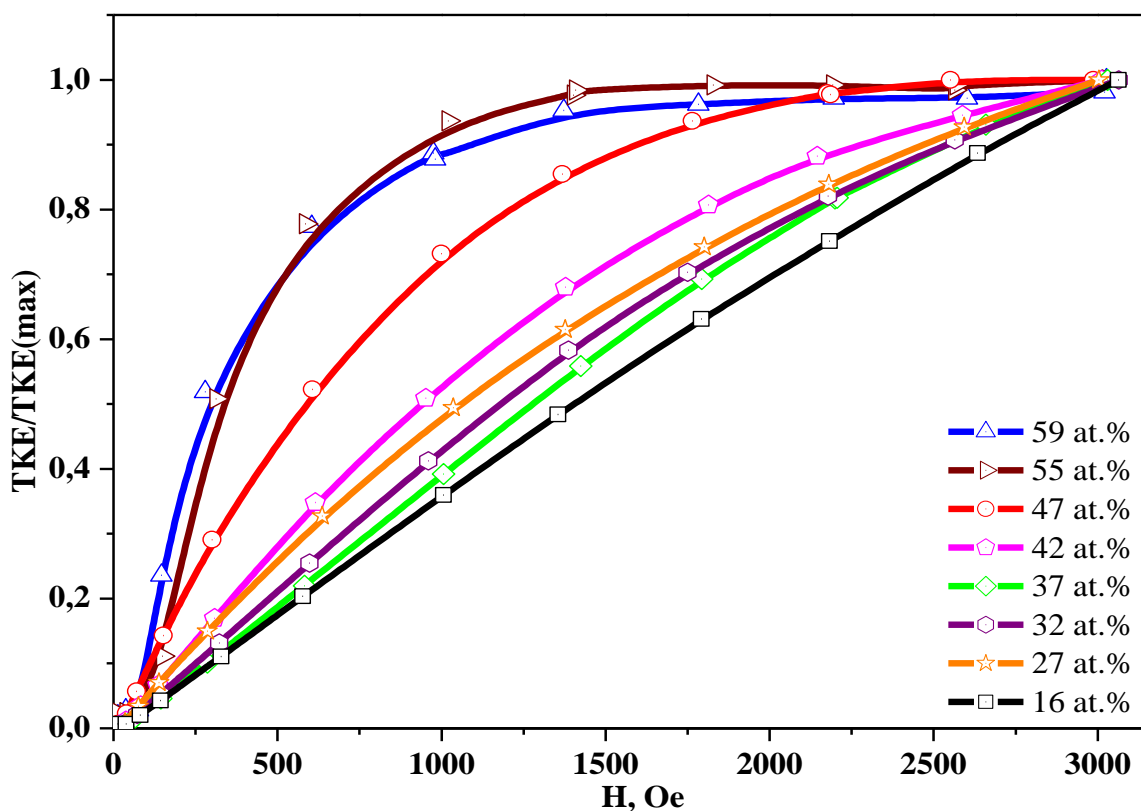


Рисунок 3.36. Нормированные полевые зависимости ЭЭК для композитов системы  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на подложках из стекла

На рисунке 3.37. представлены концентрационные зависимости ЭЭК для нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  при значениях энергии 1,14 эВ; 1,97 эВ и 3,17 эВ. В отличие от НК с аморфными гранулами в оксидных матрицах, где максимум на концентрационных зависимостях ЭЭК, соответствующий порогу магнитной перколяции, наблюдался в ближней ИК области спектра, в изучаемых нано-композитах с матрицей  $\text{MgF}_2$  этот максимум при  $x_c$  наиболее ярко выражен в видимой области спектра при значениях энергии 1,97 эВ и 3,28 эВ.

Более сложное поведение концентрационных зависимостей ЭЭК наблюдается в ближней ИК области спектра.

При энергии 1,14 эВ можно выделить перегиб в области  $x_c$ , соответствующий фазовому переходу из аморфной фазы в нанокристаллическую гексагональную фазу  $\alpha\text{-Co}$  ( $x = 37$  ат. %).

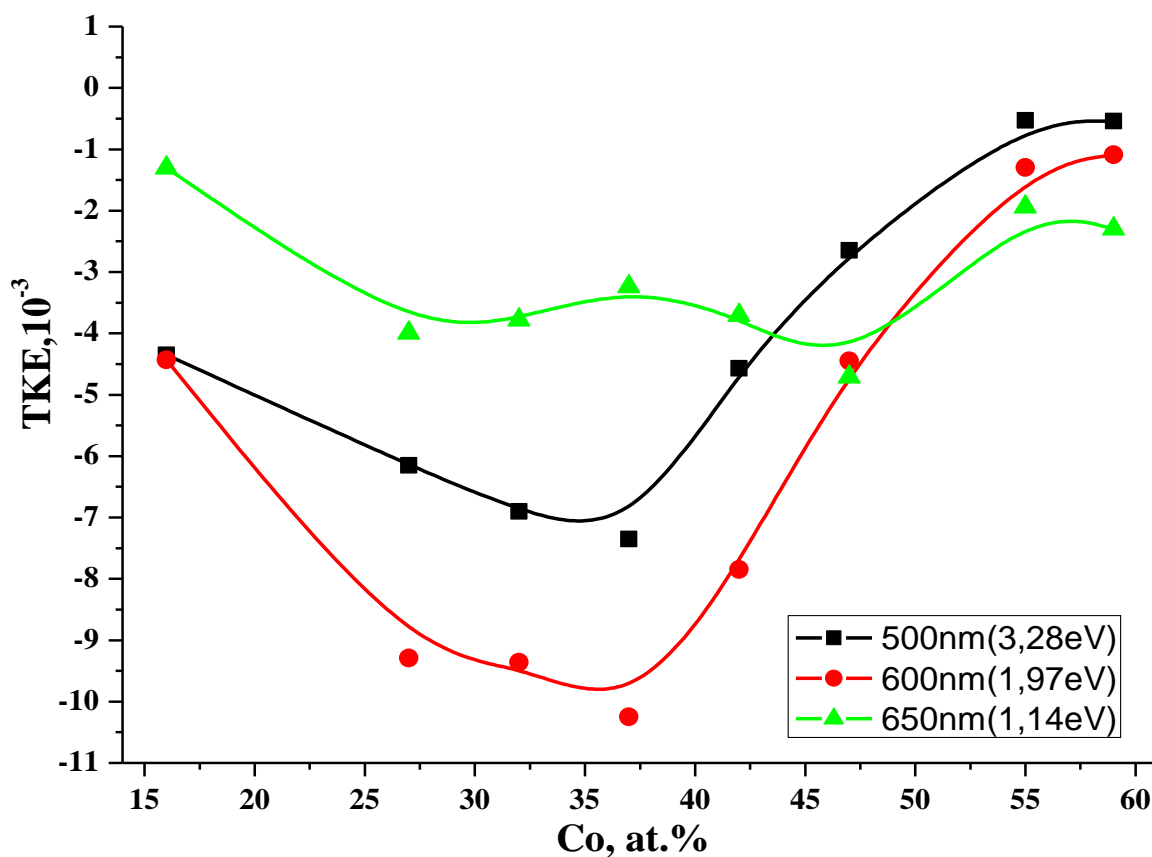


Рисунок 3.37. Концентрационные зависимости ЭЭК для нанокompозитов системы  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на подложках из стекла при различных значениях энергии

Особенности, связанные с фазовыми структурными переходами в магнитных гранулах, слабее выражены на концентрационных зависимостях ЭЭК в видимой области спектра.

Тем не менее, все концентрационные зависимости ЭЭК хорошо коррелируют с результатами, полученными при рентгеноструктурных исследованиях.

### 3.9. Магнитные характеристики нанокompозитов $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$

Одной из возможных областей применения наногранулированных композитов является получение материалов с высокой магнитной проницаемостью и магнитомягких материалов. Важным критерием выбора материала металлической фазы для формирования композитов является характер процесса перемангничивания этого материала [1].

Характер механизма перемагничивания нанокompозитов определяется концентрацией металлической фазы, а также магнитными свойствами материалов композита.

Получение петель гистерезиса производилось в планарных полях на вибромагнитометре LAKESHORE-7407 кафедры магнетизма МГУ им. М. В. Ломоносова при комнатной температуре. Петля гистерезиса, как главная магнитная характеристика магнитотвердых материалов, снималась для всего диапазона концентраций нанокompозитов системы  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на подложках из стекла.

Фундаментальные магнитные свойства нанокompозитов были измерены в магнитных полях до 15 кЭ при  $T = 300\text{K}$ . Установлено, что при циклическом перемагничивании исследованных систем кривые зависимости намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля образуют петлю гистерезиса (рисунок 3.38. – 3.42.). К основным характеристикам петли гистерезиса относят остаточную намагниченность и коэрцитивную силу, которые в данном случае зависят от содержания кобальта в композитах. При этом имеет место уменьшение коэффициента прямоугольности петли гистерезиса  $M_r/M_s$  (уменьшается отношение остаточной намагниченности). Нанокompозиты данной партии имеют схожие магнитные характеристики с подобными системами, но с другой диэлектрической составляющей [100].

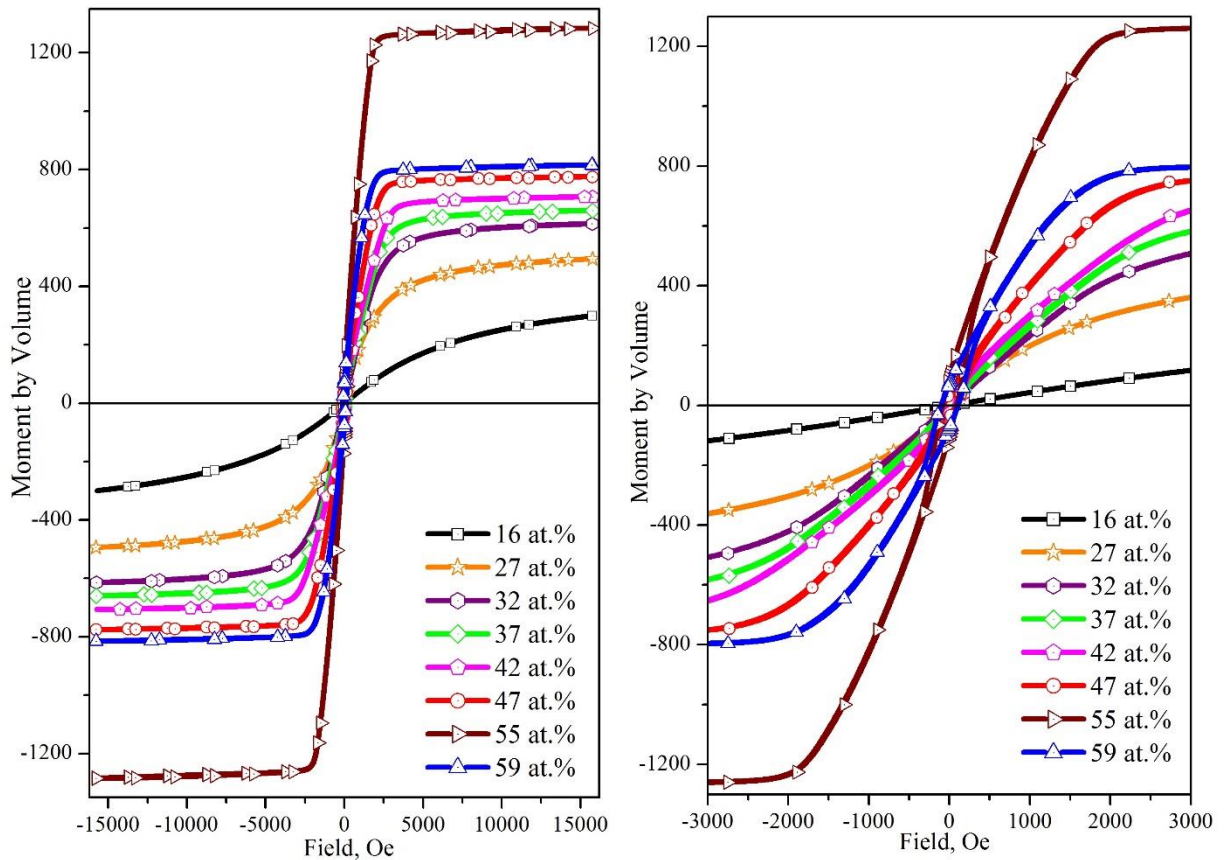


Рисунок 3.38. Кривые намагничивания гранулированных композитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  при  $T = 300\text{K}$

На рисунках 3.39.-3.42. приведены кривые перемагничивания нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ . В отличие от данных ВАХ, МО и импедансометрии, наблюдается плавный переход от магнитомягкого к магнитотвердому характеру поведения нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ .

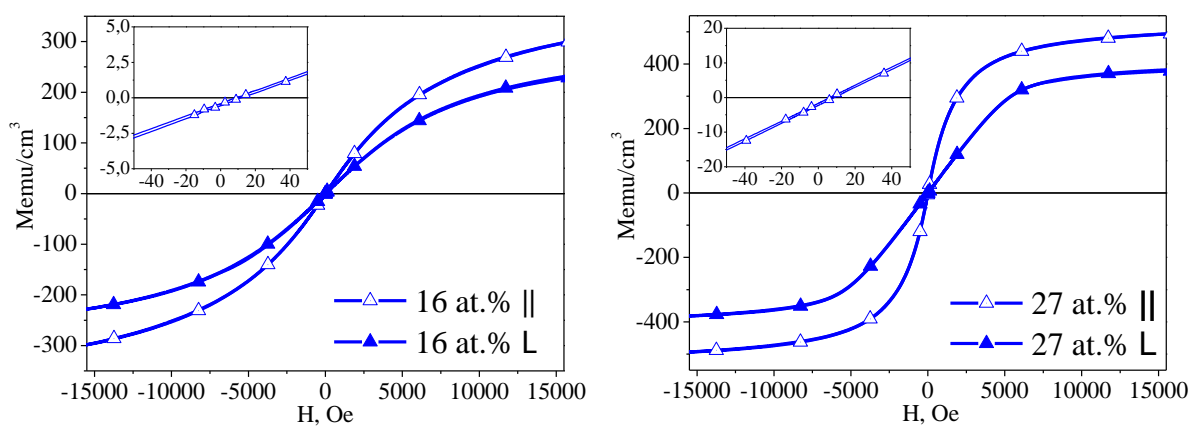


Рисунок 3.39. Петли Гистерезиса нанокompозитов  $\text{Co}_{16}(\text{MgF}_2)_{84}$  и  $\text{Co}_{27}(\text{MgF}_2)_{73}$

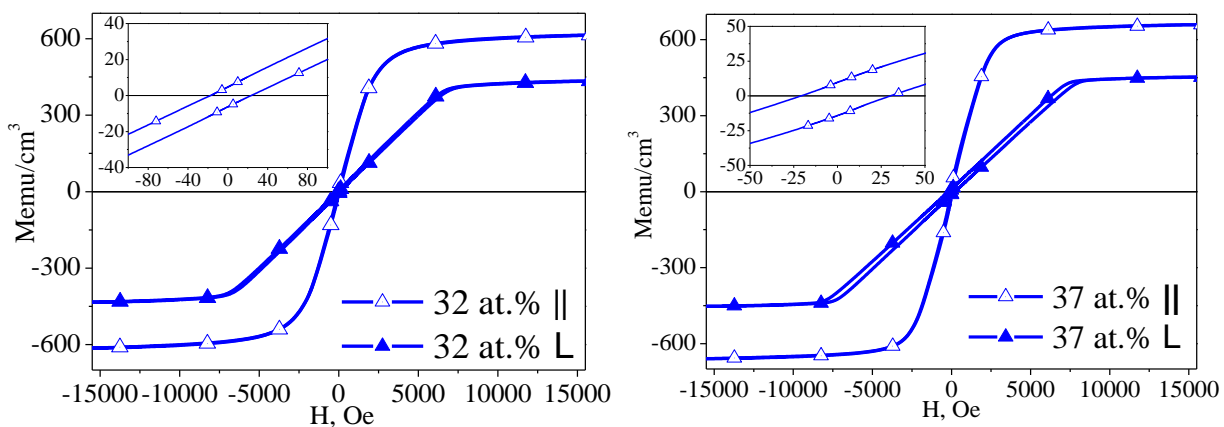


Рисунок 3.40. Петли Гистерезиса наноконтрозитов  $\text{Co}_{32}(\text{MgF}_2)_{68}$  и  $\text{Co}_{37}(\text{MgF}_2)_{63}$

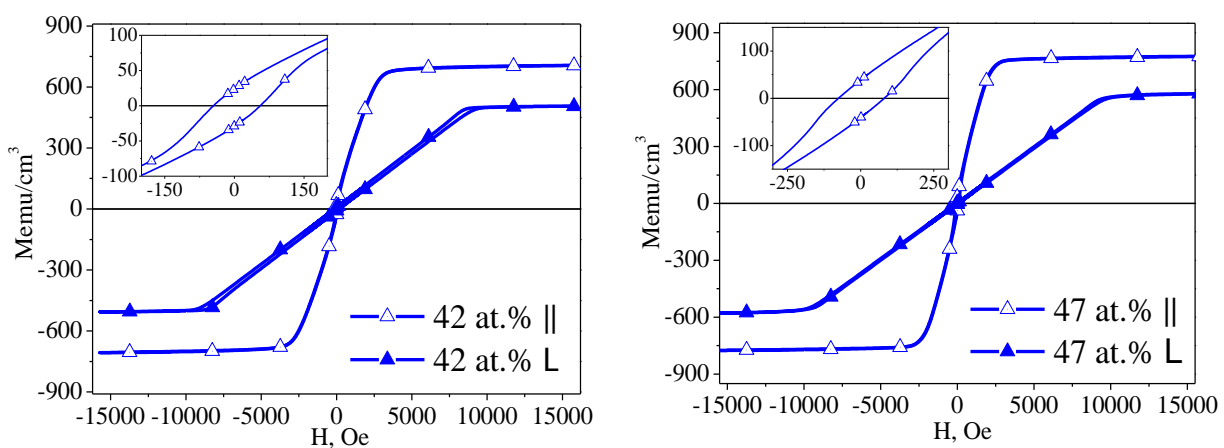


Рисунок 3.41. Петли Гистерезиса наноконтрозитов  $\text{Co}_{42}(\text{MgF}_2)_{58}$  и  $\text{Co}_{47}(\text{MgF}_2)_{53}$

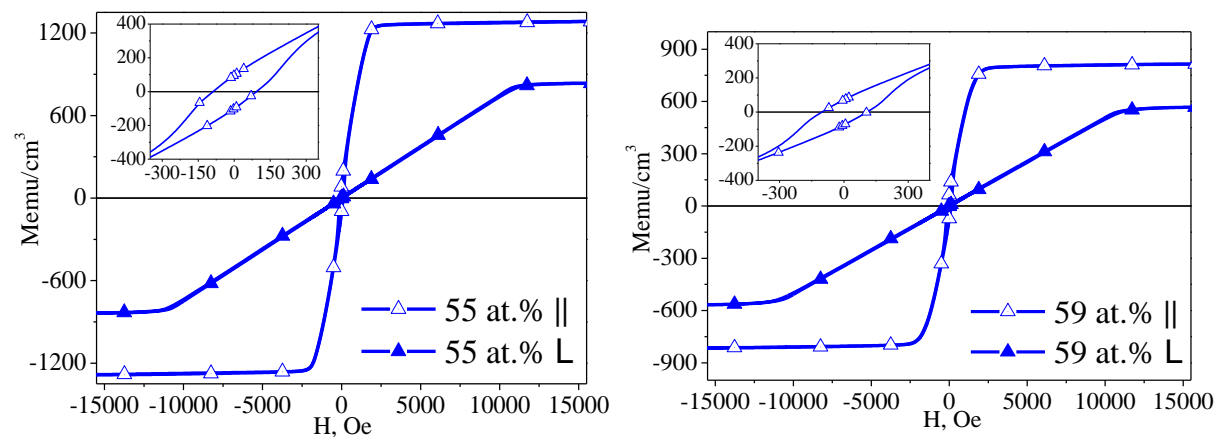


Рисунок 3.42. Петли Гистерезиса наноконтрозитов  $\text{Co}_{55}(\text{MgF}_2)_{45}$  и  $\text{Co}_{59}(\text{MgF}_2)_{41}$

По величине коэрцитивной силы магнитные материалы делятся на магнитотвердые и магнитомягкие. Материалы, у которых  $H_c < 4$  кА/м ( $H_c < 50$  Э), относятся к магнитомягким, у которых  $H_c > 4$  кА/м ( $H_c > 50$  Э) – к магнитотвердым (ГОСТ 19693 – 74). В нанокompозитах  $Co_x(MgF_2)_{100-x}$  при содержании металлической составляющей ( $< 42$  ат. %) наблюдается магнитомягкий характер, а при большом содержании металлической составляющей ( $> 42$  ат. %) – магнитотвердый характер с коэрцитивной силой до 95 эрстед (рисунок 3.43.).

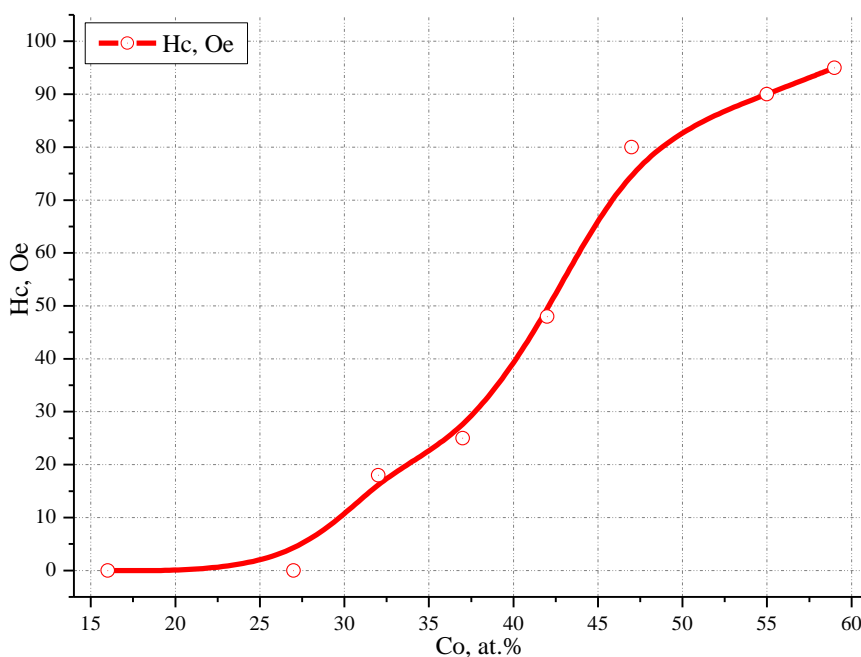


Рисунок 3.43. Концентрационная зависимость коэрцитивной силы  $H_c$  для нанокompозитов системы  $Co_x(MgF_2)_{100-x}$  на подложках из стекла

### 3.10. Эффект туннельного магнитосопротивления в нанокompозитах $Co_x(MgF_2)_{100-x}$

Эффект магнитосопротивления наблюдается во многих проводящих гомогенных средах, однако абсолютная величина не превышает долей процента. Эффект ТМС и ГМС в пределах 2 – 10 % наблюдается в нанокристаллических металлических сплавах, содержащих магнитную и немагнитную фазы [2-15].

Абсолютное значение ТМС нанокompозитов системы  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  было определено в соответствии с выражением:

$$\frac{\Delta R}{R(0)} = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} * 100\% \quad (3.3.)$$

где  $R(H)$  – сопротивление композита при наличии внешнего магнитного поля напряженностью  $H$ ;  $R(0)$  – сопротивление композита при отсутствии магнитного поля.

На рисунке 3.44. представлена концентрационная зависимость магниторезистивного эффекта образцов системы  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ . При увеличении относительно процентного содержания металлического кобальта в пределах  $16 < x < 37$  ат.% происходит возрастание эффекта ТМС, достигающего максимального значения  $\Delta R/R(0) = 5\%$  при  $x = 27$  ат.%, близкого к значению, полученному в работе [39]. При дальнейшем увеличении доли металлической фазы ( $x > 27$  ат.%) эффект ТМС постепенно падает до нуля. Такая картина характерна для схожих систем нанокompозитов металл-диэлектрик [21,92,101–104].

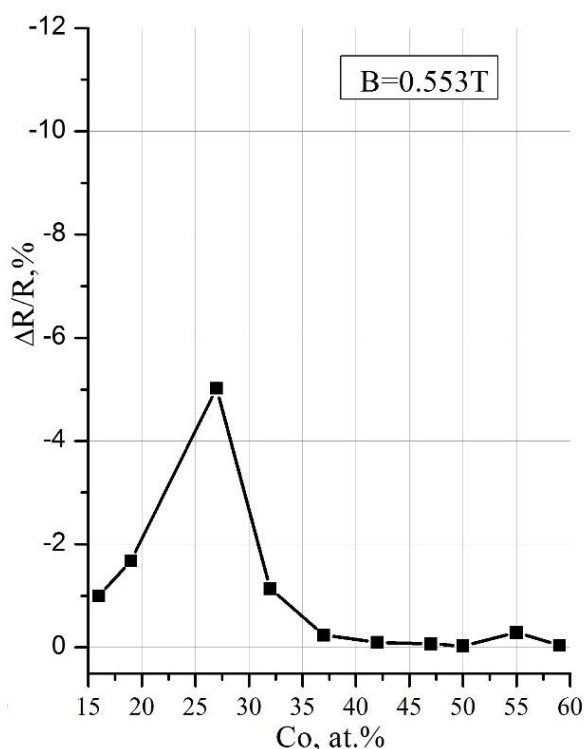


Рисунок 3.44. Концентрационная зависимость магниторезистивного эффекта образцов системы  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на подложках из стекла

Максимальное значение ТМС обусловлено оптимальным количеством еще не контактирующих металлических гранул в диэлектрической матрице. При дальнейшем росте металлического кобальта в нанокompозите увеличивается средний диаметр металлических кластеров и начинается формирование нанокристаллов с уменьшением расстояний между ними, что приводит к формированию макроскопических доменов. Это приводит к механическому контакту соседних металлических нанокристаллов и формированию разветвленной протяженной металлической сети электропроводности в нанокompозите. В результате число электрических барьеров снижается, и начинает изменяться механизм электропереноса через нанокompозит от диэлектрического к металлическому.

### *3.11. Выводы по третьей главе*

1. В системе пленочных гранулированных композитов типа металл-диэлектрик переменного состава  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ , полученных ионно-лучевым распылением составной мишени, методом рентгеновской дифракции установлен переход из аморфного в нанокристаллическое состояние металлического кобальта при его содержании  $x=42$  ат. % в нанокompозите на стекле и  $x=34$  ат. % на ситалле и инверсный переход при этих же значениях  $x$  диэлектрической матрицы композита  $\text{MgF}_2$  из нанокристаллического в аморфное состояние.

2. При любом составе образцов в пределах исследованного интервала  $x=16-59$  ат. % композит состоит из одной рентгеноаморфной фазы и одной нанокристаллической фазы. Порогом образования нанокристаллической фазы кобальта в композитах  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ , нанесенных на ситаловые подложки, является его содержание в композите  $x = 34$  ат. %, а на стеклянные подложки — значение  $x=42$  ат. %, при которых появляется дифракционный пик от металлической фазы со средними размерами нанокристаллов кобальта  $\sim 10-20$  нм.



3. Данные РФЭС исследований и ИК-спектроскопии хорошо коррелируют между собой и подтверждают наличие прочных связей Mg-F диэлектрической матрицы, начиная от поверхностных слоев и по всей толще пленочных образцов нанокompозитов.
4. Значение порога перколяции  $x=37$  ат. % на концентрационной зависимости электросопротивления нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  принадлежит области  $27 < x < 42$  ат. %.
5. На концентрационной зависимости тунельное магнитное сопротивление достигает максимального значения  $\Delta R/R(0)=5\%$  до порога перколяции при содержании металлического кобальта в нанокompозите  $x=27$  ат.%, и величине магнитной индукции 5530 Гс.
6. Изменения характера ВАХ показывают, что после порога перколяции и образования нанокристаллов кобальта в нанокompозитах на стеклянных подложках при  $x \geq 42$  ат. % появляются пути в местах их соприкосновения, по которым электронам проходить энергетически выгодно, и при напряжении  $V \geq 0,17$  вольт на образцах открывается электронный механизм переноса заряда.
7. По данным импедансометрии, на пороге перколяции при  $x=37$  ат. % происходит изменение емкостного характера сопротивления нанокompозитов с малым содержанием металла в диэлектрике, на индуктивный характер сопротивления в послеперколяционных составах нанокompозитов  $x > 37$  ат. %.
8. На концентрационных зависимостях экваториального эффекта Керра при магнитооптических исследованиях нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  наблюдается максимум при  $x=37$  ат. % (на пороге перколяции), наиболее ярко выраженный в видимой области спектра при значениях энергии квантов 1,97 эВ и 3,28 эВ.
9. В соответствии с величинами коэрцитивной силы нанокompозиты  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  при содержании кобальта  $< 42$  ат. % проявляют магнитомягкий характер, а при большем содержании металлической составляющей ( $> 42$  ат. %) – магнитотвердый характер с коэрцитивной силой до 95 эрстед.

## ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ, ТРАНСПОРТНЫХ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$

Если предыдущая система нанокompозитов с металлическим кобальтом была частично исследована теми или иными методами нашими коллегами и зарубежными авторами [37,42,43] и была изучена нами наиболее полно со стороны как фазово-структурных, так и электромагнитных свойств, то в данной главе приведены оригинальные результаты экспериментальных исследований тем же комплексом методов более сложной системы нанокompозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  с трехэлементным сплавом в диэлектрической бескислородной матрице, полученных на ситалловой и стеклянной подложке.

### *4.1. Исследование гранулированных нанокompозитов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ по данным метода электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа*

Аналогично представленной выше партии образцов, была поставлена задача определить элементный состав и толщины гранулированных нанокompозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ . Методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа проводились измерения концентраций химических элементов, входящих в состав композитов, а также получены микрофотографии сколов образцов. Толщина пленок в дальнейшем применится для расчета удельного сопротивления данных систем. Исследования проводились на многоцелевом сканирующем растровом микроскопе JSM-6380LV (Япония).

В таблице 4.1. представлены данные относительного процентного соотношения металл-диэлектрик в гранулированных нанокompозитах  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на подложке из ситалла. С увеличением порядкового номера образца наблюдается стабильное увеличение металлической и уменьшение диэлектрической компоненты.

Таблица 4.1. Относительное процентное содержание компонент металл-диэлектрик в нанокompозитах  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на подложке из ситалла

№	$\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$ , ат. %	$\text{MgF}_2$ , ат. %
1	7	93
2	9	91
3	11	89
4	13	87
5	15	85
6	17	83
7	19	81
8	21	79
9	25	75
10	26	74
11	28	72
12	30	70
13	31	69
14	33	67
15	35	65
16	36	64
17	39	61
18	41	59
19	43	57
20	45	55
21	46	54
22	48	52
23	50	50
24	51	49

На рисунках 4.1. - 4.3. приведены микрофотографии нанокompозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на подложке из ситалла. Наблюдается гомогенный слой на всех участках подложки толщиной 1,8 - 4,3 микронметра (таблица 4.2.) на всех участках поверхности подложки в зависимости от образца. С увеличением процентного содержания металла растет толщина композита. Это связано с конструктивными особенностями реактора и составной мишени, в которых были получены образцы [1].

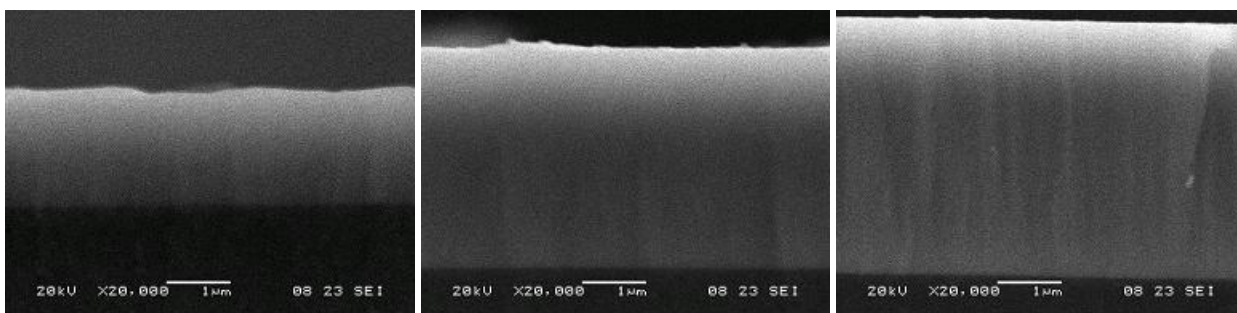


Рисунок 4.1.  
Микрофотография РЭМ  
скола композита  
 $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{15}(\text{MgF}_2)_{85}$   
на подложке из ситалла

Рисунок 4.2.  
Микрофотография РЭМ  
скола композита  
 $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{31}(\text{MgF}_2)_{69}$   
на подложке из ситалла

Рисунок 4.3.  
Микрофотография РЭМ  
скола композита  
 $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{43}(\text{MgF}_2)_{57}$   
на подложке из ситалла

Таблица 4.2. Толщины пленок некоторых образцов нанокompозитов  
на подложке из ситалла

$\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$ , at. %	d, мкм
15	1,8
41	3,4
63	4,3

В таблице 4.3. представлены данные относительного процентного соотношения металл-диэлектрик в гранулированных нанокompозитах  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на подложке из стекла. С увеличением порядкового номера образца наблюдается плавное увеличение металлической и уменьшение диэлектрической компоненты так же, как и на ситалловой подложке.

Таблица 4.3. Относительное процентное содержание компонент металл-диэлектрик в гранулированных нанокompозитах  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на подложке из стекла

$\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$ , ат. %	$\text{MgF}_2$ , ат. %
9	91
14	86
20	80
25	75
30	70
34	66
38	62
43	57
47	53
50	50

На рисунках 4.4. - 4.6. показаны микрофотографии композитов того же состава, но на подложке из стекла. Тенденция роста толщины композита с увеличением содержания металла повторяется, как и на предыдущих образцах на ситалловой подложке (таблица 4.4.). На сколах наблюдается гомогенная пленка на всех участках подложки с толщинами слоев нанокompозита 0,9 – 3,4 мкм переменного состава .

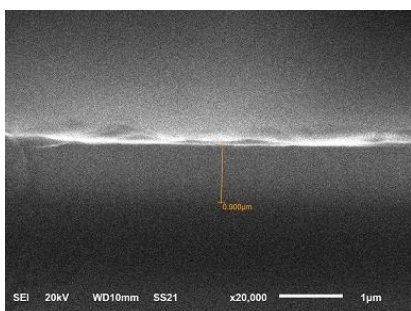


Рисунок 4.4.  
Микрофотография РЭМ  
скола композита  
( $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$ )<sub>9</sub>( $\text{MgF}_2$ )<sub>91</sub>  
на подложке из стекла

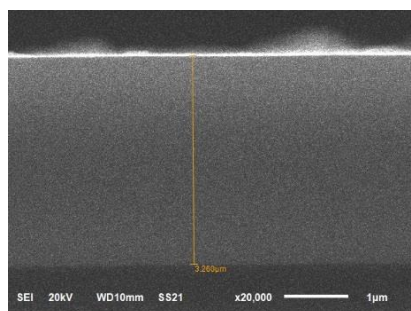


Рисунок 4.5.  
Микрофотография РЭМ  
скола композита  
( $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$ )<sub>30</sub>( $\text{MgF}_2$ )<sub>70</sub>  
на подложке из стекла

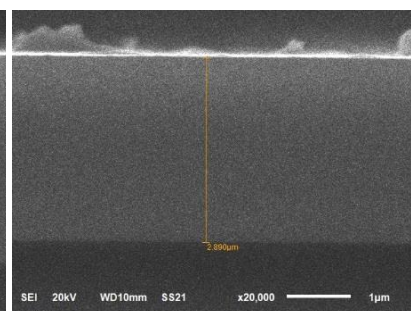


Рисунок 4.6.  
Микрофотография РЭМ  
скола композита  
( $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$ )<sub>50</sub>( $\text{MgF}_2$ )<sub>50</sub>  
на подложке из стекла

Таблица 4.4. Толщина пленок нанокompозитов ( $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$ )<sub>x</sub>( $\text{MgF}_2$ )<sub>100-x</sub> на  
стеклянной подложке

$\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$ , at %	d, мкм.
9	0,9
14	1,4
20	2,1
25	2,6
30	3,3
34	3,2
38	3,4
43	3,2
47	3,3
50	2,9

Таким образом можно отметить, что в реакторе при ионно-лучевом распылении составной мишени с неэквидистантным расположением вставок диэлектрика в едином цикле можно одновременно получить нанокompозиты с плавно изменяющимся составом и толщиной.

#### 4.2. Исследования кристаллического состояния в пленочных композитах переменного состава $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(MgF_2)_{100-x}$

С помощью рентгенодифрактометрического анализа был определен переход из аморфного в нанокристаллическое состояние фаз металлической и диэлектрической составляющей композитов  $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(MgF_2)_{100-x}$  [105].

На рисунках 4.7. и 4.8. приведены дифрактограммы образцов разного состава, полученные на подложках из ситалла (рис. 4.7.) и стекла (рис. 4.8.). Содержание металлической компоненты в представленных образцах изменяется с шагом  $\Delta x \sim 5$  ат. % (указано справа от каждой дифрактограммы в ат. %).

На рисунке 4.7. вверху приведены для сравнения дифрактограммы поликристаллического кобальта гексагональной модификации  $\alpha-Co$  и поликристаллического железа объемноцентрированной кубической модификации  $\alpha-Fe$ , а также тонкопленочного сплава  $Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}$ , напыленного на ситалловую подложку. Две нижние дифрактограммы (рисунок 4.7.) получены от порошка  $MgF_2$  и ситалловой подложки, на которые наносились композиты.

Результаты, представленные на рисунке 4.7., показывают, что металлический слой полученный на ситалловой подложке из сплава  $Co_{45}Fe_{45}Zr_{10}$ , является аморфным и дает единственное интенсивное широкое отражение в области интервала Брэгговских углов  $45-60^\circ$ , захватывающего самые интенсивные дифракционные линии сплавов  $Co_{50}Fe_{50}$  [106],  $Co_{72}Fe_{28}$  [107] и  $Co_{30}Fe_{70}$  [108]. Остальные менее интенсивные и более узкие линии на этой дифрактограмме принадлежат ситалловой подложке, дифрактограмма которой приведена на том же рисунке внизу.

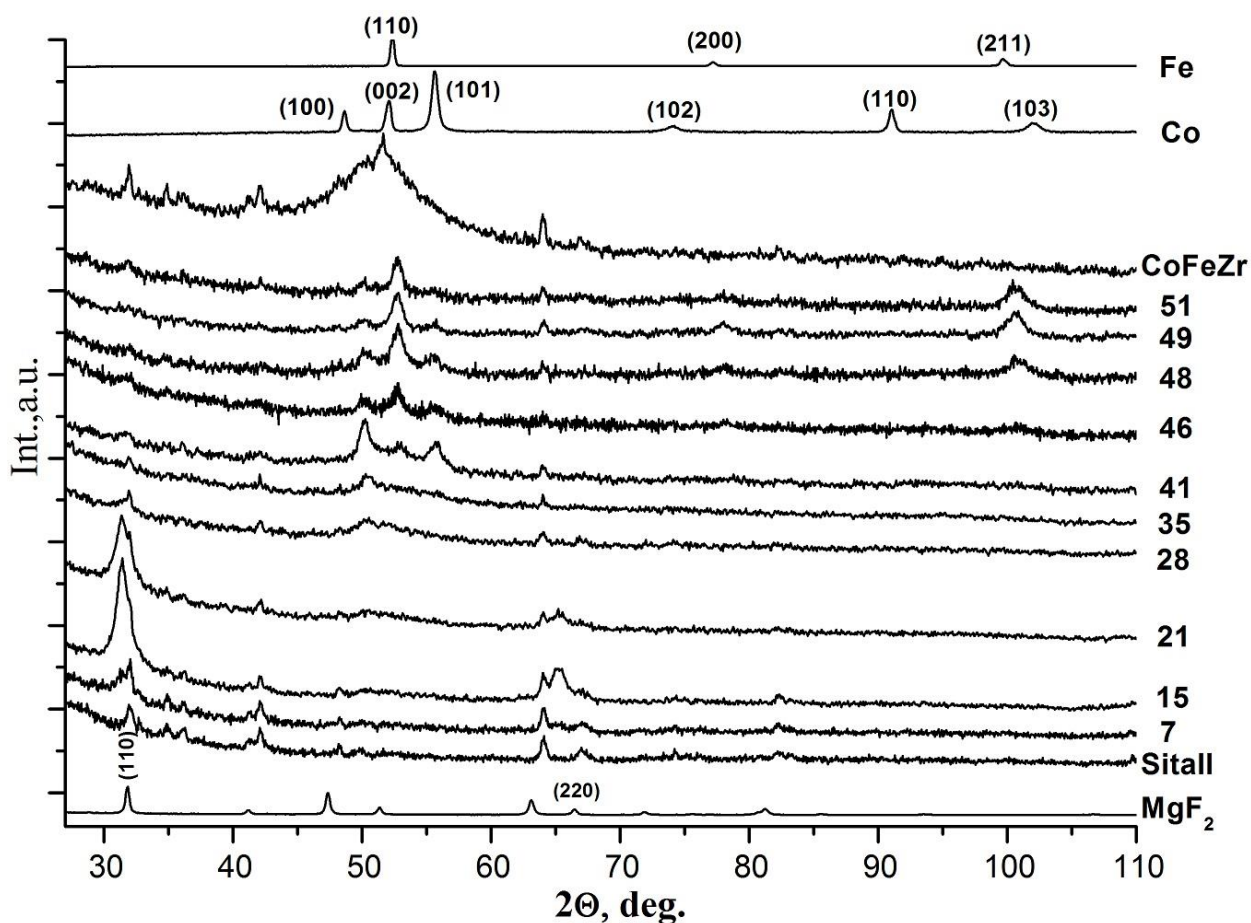


Рисунок 4.7. Дифрактограммы от образцов нанокompозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{45})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  разного состава на ситалловых подложках. Справа приведены значения  $x$ , соответствующие содержанию металлической составляющей в атомных процентах.

Поскольку практически все основные линии диэлектрической компоненты  $\text{MgF}_2$  и ситалловой подложки совпадают (две нижние дифрактограммы рисунка 4.7.), то анализ фазового состава и субструктуры мы повторили с образцами на стеклянных подложках, рентгенограммы которых приведены на рисунке 4.8.

В таблице 4.5. приведены межплоскостные расстояния исследуемых композитов вместе с данными для металлических  $\alpha\text{-Fe}$  [109],  $\alpha\text{-Co}$  [110] и диэлектрических фаз  $\text{MgF}_2$  [111],  $\text{CoF}_2$  [112] и  $\text{FeF}_2$  [106][113]. Значения межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$  самых интенсивных линий экспериментальных дифрактограмм композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  и фаз сравнения из международной базы данных The International Centre for Diffraction Data, PDF release 2012 отмечены в Таблице 4.5. **жирным шрифтом.**

Сравнение полученных данных со значениями из базы данных PDF 2012 показывает, что при малом содержании металлической составляющей ( $x < 25$  at. %) сплав CoFeZr находится в рентгеноаморфном состоянии в виде металлических кластеров, распределенных в нанокристаллической матрице MgF<sub>2</sub>, представленной на дифрактограммах (рисунок 4.7. и 4.8.) двумя рефлексами (110) и (220).

Результаты, представленные в таблице 4.5., показывают, что значения межплоскостных расстояний самой интенсивной линии  $d_{110}$  диэлектрической компоненты увеличиваются от 3,327 Å до 3,344 Å с увеличением значения  $x$ , т.е. с ростом содержания металлической компоненты, что может быть связано с возрастанием микронапряжений в композите. Кроме того, следует обратить внимание на то, что все эти величины ближе к значениям самой интенсивной линии  $d_{110}$  фазы дифторида кобальта CoF<sub>2</sub> (3,332 Å) и фторида железа FeF<sub>2</sub> (3,327 Å), чем к соответствующим значениям исходной диэлектрической фазы MgF<sub>2</sub> (3,268 Å). Именно это обстоятельство требует от нас проведения дополнительных исследований межатомного взаимодействия и химической связи между всеми элементами нанокompозита другими независимыми методами РФЭС и ИК-спектроскопии.

Тем не менее, средний размер нанокристаллов диэлектрической компоненты в соответствии с формулой Дебая-Шеррера (1) составляет около  $L \sim 15$  нм.

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1.),$$

где  $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$ ,  $B$  – полуширина дифракционной линии образца;  $b$  – полуширина дифракционной линии эталона, которым служил MgF<sub>2</sub>, который использовался при изготовлении композитов  $k$  — коэффициент, равный 0.9;  $\lambda$  — длина волны CoK $\alpha$  (1,789 Å).

Однако с увеличением содержания металлической компоненты до ~35 at.% металлические кластеры CoFeZr ранее аморфной фазы начинают объединяться в нанокристаллы сначала на основе гексагональной



плотнупакованной структуры  $\alpha$ -Co (при  $x=35-45$  ат. %). При этом самая интенсивная линия нанокристаллической фазы CoFeZr имеет индексы (100) в отличие от поликристаллического  $\alpha$ -Co с главной линией (101). Затем с ростом содержания в композите сплава до  $x \sim 47-51$  ат.%, т.е. ближе к порогу перколяции, происходит перестройка кристаллической структуры CoFeZr, от гексагональной плотнупакованной к объемноцентрированной кубической решетке  $\alpha$ -Fe с одной самой интенсивной линией (110), как в сплавах CoFe (см. Таблицу 4.5., рисунки 4.7. и 4.8.). Расчет среднего размера  $L$  нанокристаллов сплава CoFeZr по формуле (1) дает значения около 10-15 нм.

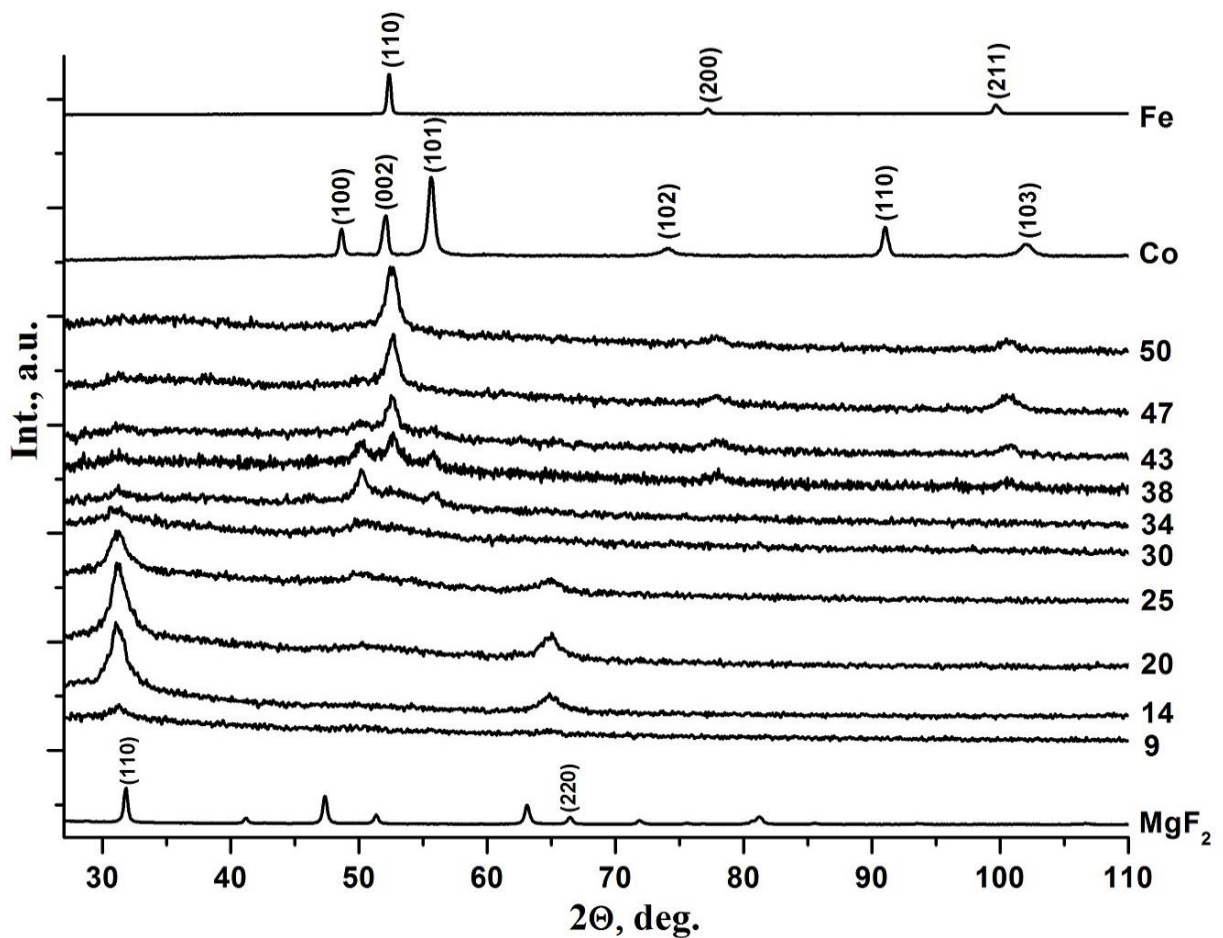


Рисунок 4.8. Дифрактограммы от образцов нанокompозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{45})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  разного состава на стеклянных подложках. Справа приведены значения  $x$ , соответствующие содержанию металлической составляющей в атомных процентах.

Таблица 4.5. Значения межплоскостных расстояний образцов нанокompозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ , полученных на стеклянных подложках, в сравнении с данными из БД PDF2012 для  $\alpha$ -Co,  $\alpha$ -Fe,  $\text{CoF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  и  $\text{FeF}_2$

Образец	$d, \text{Å}$						
$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_9(\text{MgF}_2)_{91}$	<b>3,327</b>						
$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{14}(\text{MgF}_2)_{86}$	<b>3,334</b>				1,669		
$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{20}(\text{MgF}_2)_{80}$	<b>3,339</b>				1,664		
$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{25}(\text{MgF}_2)_{75}$	<b>3,344</b>	2,136			1,666		
$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{30}(\text{MgF}_2)_{70}$	3,339	<b>2,130</b>					
$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{34}(\text{MgF}_2)_{66}$		<b>2,110</b>		1,910			
$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{38}(\text{MgF}_2)_{62}$		2,102	<b>2,017</b>	1,911		1,422	1,164
$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{43}(\text{MgF}_2)_{57}$		2,114	<b>2,024</b>	1,910		1,425	1,161
$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{47}(\text{MgF}_2)_{53}$			<b>2,017</b>			1,425	1,160
$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{50}(\text{MgF}_2)_{50}$			<b>2,026</b>			1,424	1,164
$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})$			<b>2,055</b>				
$\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ Pm3m [114]			<b>2,020</b> (110)			1,428 (200)	1,166 (211)
$\alpha$ -Fe Im3m [109]			<b>2,027</b> (110)			1,433 (200)	1,170 (211)
$\alpha$ -Co P $6_3/mmc$ [110]		2,177 (100)	2,053 (002)	<b>1,923</b> (101)			1,257 (110)
$\text{CoF}_2$ P4 <sub>2</sub> /mm [110]	<b>3,332</b> (110)				1,665 (220)		
$\text{MgF}_2$ P4 <sub>2</sub> /mm [111]	<b>3,268</b> (110)				1,634 (220)		
$\text{FeF}_2$ P4 <sub>2</sub> /mm [106]	<b>3,327</b> (110)				1,663 (220)		

Таким образом, рентгенодифракционные исследования показывают, что относительное содержание металлического сплава в бескислородном нанокompозите самым существенным образом влияет на его атомное строение и субструктуру. В результате самоорганизации в неравновесных условиях ионно-плазменного распыления при определенных концентрационных порогах начинают формироваться те или иные нанокристаллические фазы и происходят фазовые переходы. Первым порогом образования в композите  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  нанокристаллической фазы сплава CoFeZr на основе

гексагональной решетки  $\alpha$ -Co является его относительное содержание около ~ 35 ат. %. Второй фазовый переход от гексагональной плотноупакованной к кубической ОЦК структуре нанокристаллов CoFeZr в аморфной диэлектрической матрице MgF<sub>2</sub> происходит с увеличением относительного содержания сплава в интервале  $x = 44 - 47$  ат. %, близком к порогу перколяции  $x \sim 40$ .

Диэлектрическая матрица MgF<sub>2</sub> также претерпевает антибатное превращение из нанокристаллического в аморфное состояние в той же области значений  $x \sim 30 - 35$  ат. % по мере увеличения содержания сплава и образования нанокристаллов CoFeZr.

#### 4.3. РФЭС-исследования нанокмполитов системы $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(MgF_2)_{100-x}$

В системе  $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(MgF_2)_{100-x}$  методом РФЭС исследованы четыре пленочных образца разного состава со значениями  $x = 9, 19, 30, 48$  ат. %, нанесенные на ситалловые подложки.

Поскольку при ионном травлении образцов по мере удаления от поверхности изменялись только РФЭС - спектры остовных уровней Co2p, Fe2p, Zr3d, Mg1s и O1s, то именно они и приведены для всех исследованных образцов на рисунках 4.9. – 4.13. Каждый спектр получался на разных глубинах в 8-10 точках. На рисунках приведены РФЭС спектры для начальной точки съемки со временем травления 30 сек, средних точек (время травления 2-10 мин) и конечных точек ионного травления. Конечная точка определялась таким образом, чтобы в последовательной серии РФЭС - спектров практически не изменял свою форму.

На рисунке 4.9. в качестве примера приведены РФЭС - спектры спин-дублета Co2p<sub>3/2,1/2</sub> с энергетическим расстоянием 15 эВ между компонентами Co2p<sub>3/2</sub> и Co2p<sub>1/2</sub> для двух образцов разного состава с минимальным и максимальным значениями  $x = 9$  ат. % и  $x = 48$  ат. %. Интерпретация результатов химического состояния атомов Co в разных слоях

нанокомпозитов по мере стравливания поверхностных слоев проводится по изменению тонкой структуры наиболее интенсивного спектра  $Co2p_{3/2}$ .

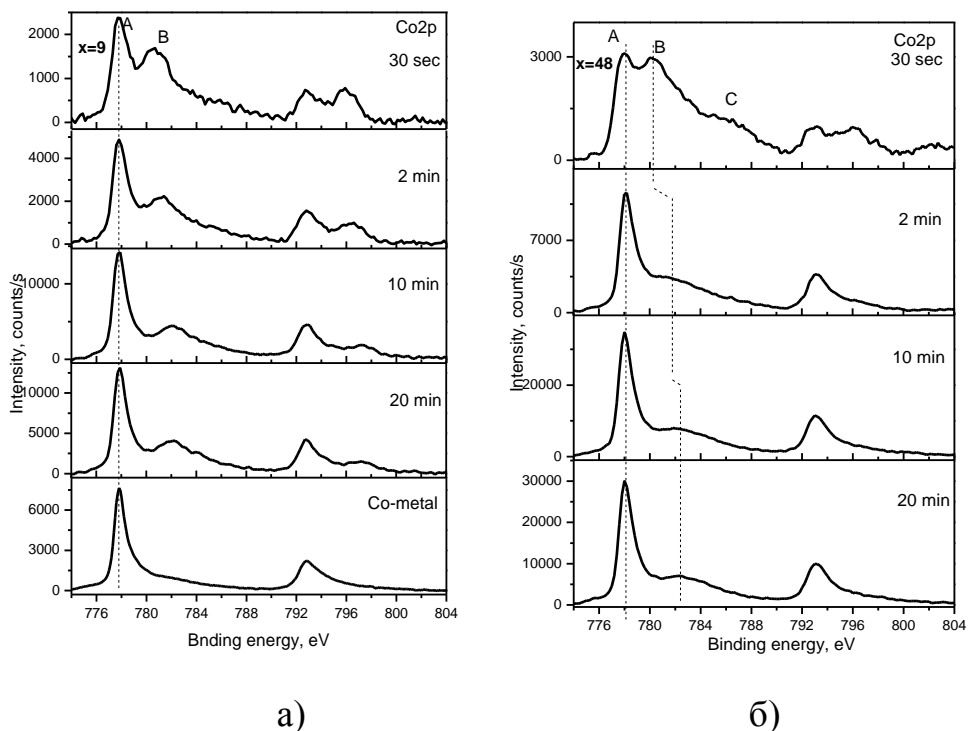


Рисунок 4.9. РФЭС спектры спин-дублета  $Co2p_{3/2,1/2}$  образцов (а) и  $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{48}(MgF_2)_{52}$  (б) на ситалловых подложках

Как видно из рисунка 4.9., все  $Co2p$  спектры, полученные после 30 сек травления имеют три максимума. А, В, С. Сравнение энергий связи трех максимумов с данными НИСТ США [60] показывает, что максимум А ( $E_B = 777.8$  эВ) можно отнести к  $Co 2p_{3/2}$  спектру металла в сплаве  $CoFeZr$ , а максимум В ( $E_B = 781.0-782.5$  эВ) можно отнести к  $Co 2p_{3/2}$  спектру двухвалентного кобальта в окисле  $CoO$ . Особенность С мы относим к сателлиту переноса заряда, типичного для окисла кобальта. По мере стравливания слоёв композита особенность В сдвигается в область больших энергий вплоть до 812.3 эВ. В этой области около 784 эВ имеется вклад от Fe LMM оже-линии, который после 20 мин травления и проявляется в виде особенности В. Таким образом, в верхних слоях пленок особенность В относится к окислу кобальта, а в более глубоких слоях она уже принадлежит максимуму Fe LMM оже-линии. На рисунке 4.10. приведены в качестве

примера РФЭС - спектры спин-дублета Fe  $2p_{3/2,1/2}$  с энергетическим расстоянием 13.5 эВ между компонентами Fe  $2p_{3/2}$  и Fe  $2p_{1/2}$  для тех же двух образцов крайних составов из исследованного интервала со значениями  $x = 9$  ат. % и  $x=48$  ат. %.

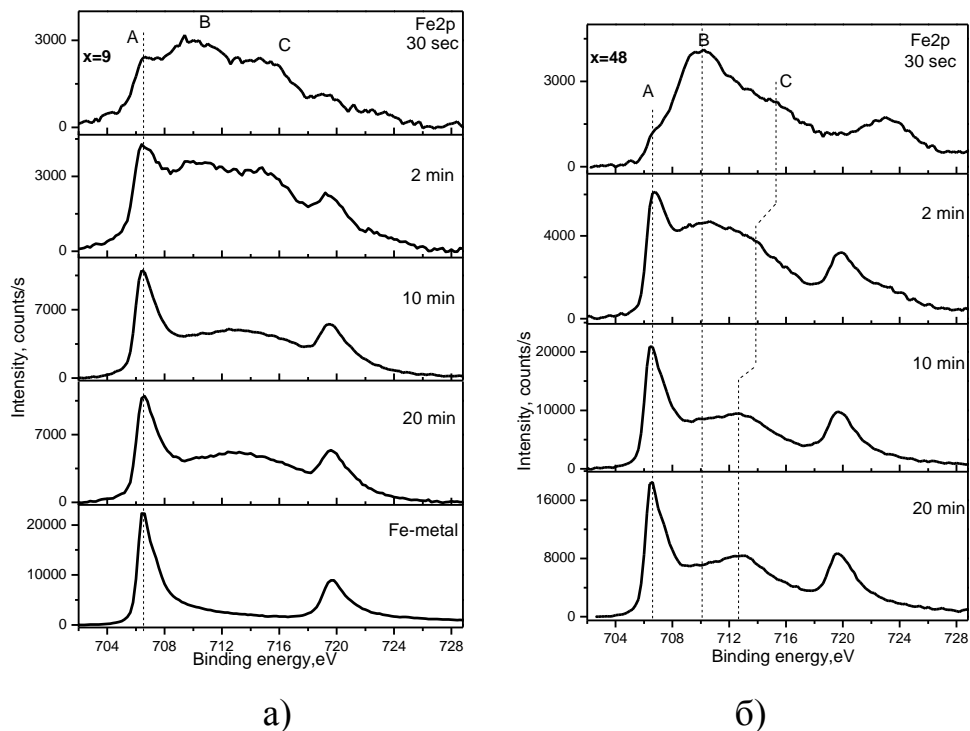


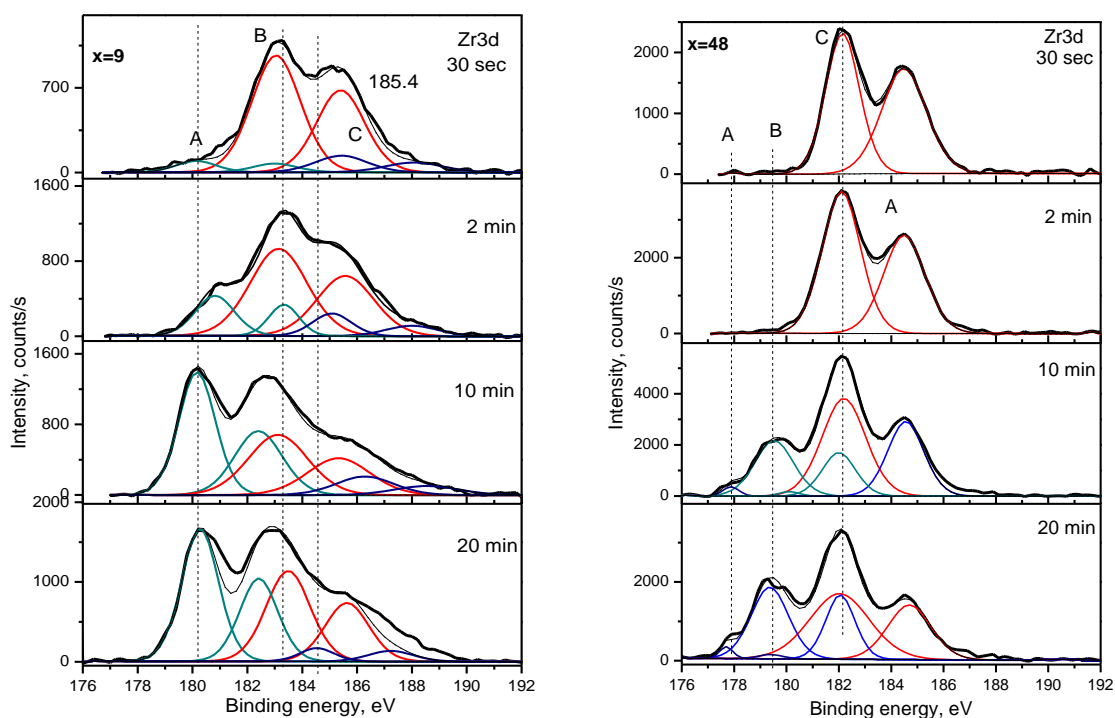
Рисунок 4.10. РФЭС спектры спин-дублета Fe $2p_{3/2,1/2}$  образцов (а) и  $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{48}(MgF_2)_{52}$  (б) на ситалловых подложках

Все Fe $2p_{3/2,1/2}$  спектры, полученные после 30 сек травления, также имеют три особенности тонкой структуры А, В, С (Рис.37). Сравнение с базой данных [60] показывает, что максимум А (~706.6эВ) можно отнести к Fe $2p_{3/2}$  спектру металла в сплаве CoFeZr, а максимум В (~710.3эВ) относится к Fe $2p_{3/2}$  спектру двухвалентного железа в окисле FeO. Особенность С (~715.0 эВ) мы относим к сателлиту переноса заряда, типичного для окисла двухвалентного железа FeO. По мере стравливания слоёв композита особенность В оксида железа постепенно исчезает, а особенность С сдвигается в область меньших энергий вплоть до 712.6 эВ. В этой области около 713.0 эВ имеется вклад от Co LMM оже-линии, который после 20 мин травления проявляется в виде особенности С. Таким образом, в верхних слоях пленок особенность В относится к окислу

железа FeO, особенность С – к сателлиту переноса заряда, а в более глубоких слоях особенность С уже принадлежит максимуму Co LMM оже-линии. Следует отметить также, что относительная интенсивность не окисленной компоненты железа больше в образцах с меньшим содержанием металлической компоненты в композитах, содержащих кластеры аморфной металлической компоненты ( $x = 9$  ат. % и  $x = 19$  ат. %), чем в образцах с нанокристаллами CoFeZr ( $x = 48$  ат. % и  $x = 50$  ат. %).

На рисунке 4.11. приведены РФЭС-спектры спин-дублета  $Zr3d_{5/2,3/2}$ , полученные от тех же двух образцов крайних составов. Как показывают результаты разложения (рисунок 4.11.),  $Zr3d_{5/2,3/2}$  спектр состоит из двух спин-дублетов  $3d_{5/2}$  и  $3d_{3/2}$  с энергетическим расстоянием между компонентами  $\Delta E \sim 2.4$  эВ. Один из спин-дублетов с максимумами А и В и меньшими энергиями связи А ( $\sim 180.1$  эВ) и В ( $\sim 182.5$  эВ) мы относим к металлическому цирконию в кластерах и нанокристаллах CoFeZr. Тогда как второй спин-дублет с максимумами С ( $\sim 183.4$  эВ) и D ( $\sim 185.8$  эВ) и большими энергиями связи относится к оксиду циркония  $ZrO_2$ .

Эволюция формы спектров  $Zr 3d_{5/2,3/2}$  с глубиной ионного травления образцов показывает, что практически весь цирконий в поверхностных слоях находится в окисленном состоянии  $ZrO_2$ . Металлический цирконий кластеров и нанокристаллов CoFeZr появляется в образцах разного после нескольких минут травления от 2-х минут при минимальном содержании металлических кластеров ( $x=9$  ат. %) до 10-ти минут при максимальном содержании металлических нанокристаллов ( $x=48$  ат. %) (см. рисунок 4.11.).

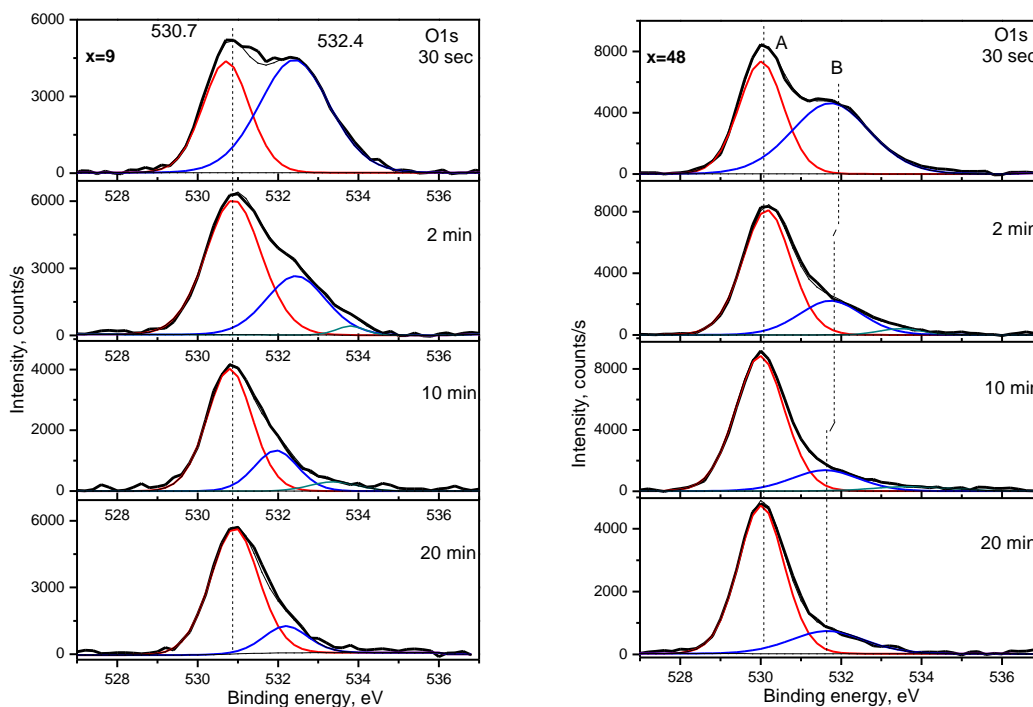


a)

б)

Рисунок 4.11. РФЭС спектры спин-дублета Zr 3d<sub>5/2,3/2</sub> образцов (a) и (Co<sub>45</sub>Fe<sub>45</sub>Zr<sub>10</sub>)<sub>48</sub>(MgF<sub>2</sub>)<sub>52</sub> (б)

Что касается O1s спектров кислорода, представленных на рисунке 4.12., то сравнение с базовыми данными [60] позволяет заключить, что основная компонента всех O1s спектров с наименьшей энергией связи 529.8-530.1 эВ относится к кислороду, принадлежащему оксидам d-металлов FeO и CoO и ZrO<sub>2</sub>. Компонента с наибольшей энергией связи 532.4 -533 эВ принадлежит молекулам воды на поверхности образцов, а иногда появляющаяся компонента с промежуточной энергией связи 530.7-531.7 эВ, относится к OH группам.



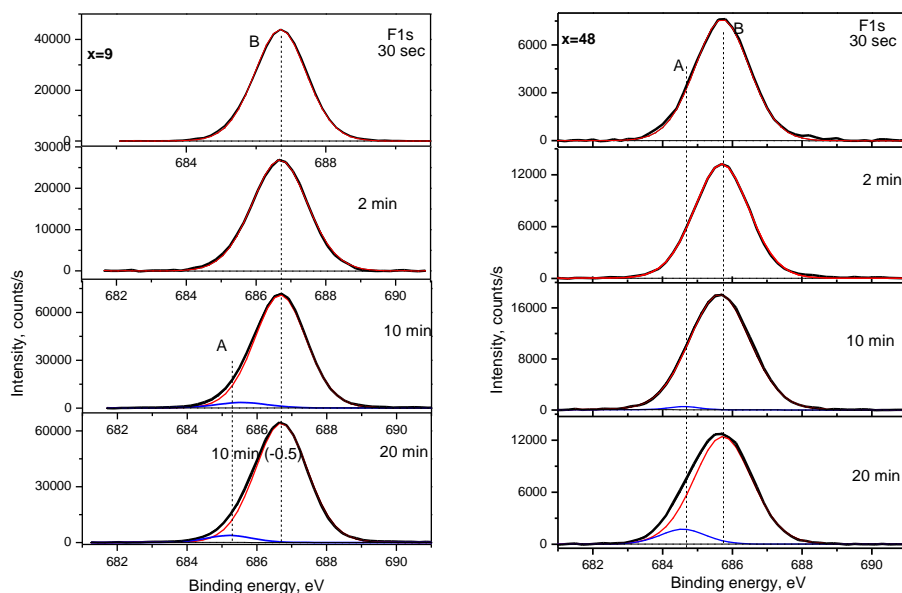
a)

б)

Рисунок 4.12. РФЭС спектры O1s образцов образцов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_9(\text{MgF}_2)_{91}$  (а) и  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{48}(\text{MgF}_2)_{52}$  (б)

В отличие от всех предыдущих, F1s РФЭС-спектры фтора, приведенные на рисунке 4.13., представлены однокомпонентной практически симметричной кривой, являющейся суммой двух функций: гауссовой (70%) и дисперсионной (30%), с энергией связи  $\sim 686.0$  эВ, соответствующей дифториду магния  $\text{MgF}_2$ . Кроме этой компоненты, после глубокого травления в течение 10-20-ти минут на спектрах проявляется очень слабая компонента с энергией связи около 685.0 эВ, которая может относиться к пограничным связям фтора с атомами d-металлов Co, Fe и Zr.



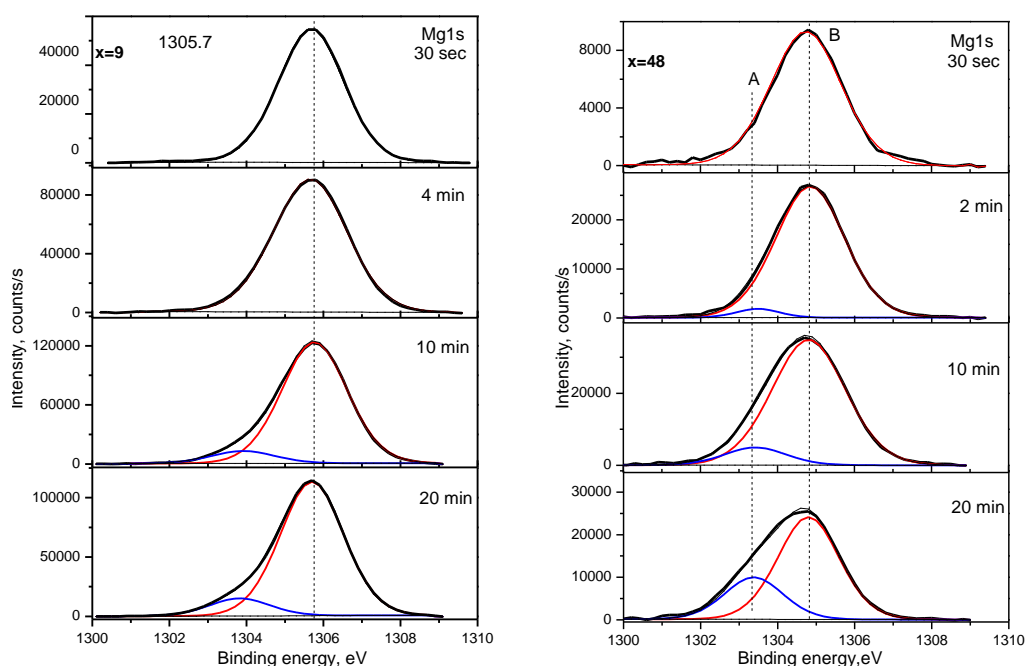


а)

б)

Рисунок 4.13. РФЭС спектры F1s образцов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_9(\text{MgF}_2)_{91}$  (а) и (б)

Согласно [60], энергия связи XPS Mg1s для металлического магния и его сплавов находится в диапазоне 1302.6-1303.6 эВ, для оксида MgO равна 1304.0, а для MgF<sub>2</sub> находится в диапазоне 1304.8-1305.0 эВ. Как видно из рисунка 4.14., Mg1s линия имеет одну главную компоненту В с большей энергией связи 1304.8-1305.7 эВ, и вторую очень слабую компоненту А с меньшей энергией связи 1303.4-1303.7 эВ. Поэтому компоненту В мы относим к магнию в составе соединения MgF<sub>2</sub>, а компоненту А с меньшей энергией связи относим к атомам магния, включенным в состав кластеров или нанокристаллов сплава CoFeZr в виде примесных атомов.



а)

б)

Рисунок 4.14. РФЭС спектры Mg1s образцов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_9(\text{MgF}_2)_{91}$  (а) и (б)

#### 4.4. ИК-спектры нанокмполитов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$

На рисунке 4.15. и рисунке 4.16. представлены ИК-спектры композитов и  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на подложках из стекла и ситалла. Мы будем рассматривать только образцы, в которых процентное содержание диэлектрической составляющей приближается к 80-100 ат. % , т.к. при меньшем содержании данной компоненты происходит отражение ИК-излучения от металлической составляющей композита. На рисунке 4.15. представлены ИК-спектры нанокмполитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  разного состава на подложках из ситалла. На основном рисунке представлены исходные данные, полученные спектрометром. Так как глубина анализа (~100 мкм) была больше толщины композитов (~3мкм), то подложка вносила значительный вклад на ИК-спектр. В связи с этим была произведена нормировка и вычет спектров. На каждом рисунке на вставке приведены дифференциальные (разностные) спектры данных композитов относительно подложки. В случае  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на ситалловой подложке моды

связи Mg-F ( $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ ) формируются до 21 ат. % металлической компоненты (представлено на вставке). Далее мода исчезает, а исходные ИК-спектры начинают трансформироваться. Это объясняется увеличением металлической составляющей, которое ведет к отражению ИК-излучения от образца и, соответственно, искажению мод.

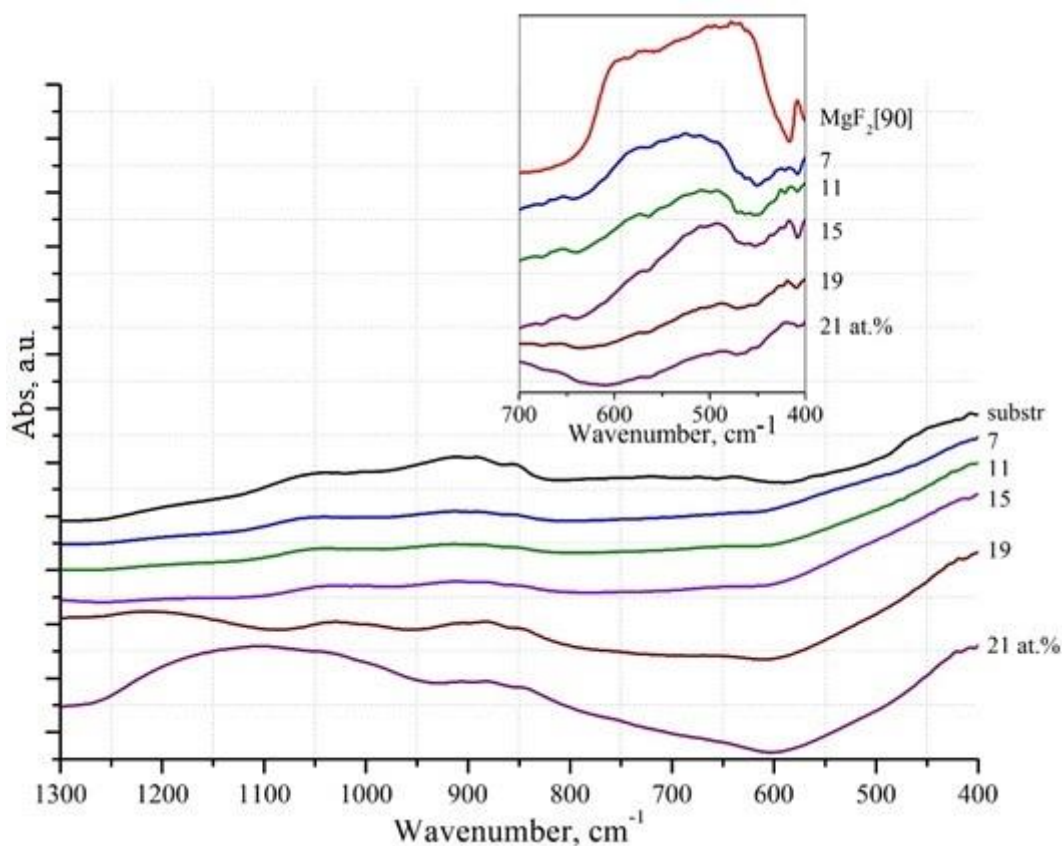


Рисунок 4.15. ИК-спектры образцов нанокompозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  разного состава на подложках из ситалла.

Аналогичная картина наблюдается на ИК-спектрах образцов нанокompозитов на стеклянной подложке (рисунок 4.16.). Моды подложек отличаются, но имеют схожий характер. При нормировке и вычете спектров наблюдается формирование моды  $\text{MgF}_2$  ( $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ ). Когда процентное содержание металлической составляющей становится более 20 ат. % , мода исчезает.

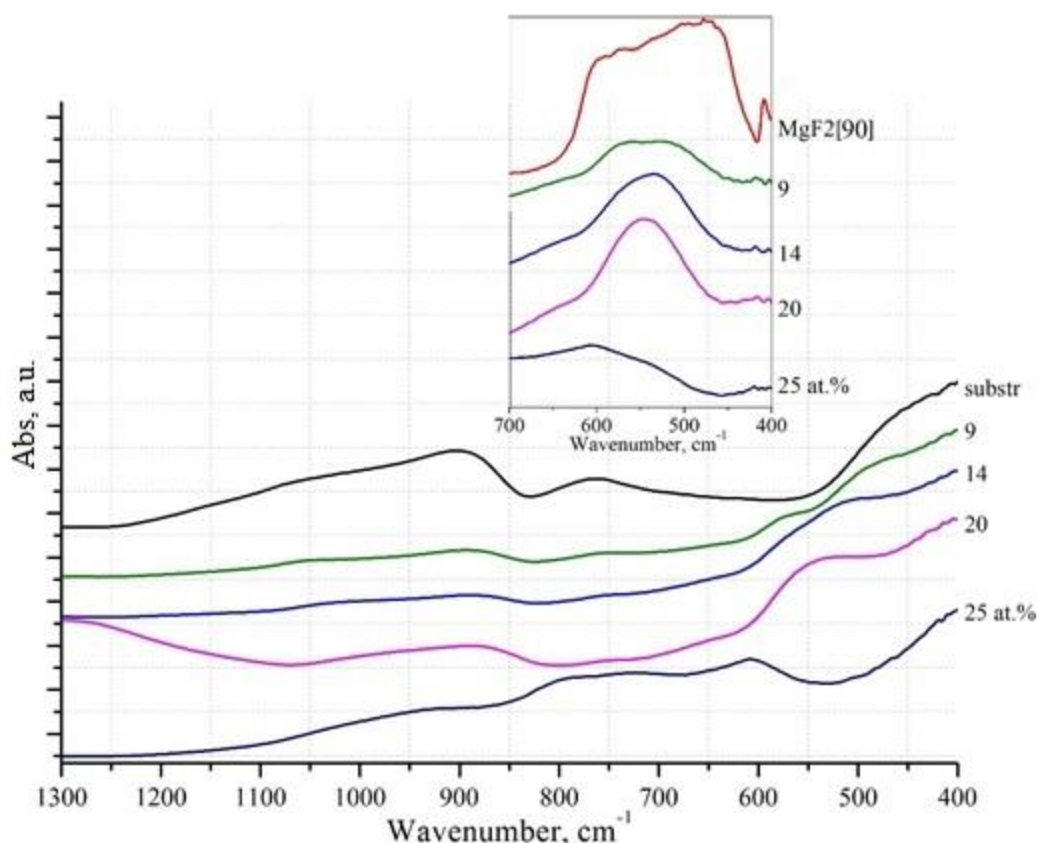


Рисунок 4.16. ИК-спектры образцов нанокompозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  разного состава на подложках из стекла.

Полученные данные ИК-спектроскопии подтверждают результаты РФЭС-исследований образцов с малым содержанием металлической составляющей на наличие связей Mg-F.

#### 4.5. Определение химических связей атомов железа в нанокompозите $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{51}(\text{MgF}_2)_{49}$ методом ядерного гамма-резонанса или спектроскопии Мессбауэра.

В спектре Мессбауэра образца  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{51}(\text{MgF}_2)_{49}$  с максимальным содержанием магнитного сплава в композите  $x=51$  ат. % (рисунок 4.18.) выделяется интенсивный магнитный секстет (сверхтонкое магнитное расщепление) с параметрам ( $I_s = -0.08$  мм/с,  $Q = 0$  мм/с  $G = 0.70$  мм/с,  $H = 339$  кЭ) близкими к  $\alpha$ -Fe (рисунок 4.17.), который мы относим к железу в составе нанокристаллов сплава CoFeZr с ОЦК структурой  $\alpha$ -Fe.

Суммарное количество накопления статистики спектра Мессбауэра от образца с  $x=51$  ат. % .составляло более 500 часов.

Однако наряду с магнитным секстетом, в спектре присутствует парамагнитный квадрупольный дублет, относящийся к фториду железа  $\text{FeF}_2$  с параметрами ( $I_s = -0.85$  мм/с,  $Q = 1.92$  мм/с). Соотношение площадей этих двух фаз в образце (магнитный сплав и парамагнитная фаза) составляет 82:18 при суммарной площади 100  $(\text{CoFeZr})_{51}(\text{MgF}_2)_{49}$  (таблица 4.6.).

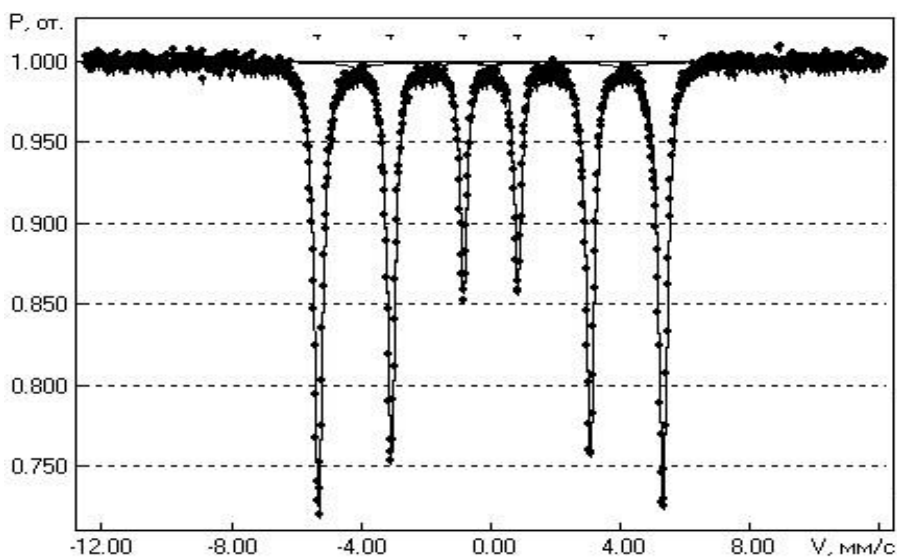


Рисунок 4.17. Калибровочный Мессбауэровский спектр  $\alpha\text{-Fe}$

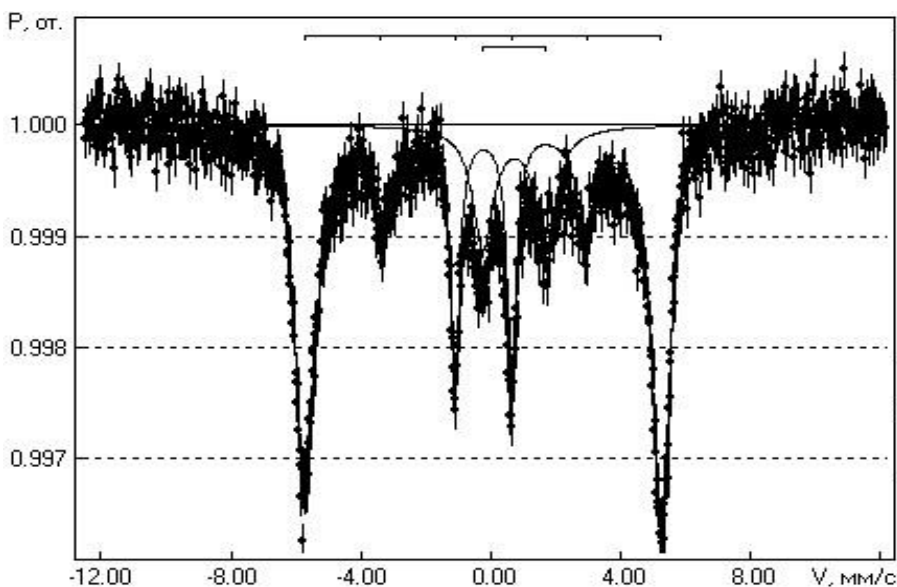


Рисунок 4.18. Мессбауэровский спектр нанокompозита  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{51}(\text{MgF}_2)_{49}$  на ситалловой подложке

Таблица 4.6. Мессбауэровские параметры фаз в составе образца  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{51}(\text{MgF}_2)_{49}$ .

Образец	КомпONENTА	$I_s$ , мм/с	$Q$ , мм/с	$H$ , кЭ	$G$ , мм/с	$A$ , %	Интерпретация
Нанокompозит $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{51}(\text{MgF}_2)_{49}$ на ситалловой подложке	S	-0.08	0	339	0.70	82	$\alpha$ -Fe
	D	0.85	1.92		0.77	18	$\text{FeF}_2$

*Примечание:* S – магнитный секстет, D – парамагнитный дублет;  $I_s$  – изомерный сдвиг;  $Q$  – квадрупольное расщепление;  $H$  – эффективное магнитное поле на Fe;  $G$  – ширина линии;  $A$  – площадь компоненты под спектром.

Таким образом, появление дополнительного дублета от парамагнитного соединения  $\text{FeF}_2$  в спектре Мессбауэра образца  $(\text{CoFeZr})_{51}(\text{MgF}_2)_{49}$  устранило неопределенность данных РФЭС в отношении того, какой из трех металлов сплава в нанокристаллах образует связи с атомами фтора на межфазных границах металл-диэлектрик, в пользу атомов железа с образованием парамагнитного фторида железа  $\text{FeF}_2$ .

#### 4.6. Определение концентрационной зависимости электрического сопротивления нанокompозитов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$

На рисунке 4.19. и в таблице 4.7. представлена концентрационная зависимость электрического сопротивления образцов системы  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ . Концентрационная зависимость удельного сопротивления исследуемых нанокompозитов имеет общую закономерность с композитными системами, в которых имеет место изменение механизма электропереноса при изменении относительного содержания металлической и диэлектрической компонент [1,16,39,53,91,92].

В интервале от 9 до 25 ат. % металлической компоненты сопротивление нанокompозита достигает  $10^9$  Ом, что входит в интервал показателей диэлектриков. С увеличением содержания сплава от 35 до 50 ат. %

сопротивление нанокompозитов резко падает до величин в несколько десятков и единиц Ома, характерных для сопротивлений металлов.

В отличие от системы  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ , на графике концентрационной зависимости наблюдаются две прямые с разными углами наклона (рисунок 4.19.). Диапазон пересечения данных прямых (25-30 ат. %) соответствует порогу перколяции (протекания).

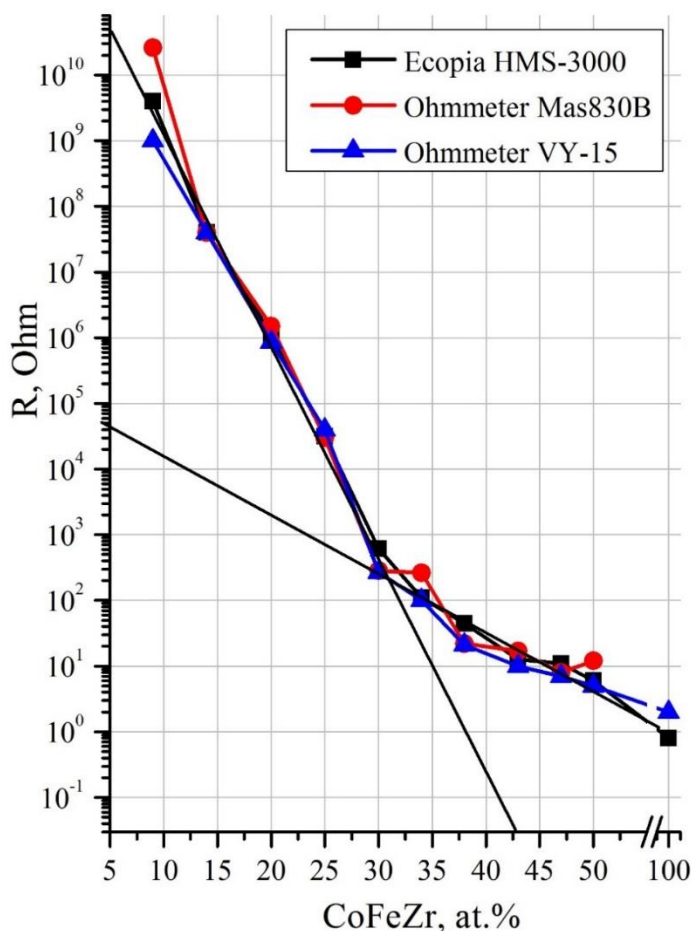


Рисунок 4.19. Концентрационная зависимость электрического сопротивления образцов системы  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на подложках из стекла

Две прямые на концентрационной зависимости указывают на механизмы протекания до и после порога перколяции по высокоомному и низкоомному пути. Полученные экспериментальные данные хорошо коррелируют с данными по подобным системам с диэлектрической составляющей из фторида бария, фторида и оксида алюминия [93–95].

Для набора статистики замер зависимости электрического сопротивления от концентрации металлической составляющей проводился на трех различных приборах (система ECOPIA HMS-3000, омметр VY-15 и омметр Mas830B). Характеристики установки ECOPIA HMS-3000 позволяют более точно определять сопротивление у низкоомных композитов. В остальных случаях отклонение в измерениях электрического сопротивления было несущественно в зависимости от измерительного прибора.

Таблица 4.7. Концентрационная зависимость электрического сопротивления образцов системы  $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(MgF_2)_{100-x}$  по данным системы ECOPIA HMS-3000

CoFeZr, ат.%	9	14	20	25	30	34	38	43	47	50
R, Ом	$4 \cdot 10^9$	$4 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^2$	110	45	12	11	6

#### 4.7. Исследования вольт-амперных характеристик нанокompозитов системы $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(MgF_2)_{100-x}$

В доперколяционной области ( $x < 30$  ат. %) поведение вольт-амперных характеристик (ВАХ) линейно и соответствует поведению резистора (рисунки 4.20. – 4.23.). Как и предыдущей системе нанокompозитов с кобальтом, в доперколяционной области композитов со сплавом наблюдаются линейные ВАХ. Полученные данные полностью согласуются с представленными выше характеристиками зависимости сопротивления от концентрации компонент нанокompозитов. Такая картина соответствует механизму протекания для диэлектрической системы. То есть, до порога перколяции протекание тока осуществляется по высокоомному пути нанокompозита.



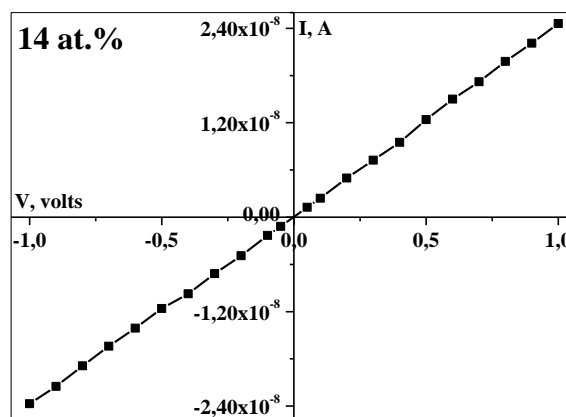
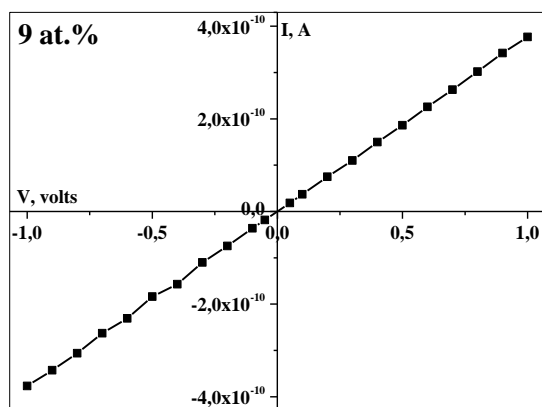


Рисунок 4.20. ВАХ  $(\text{CoFeZr})_9(\text{MgF}_2)_{91}$  Рисунок 4.21. ВАХ  $(\text{CoFeZr})_{14}(\text{MgF}_2)_{86}$

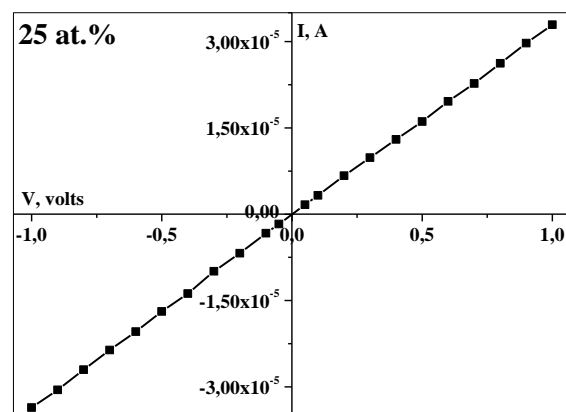
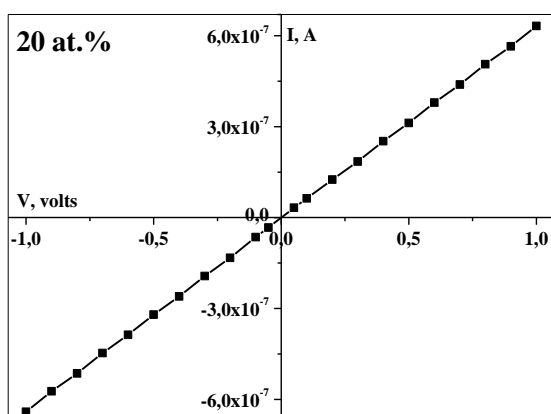


Рисунок 4.22. ВАХ  $(\text{CoFeZr})_{20}(\text{MgF}_2)_{80}$  Рисунок 4.23. ВАХ  $(\text{CoFeZr})_{25}(\text{MgF}_2)_{75}$

В послеперколяционной области ( $x \geq 30$  at. %) поведение ВАХ нелинейно и подобно поведению диэлектрика с моноэнергетическими ловушками (рисунок 4.24. – 4.29.).

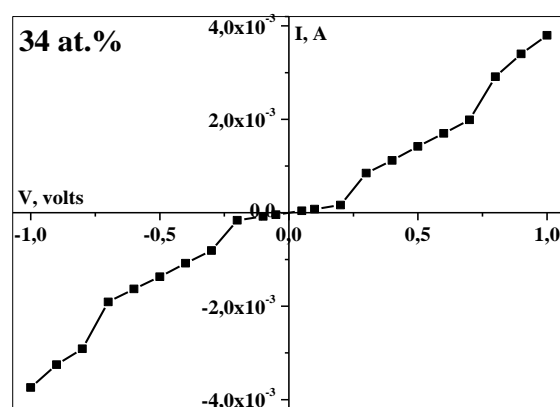
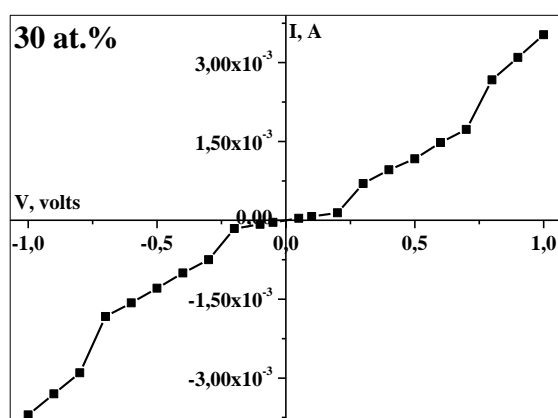


Рисунок 4.24. ВАХ  $(\text{CoFeZr})_{30}(\text{MgF}_2)_{70}$  Рисунок 4.25. ВАХ  $(\text{CoFeZr})_{34}(\text{MgF}_2)_{66}$

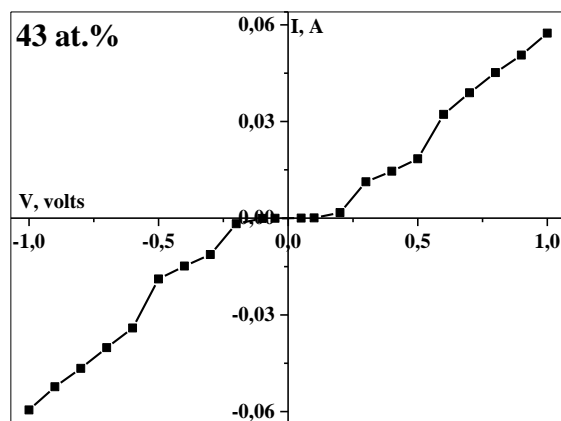
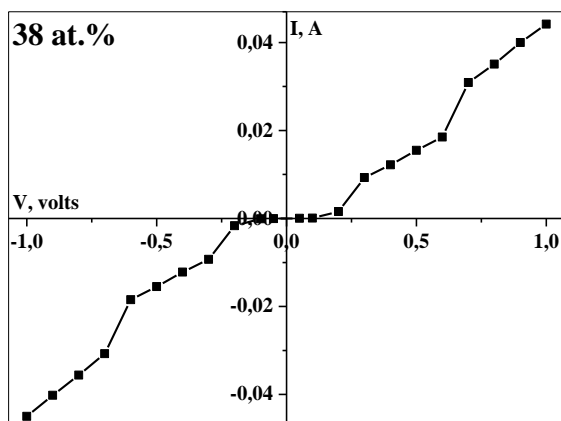


Рисунок 4.26. ВАХ  $(\text{CoFeZr})_{38}(\text{MgF}_2)_{62}$  Рисунок 4.27. ВАХ  $(\text{CoFeZr})_{43}(\text{MgF}_2)_{57}$

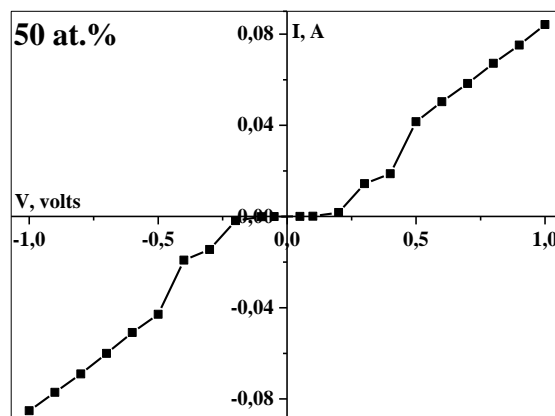
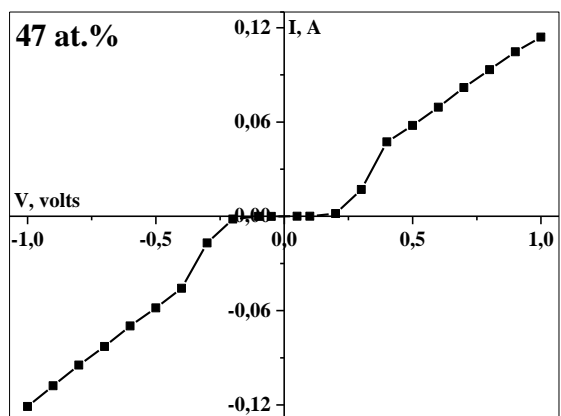


Рисунок 4.28. ВАХ  $(\text{CoFeZr})_{47}(\text{MgF}_2)_{53}$  Рисунок 4.29. ВАХ  $(\text{CoFeZr})_{50}(\text{MgF}_2)_{50}$

Таким образом, если до порога перколяции высокоомная фаза не давала образовываться путям протекания тока по низкоомной фазе, то после порога перколяции ( $x \geq 30$  at. %) появились пути, по которым заряду проходить энергетически выгодно, что и наблюдается на представленных вольт-амперных характеристиках низкоомной фазы.

#### 4.8. Емкостной/индуктивный характер сопротивления нанокompозитов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ по данным импедансометрии

Данные по импедансометрии для нанокompозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  показывают схожий характер поведения с предыдущей системой нанокompозитов (глава 3). Наблюдаются две типичные

картины годографов импеданса у нанокompозитов исследуемой системы до и после порога перколяции.

При  $x < 20$  ат. % общее сопротивление композитов составляет десятки мегаом, что приводит к сильной погрешности установки. Анализ и обработка таких данных могут быть не корректными (рисунок 4.30а).

На рисунке 4.30(б) представлен спектр импеданса для нанокompозита  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{25}(\text{MgF}_2)_{75}$ . Главная полуокружность на диаграмме отвечает параллельному соединению сопротивления и емкости для объёмной составляющей гранул, а намечающаяся вторая – может относиться к пограничным явлениям.

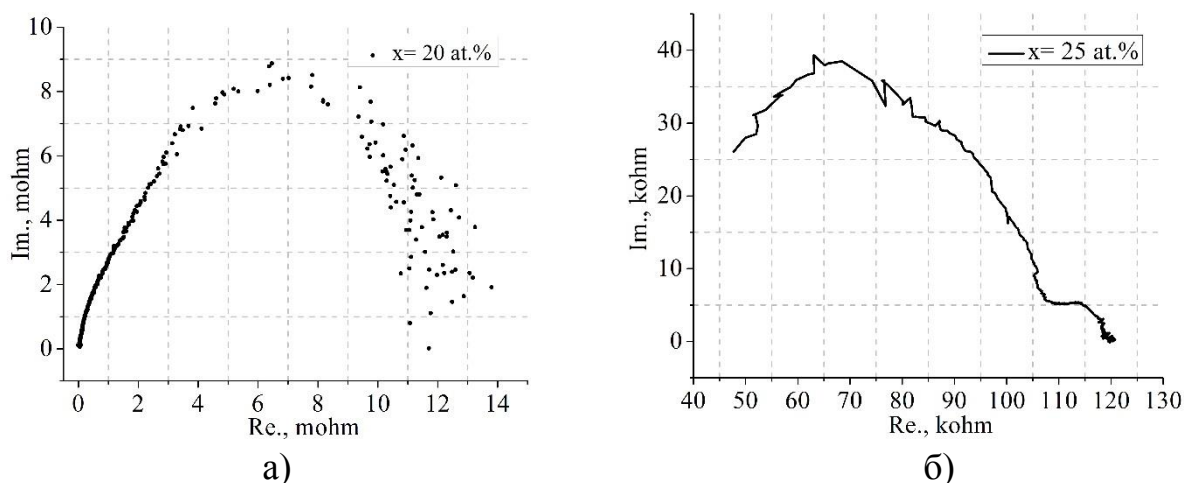


Рисунок 4.30 Импедансная диаграмма (годограф) для нанокompозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  а)  $x=20$  ат. %; б)  $x=25$  ат. %

Далее на рисунке 4.31 (а,б) представлены годографы нанокompозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  ( $x = 30; 34$  ат.%) также до порога перколяции. На каждом годографе наблюдается полуокружность, которая соответствует типичному характеру поведения  $RC$ -цепи металлических кластеров в диэлектрической матрице.

Как следует из Таблицы 4.8, емкость композитов в доперколяционной области не превышает значения единиц пикофарада. Только в области порога перколяции ( $x=30$  ат. %) емкость увеличивается на три порядка до единиц нанофарада. Такое значение емкости обусловлено размером металлических кластеров и толщиной диэлектрических прокладок между ними.

Представленные данные хорошо коррелируют с емкостными свойствами подобной системы  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{100-x}$  из работы [115].

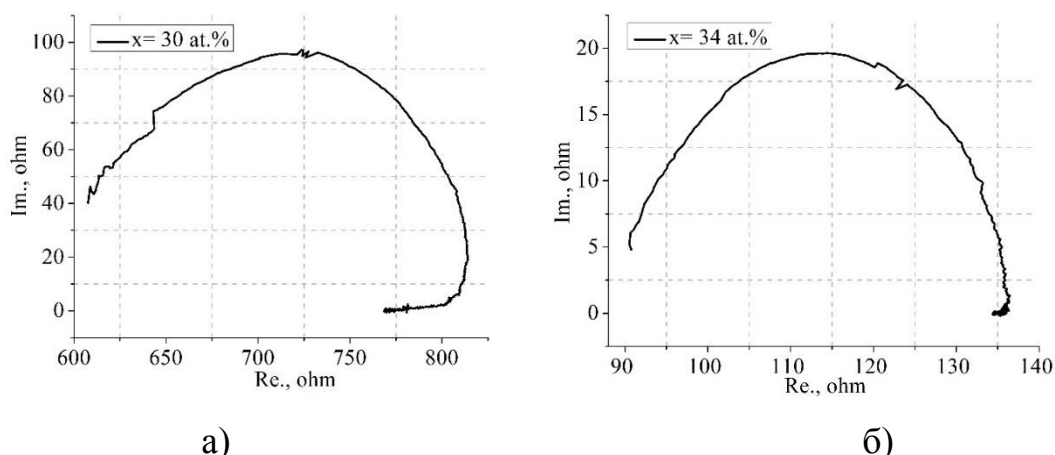


Рисунок 4.31 Импедансная диаграмма (годограф) для нанокомпозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  а)  $x=34$  ат. %; б)  $x=30$  ат. %

После порога перколяции годограф импеданса имеет вид прямой вертикальной линии (рисунок 4.32.). И только при содержании сплава  $x=38$  ат. % наблюдается небольшой наклон линии, связанный с наличием границ между отдельными зернами композита.

Полученные экспериментальные годографы от нанокомпозитов хорошо укладываются в схематическое изображение годографа композита до порога перколяции, приведенное в главе 3 на рисунке 3.33(а) вместе с резистивно-емкостной связью между кластерми и частицами электропроводящей фазы на рисунке 3.33(б).

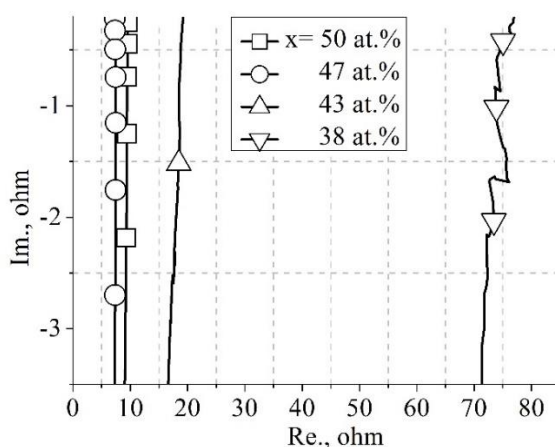


Рисунок 4.32 Импедансная диаграмма (годограф) для нанокомпозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$   $x=38;43;47;50$  ( $x \geq 30$  ат. %)

Значения сопротивления и емкости композита по данным импедансометрии приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8. Концентрационная зависимость полного электрического сопротивления и емкости образцов системы  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$

x, ат. %	20	25	30	34	38	43	47	50
R, Ом	$13 \cdot 10^6$	$12 \cdot 10^4$	830	136	75	16	8	8
C, ф	$6 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$12 \cdot 10^{-9}$	-	-	-	-

Представленные данные по импедансометрии нанокompозитов хорошо коррелируют с их транспортными свойствами, представленными в разделе 4.6. При этом изменение характера годографов импеданса ярко выражает изменение механизма переноса заряда в области порога перколяции ( $x = 34$  ат. %) нанокompозитов  $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ .

#### 4.9. Исследования нанокompозитов системы $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ магнитооптическим методом

Для изучения магнитооптических свойств были получены спектральные, полевые и концентрационные зависимости экваториального эффекта Керра (ЭЭК). Рентгеноструктурные и магнитооптические исследования проводились на одних и тех же образцах на стеклянных подложках [116].

На рисунке 4.33. приведены спектральные и полевые зависимости ЭЭК для образцов на стеклянной подложке в области концентраций магнитной фазы  $x \leq 30$  ат. %. В этой области концентраций поведение спектров ЭЭК подобно поведению спектров нанокompозитов с аморфными гранулами  $(\text{CoFeZr})$  в оксидных матрицах [97–99]. При увеличении концентрации металла величина ЭЭК растет по модулю и достигает максимального значения отрицательного эффекта для образца с  $x_c = 30$  ат. % при энергии приблизительно  $\sim 1,75$  эВ.

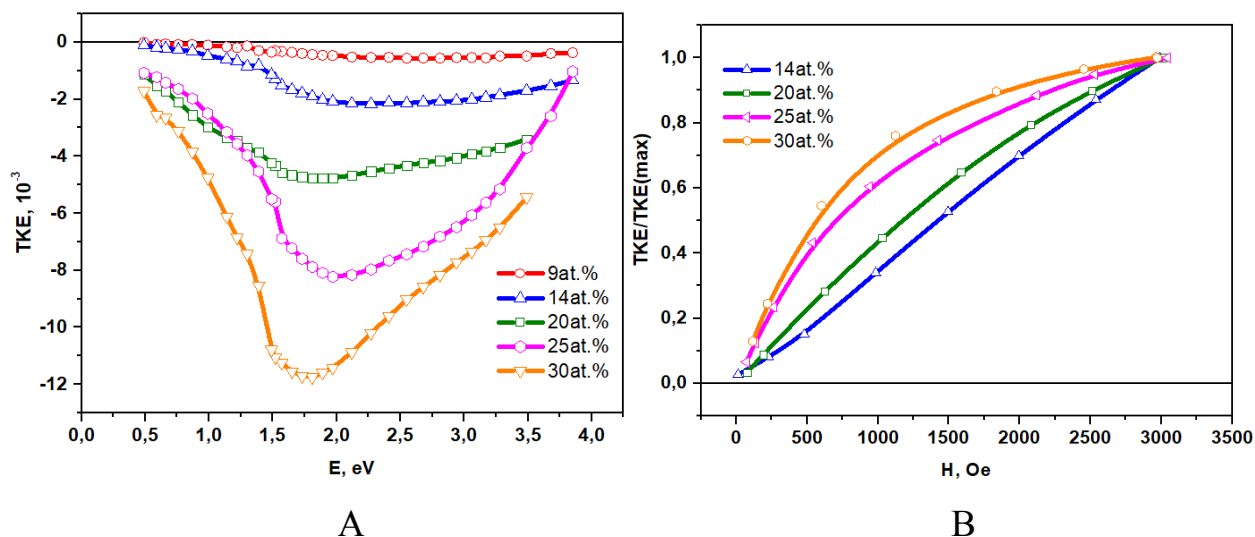


Рисунок 4.33. спектральные (А) и нормированные полевые (В) зависимости ЭЭК для композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  с концентрациями металлической фазы  $x \leq 30$  ат. %

По полевым зависимостям видно, что в этой области концентраций магнитные частицы  $\text{CoFeZr}$  находятся далеко друг от друга и не взаимодействуют между собой.

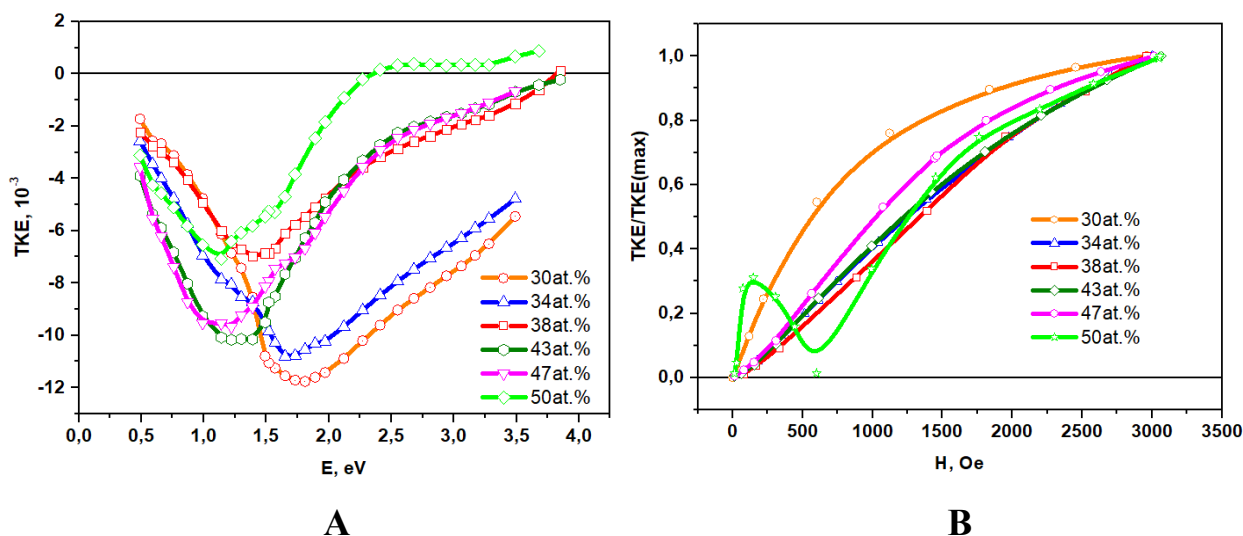


Рисунок 4.34. спектральные (А) и нормированные полевые (В) зависимости ЭЭК для композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  с концентрациями металлической фазы  $x \geq 30$  ат. %

На рисунке 4.34. приведены спектральные и полевые зависимости экваториального эффекта Керра для образцов на стеклянной подложке в области концентраций магнитной фазы  $x \geq 30$  ат. %.

Из приведенных кривых следует, что при  $x = 34$  ат. % происходит изменение вида спектров ЭЭК. Эффект начинает уменьшаться в области

энергий  $E > 1,57\text{эВ}$ , а максимум сдвигается в область  $\sim 1,45\text{ эВ}$ . Сдвиг максимума ЭЭК совпадает с началом формирования нанокристаллов гексагональной симметрии. Полевые зависимости ЭЭК становятся более магнитожесткими.

Дальнейшее увеличение концентрации магнитной фазы приводит при  $x = 38\text{ ат. \%}$  к резкому уменьшению величины МО эффекта и дальнейшему смещению максимума ЭЭК в сторону меньших энергий. Такое поведение можно связать с зарождением нанокристаллов на основе  $\alpha\text{-Fe}$ . В этой же области концентраций на рентгенодифрактограмме начинает проявляться линия, соответствующая  $\alpha\text{-Fe (110)}$ . В образце  $x = 43\text{ ат. \%}$  в МО спектрах снова начинает расти эффект, и появляется максимум в области  $1,25\text{ эВ}$ , что на рентгенодифрактограмме проявляется в росте одной самой интенсивной линии  $\alpha\text{-Fe (110)}$ , как в сплаве  $\text{CoFe}$ .

С ростом содержания в композите сплава до  $x = 47\text{-}51\text{ ат. \%}$  происходит и дальнейшая трансформация вида магнитооптических спектров: величина МО эффекта уменьшается, максимум спектра смещается в сторону меньших энергий.

Для образцов с максимальной концентрацией ( $x = 50\text{ ат. \%}$ ) мы наблюдаем аномальную полевую зависимость, свидетельствующую о существовании двух магнитных фаз: чистой металлической компоненты и окисленной.

Несмотря на то, что мы рассматриваем нанокompозит в бескислородной матрице, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было установлено присутствие кислорода как на поверхности, так и внутри композита. Кислород расположен на межзеренных границах и, таким образом, при формировании композитов поверхность металлических гранул оказывается окисленной, что является следствием диффузии кислорода с поверхности по межфазным границам, которые в нанокompозитах занимают существенную часть объема материала; при этом кобальт и железо сильно окислены во всех образцах.

Конкуренция вкладов в МО отклик от основной и окисленной магнитной фазы приводит к аномальной полевой зависимости.

На рисунке 4.35. представлены концентрационные зависимости ЭЭК для наноконкомпозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  при значениях энергии 1,14 эВ, 1,97 эВ и 3,17 эВ.

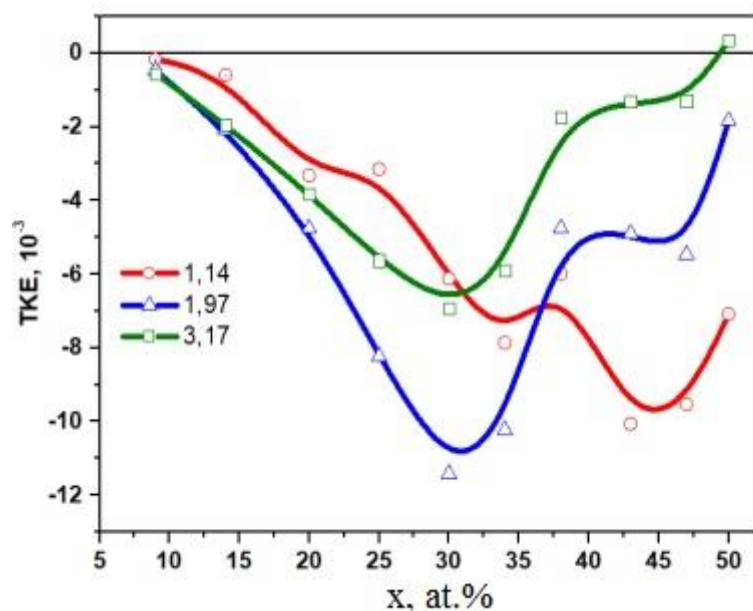


Рисунок 4.35. Концентрационные зависимости ЭЭК для наноконкомпозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на подложках из стекла при различных значениях энергии падающего излучения

В отличие от наноконкомпозитов с аморфными гранулами в оксидных матрицах, где максимум на концентрационных зависимостях ЭЭК, соответствующий порогу магнитной перколяции наблюдался в ближней ИК области спектра, в изучаемых нано-композитах с матрицей  $\text{MgF}_2$  этот максимум при  $x_c$  наиболее ярко выражен в видимой области спектра при значениях энергии 1,97 эВ и 3,17 эВ.

Более сложное поведение концентрационных зависимостей ЭЭК наблюдается в ближней ИК области спектра.

При энергии 1,14 эВ можно выделить перегиб в области  $x_c$  и два максимума, соответствующие фазовому переходу из аморфной фазы в нанокристаллическую гексагональную фазу на основе  $\alpha\text{-Co}$  ( $x=34$  at.%) и



особенность в области концентраций  $38 \text{ ат. \%} \leq x \leq 47 \text{ ат. \%}$ , при которой происходит перестройка кристаллической структуры  $\text{CoFeZr}$ , от гексагональной плотноупакованной к объемноцентрированной кубической решетке на основе  $\alpha\text{-Fe}$ .

Особенности, связанные с фазовыми структурными переходами в магнитных гранулах, слабее выражены на концентрационных зависимостях ЭЭЖ в видимой области спектра. По-видимому, это связано с меньшей глубиной проникновения света.

В целом, концентрационные зависимости ЭЭЖ хорошо коррелируют с результатами, полученными при рентгеноструктурных исследованиях.

#### *4.10. Исследования коэрцитивной силы нанокмполитов системы $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$*

Получение петель гистерезиса производилось в планарных полях (при намагничивании пленок в плоскости, как и для пленочных магнитов смещения магниторезистивных датчиков магнитного поля) на вибромагнитометре LAKESHORE-7407 кафедры магнетизма МГУ им. М. В. Ломоносова.

Петля гистерезиса, как главная магнитная характеристика магнитотвердых материалов, снималась для всего диапазона концентраций нанокмполитов системы  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на подложках из стекла.

Измерение объемных магнитных свойств этих нанокмполитов на вибрационном магнитометре показало, что величина  $H_c$  при  $x \leq 30 \text{ ат. \%}$  равна нулю (рисунок 4.39.). Таким образом, в этой области концентраций образцы являются суперпарамагнетиками и критическая область магнитной перколяции для этой системы  $x_c = 30 \text{ ат. \%}$ . С ростом величины до  $x = 34 \text{ ат. \%}$  для образцов появлялись петли гистерезиса с отличными от нуля значениями  $H_c$ .

Фундаментальные магнитные свойства нанокмполитов были измерены в магнитных полях до  $15 \text{ кЭ}$  при  $T = 300\text{К}$ . Установлено, что при циклическом

перемагничивании исследованных систем кривые зависимости намагниченности от напряженности внешнего магнитного поля образуют петлю гистерезиса (рисунок 4.36. – 4.40.). К основным характеристикам петли гистерезиса относят остаточную намагниченность и коэрцитивную силу, которые в данном случае зависят от содержания кобальта, железа и циркония в композитах. При этом имеет место уменьшение коэффициента прямоугольности петли гистерезиса  $M_r/M_s$  (уменьшается отношение остаточной намагниченности к величине намагниченности насыщения).

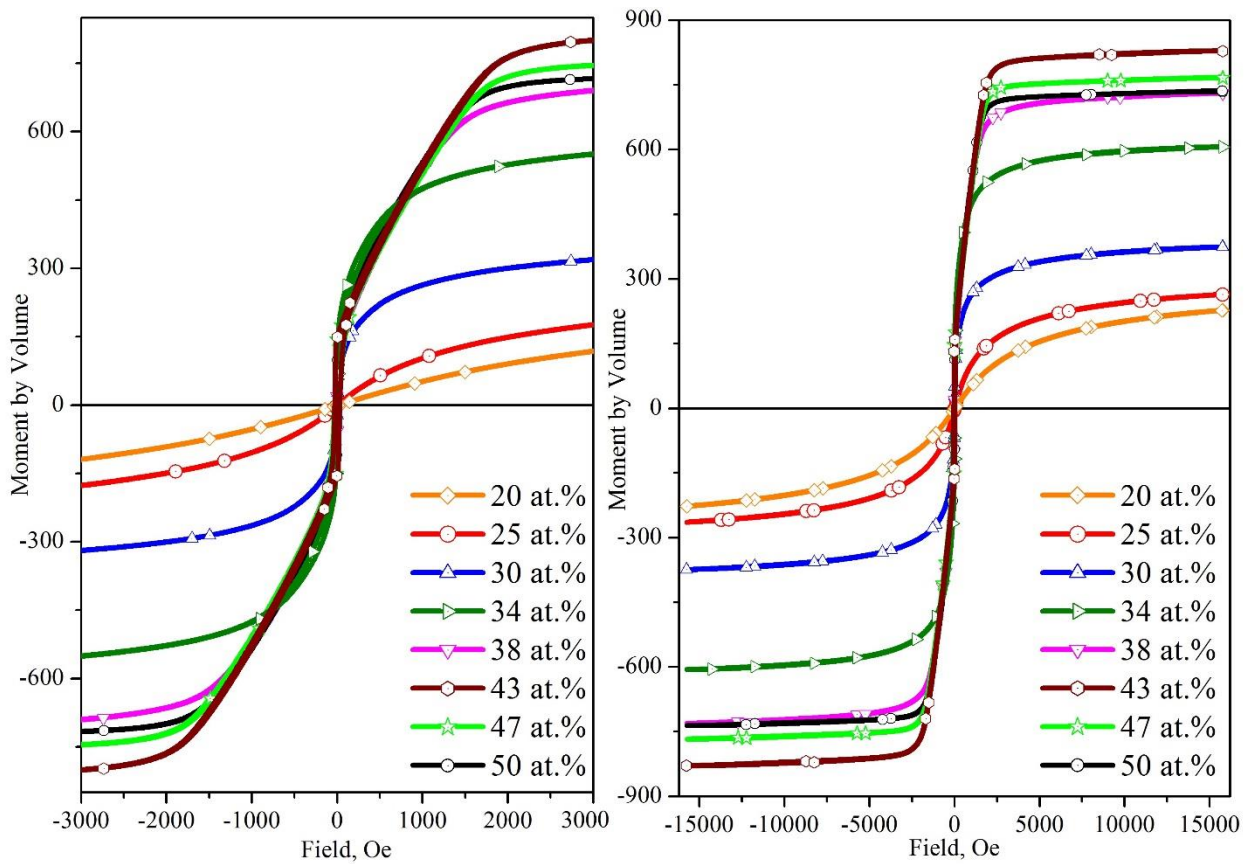
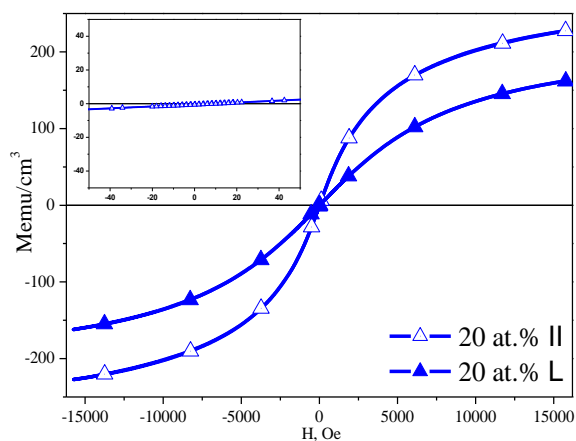
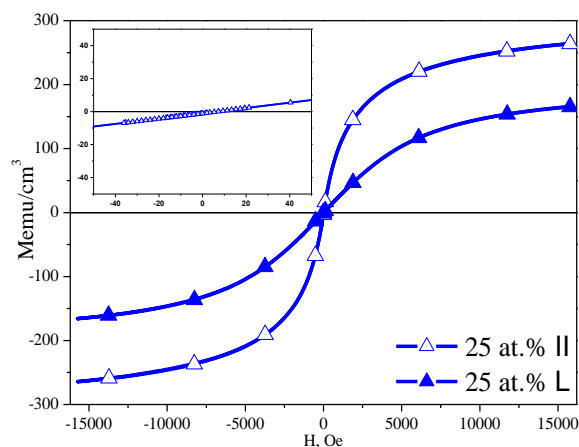


Рисунок 4.36. Кривые намагничивания гранулированных композитов  $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(MgF_2)_{100-x}$  при  $T = 300K$

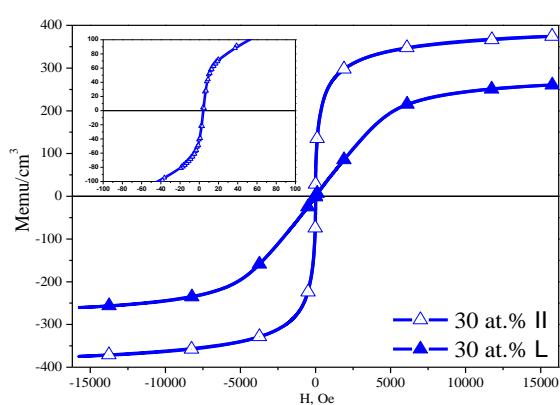


а)

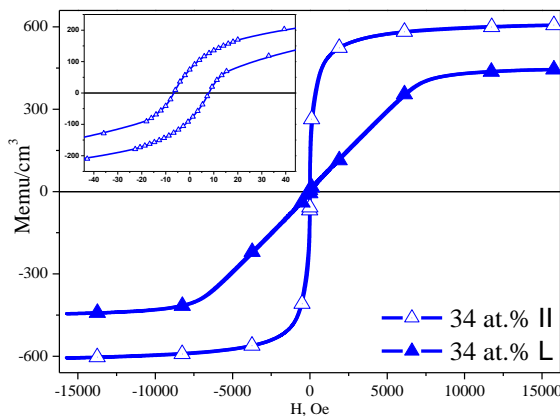


б)

Рисунок 4.37. Петли гистерезиса наноконтролитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{20}(\text{MgF}_2)_{80}$  (а) и  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{25}(\text{MgF}_2)_{75}$  (б)

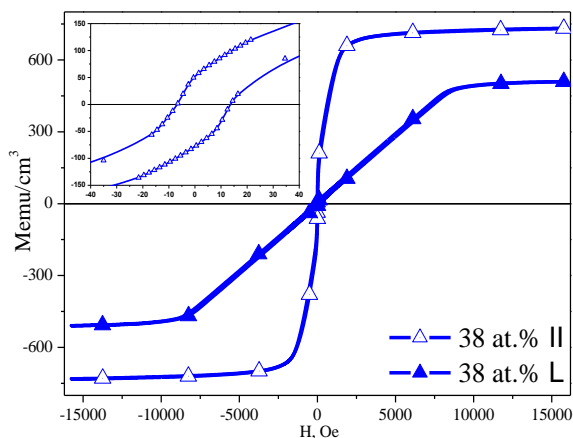


а)

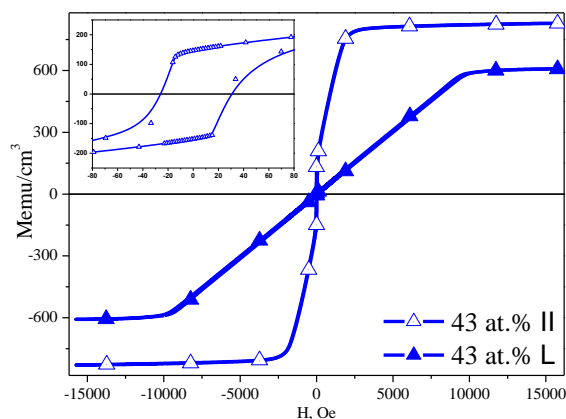


б)

Рисунок 4.38. Петли гистерезиса наноконтролитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{30}(\text{MgF}_2)_{70}$  (а) и  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{34}(\text{MgF}_2)_{66}$  (б)



а)



б)

Рисунок 4.39. Петли гистерезиса наноконтролитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{38}(\text{MgF}_2)_{62}$  (а) и  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{43}(\text{MgF}_2)_{57}$  (б)

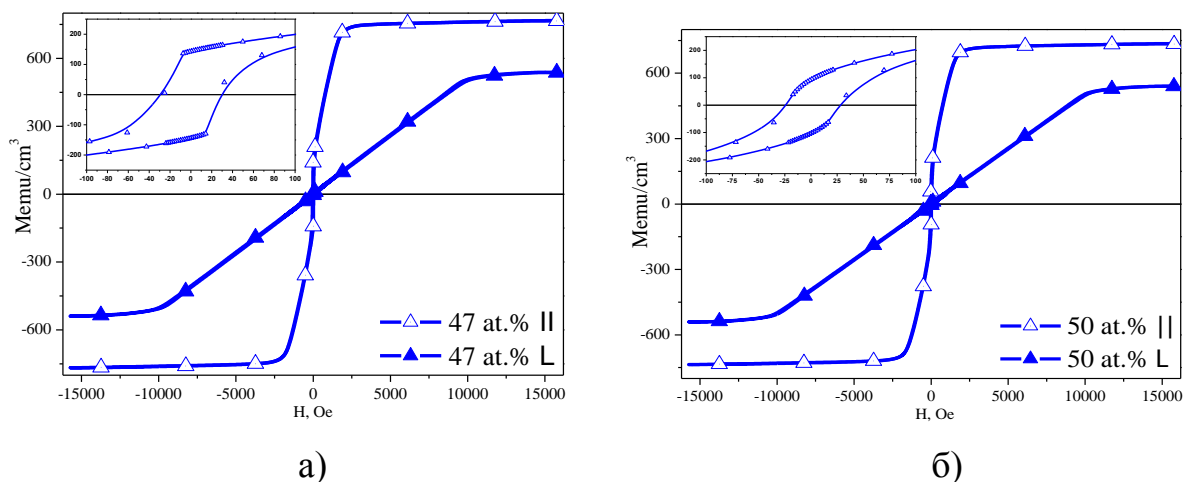


Рисунок 4.40. Петли гистерезиса наноконтрозов ( $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{47}(\text{MgF}_2)_{53}$  (а) и  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{50}(\text{MgF}_2)_{50}$  (б))

На рисунке 4.41. представлена зависимость коэрцитивной силы от концентрации ферромагнитной компоненты. По величине коэрцитивной силы магнитные материалы делятся на магнитотвердые и магнитомягкие. Материалы, у которых  $H_c < 4$  кА/м ( $H_c < 50$  Э), относятся к магнитомягким, у которых  $H_c > 4$  кА/м ( $H_c > 50$  Э) – к магнитотвердым (ГОСТ 19693 – 74). В наноконтрозах  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  наблюдается магнитомягкий характер ( $H_c < 30$  Э).

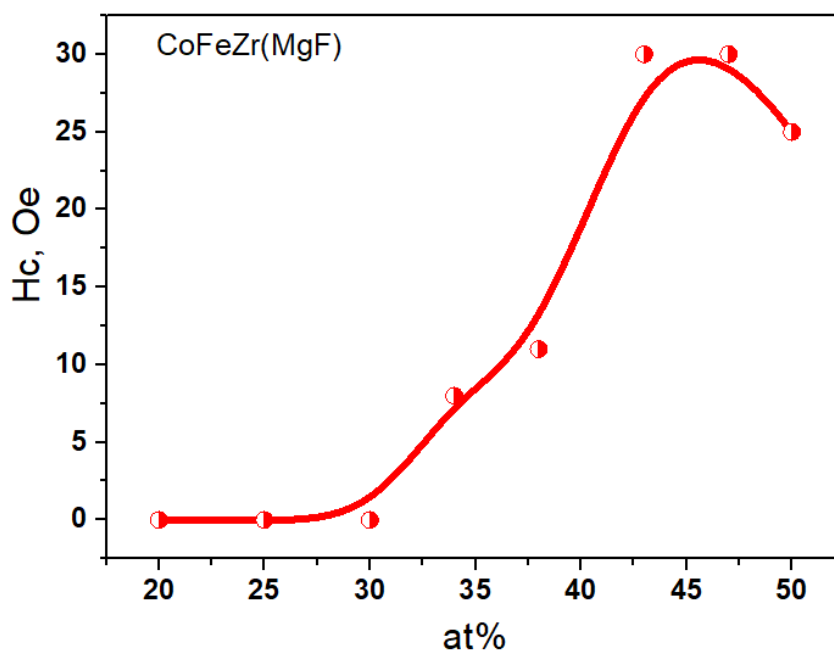


Рисунок 4.41. Концентрационная зависимость  $H_c$  образцов системы  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на подложках из стекла

#### 4.11 Исследования эффекта ТМС нанокompозитов системы $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(MgF_2)_{100-x}$

В гранулированных композитах, содержащих магнитную и немагнитную фазы, наблюдаемые величины ТМС и ГМС лежат в пределах 2 – 10 % [2-15].

Абсолютное значение в исследуемых нами нанокompозитах ТМС было определено в соответствии с выражением:

$$\frac{\Delta R}{R(0)} = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} * 100\% \quad (4.2.)$$

где  $R(H)$  – сопротивление композита при наличии внешнего магнитного поля напряженностью  $H$ ;  $R(0)$  – сопротивление композита при отсутствии магнитного поля.

На рисунке 4.42. представлена концентрационная зависимость магниторезистивного эффекта образцов системы  $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(MgF_2)_{100-x}$ . Полученная концентрационная зависимость магнитосопротивления крайне немонотонная. В диэлектрической области композитов вдали от порога перколяции фиксируются небольшие значения магнитосопротивления. При увеличении относительно процентного содержания металлической составляющей в интервале  $9 < x$ , ат. %  $< 27$  происходит скачкообразное возрастание эффекта ТМС до максимального значения  $\Delta R/R(0) = 2,4$  %. При дальнейшем увеличении доли металлической компоненты ( $x > 27$  ат. %) эффект ТМС практически исчезает.

Полученная концентрационная зависимость магниторезистивного эффекта полностью согласуется с общей моделью туннельного магнитосопротивления [16,18,117,118], в соответствии с которой число туннелирующих сквозь диэлектрический барьер электронов возрастает при уменьшении расстояния между соседними гранулами. Вблизи порога перколяции морфология композитов такова, что слой диэлектрика между гранулами имеет минимальную толщину. Появление обменного

взаимодействия между гранулами при уменьшении расстояния следует из анализа модели Слончевски [119].

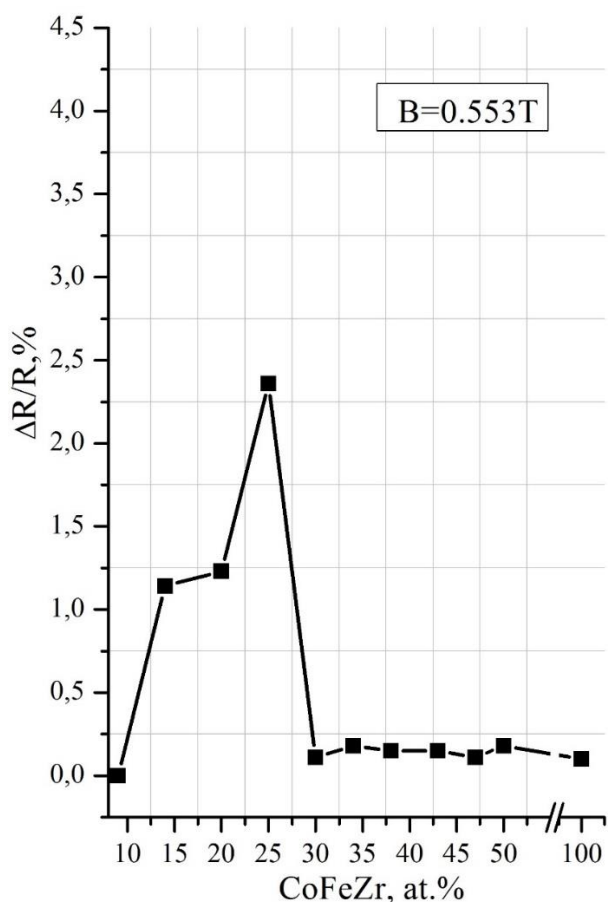


Рисунок 4.42. Концентрационная зависимость магниторезистивного эффекта образцов системы  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  на подложках из стекла

Таким образом, с ростом содержания металлической компоненты в нанокompозите увеличивается средний диаметр нанокристаллов до 20 нм, расстояние между ними уменьшается. Это приводит к механическому контакту соседних нанокристаллов и формированию протяженных фракталообразных металлических кластеров. В результате число энергетических барьеров снижается и начинает изменяться механизм электропереноса через нанокompозит от близкого к резистивному до близкого к омическому.

#### 4.12. Выводы по главе 4

1. В системе пленочных гранулированных композитов  $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ , полученных ионно-лучевым распылением составной мишени на ситалловые и стеклянные подложки, установлено образование нанокристаллов гексагональной сингонии при содержании трехэлементного сплава  $x=30$  ат. % с последующим фазовым переходом при  $x=42$  ат. % в кубическую ОЦК структуру. При образовании металлических нанокристаллов в композите со средними размерами 10-20 нм диэлектрическая матрица  $\text{MgF}_2$  претерпевает антибатный переход из нанокристаллического в аморфное состояние. Данные ИК-спектроскопии подтверждают наличие прочных связей  $\text{Mg-F}$  диэлектрической матрицы по всей толщине (несколько микрон) пленочных образцов нанокомпозитов.
2. Рентгеноэлектронные исследования выявили главную роль атомов циркония трехэлементного сплава в связывании ими примесных атомов кислорода с образованием химических связей  $\text{Zr-O}$ .
3. Методом ЯМР установлено образование химических связей между атомами железа и фтора  $\text{Fe-F}$  на межфазных границах металл-диэлектрик с образованием парамагнитной фазы  $\text{FeF}_2$ .
4. На концентрационной зависимости электросопротивления нанокомпозитов  $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  наблюдается два линейных участка разного наклона, пересекающиеся на пороге перколяции при  $x=30$  ат. %, совпадающим с началом образования нанокристаллов сплава  $\text{CoFeZr}$ .
5. Туннельное магнитное сопротивление в нанокомпозитах достигает максимального значения  $\Delta R/R(0)=2.4\%$  до порога перколяции при содержании сплава  $x=25$  ат.% и величине магнитной индукции 5530 Эрстед.
6. Концентрационные изменения характера ВАХ в нанокомпозитах показывают, что после порога перколяции в нанокомпозитах при  $x \geq 30$  ат.% в многочисленных местах контактов нанокристаллов образуются пути, по которым электронам проходить энергетически более выгодно, и при

напряжении  $V \geq 0.25$  вольт на образцах открывается электронный механизм переноса заряда.

7. На концентрационных зависимостях экваториального эффекта Керра при магнитооптических исследованиях нанокомпозитов  $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  в видимой и ближней ИК областях спектра наблюдается два максимума, один из которых соответствует переходу сплава из рентгеноаморфной фазы в нанокристаллическую гексагональную на основе  $\alpha\text{-Co}$  ( $x=30$  ат. %), а второй при  $x=45$  ат. % соответствует фазовому переходу гексагональной структуры нанокристаллов  $\text{CoFeZr}$  в кубическую объемноцентрированную структуру на основе  $\alpha\text{-Fe}$ .

8. В соответствии с концентрационной зависимостью коэрцитивной силы критическим значением магнитной перколяции для системы  $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  является  $x_c = 30$  ат.%. Наноконпозиты с содержанием сплава  $x < 30$  ат.% являются суперпарамагнетиками, а при  $x > 30$  ат.% мягкими магнетиками с максимальным значением коэрцитивной силы  $H_c < 30$  Э.



## ГЛАВА 5. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПОЗИТОВ ДВУХ СИСТЕМ

Первая система нанокompозитов с металлическим кобальтом в бескислородной матрице  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ , частично изученная до нас в работах [39,102–104], была исследована нами наиболее полно со стороны как фазово-структурных, так и электромагнитных свойств, в качестве эталонной.

Поэтому представляется целесообразным сопоставить новые результаты экспериментальных исследований тем же комплексом методов второй, более сложной системы нанокompозитов  $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  с трехэлементным сплавом в той же бескислородной диэлектрической матрице  $\text{MgF}_2$ , полученных в одинаковых технологических условиях с первой системой.

### 5.1. Сравнительные характеристики нанокompозитов двух систем $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ и $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$

В Таблице 5.1. приведены сравнительные характеристики нанокompозитов двух систем с металлической компонентой разного атомного состава  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  и  $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$

Таблица 5.1. Сравнительные характеристики нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  и  $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$

Свойства	$\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$	$(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$
Тип подложки	Стеклоянная подложка	Стеклоянная подложка
Кристаллическое состояние нанокompозитов	1 нанокристал. фаза + 1 аморфная фаза	1 нанокристал. фаза + 1 аморфная фаза
Порог образования нанокристаллической фазы металла	x=42 ат.% на стекл. подложке x=34 ат.% на ситал. подложке	x=30 ат.% на стекл. подложке x=35 ат.% на ситал. подложке
Фазовый переход металлической составляющей композита	—	x=43 ат.%

Порог перколяции по показаниям удельного сопротивления	x=37 ат.%	x=30 ат.%
Порог перколяции по магнитооптическим свойствам	x=37 ат.%	x=30 ат.%
Порог перколяции по показаниям ВАХ	x=37 ат.%	x=30 ат.%
Порог перколяции по данным импедансометрии	x=37 ат.%	x=30 ат.%
Максимальное значение эффекта ТМС	5%	2,4%
Максимальное значение коэрцитивной силы	До 95 Э при x=58 ат.%	До 30 Э при x=48 ат.%

Сопоставление результатов структурно-фазовых исследований двух систем показывает, что в пленочных гранулированных композитах  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  и  $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ , полученных ионно-лучевым распылением составной мишени, в обеих системах происходит переход металлической компоненты из аморфного в нанокристаллическое состояние с образованием нанокристаллов гексагональной сингонии средних размеров около 10 нм примерно при одинаковом содержании металла или сплава  $x \approx 35$  ат.% на ситалловых подложках и инверсный переход при этих же значениях  $x$  диэлектрической матрицы  $\text{MgF}_2$  из нанокристаллического в аморфное состояние. На стеклянных аморфных подложках этот переход в первой системе происходит при более высоком содержании кобальта  $x=42$  ат.% в нанокompозите  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ .

Кроме того, в нанокompозитах с трехэлементным сплавом  $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  с увеличением содержания сплава до  $x=43-45$  ат.%

происходит второй фазовый переход нанокристаллов сплава из гексагональной структуры в кубическую ОЦК структуру.

Таким образом, при любом составе образцов обеих систем в пределах исследованных составов наноккомпозит металл-диэлектрик состоит из одной рентгеноаморфной фазы и одной нанокристаллической фазы. Максимальный размер металлических нанокристаллов в обеих системах за порогом перколяции при  $x > 50$  ат.% достигает 20 нм.

Рентгеноэлектронные исследования выявили главную роль атомов циркония трехэлементного сплава в связывании ими примесных атомов кислорода с устойчивыми химическими связями Zr-O не только на поверхности образцов (100 % окисленных атомов Zr), но и в более глубоких слоях при ионном травлении. Наименее окисленными в сплаве оказываются атомы кобальта. Примерно также ведет себя металлический кобальт в той же диэлектрической матрице  $MgF_2$  в наноккомпозите  $Co_x(MgF_2)_{100-x}$ .

Кроме того, методом спектроскопии Мессбауэра было установлено наличие химических связей между атомами железа и фтора Fe-F с образованием парамагнитного фторида железа  $FeF_2$  на межфазных границах металл-диэлектрик в наноккомпозитах  $(CoFeZr)_x(MgF_2)_{100-x}$ .

Тем не менее, ИК-спектры наноккомпозитов обеих систем подтверждают данные РФЭС о преобладающих связях Mg-F диэлектрической матрицы  $MgF_2$ , начиная от поверхностных слоев и по всей толщине пленочных образцов наноккомпозитов в несколько микрон.

Измерения концентрационных зависимостей электросопротивления наноккомпозитов определили значения порога перколяции в системе  $Co_x(MgF_2)_{100-x}$   $x=37$  ат. % и в системе  $(CoFeZr)_x(MgF_2)_{100-x}$   $x=30$  ат. %, совпадающие с началом образования металлических нанокристаллов в диэлектрической матрице  $MgF_2$ .

Туннельное магнитное сопротивление ТМС в нанокompозитах  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  достигает максимального значения  $\Delta R/R(0)=5\%$  до порога перколяции при содержании металлического кобальта в нанокompозите  $x=27$  ат.%. ТМС в нанокompозитах  $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  имеет в два раза меньшую величину  $\Delta R/R(0)=2.4\%$  при близком содержании сплава  $x=25$  ат.% до порога перколяции и величине магнитной индукции 5530 Гс.

Изменения характера ВАХ в образцах обеих систем на стеклянных подложках показывают, что после порога перколяции и образования нанокристаллов кобальта в системе  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  при  $x \geq 42$  ат.% и напряжении  $V \geq 0.17$  вольт, и в системе  $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  при  $x \geq 30$  ат.% и напряжении  $V \geq 0.25$  вольт в многочисленных местах контактов нанокристаллов образуются пути, по которым электронам проходить энергетически более выгодно, и на образцах открывается электронный механизм переноса заряда.

Данные импедансометрии нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ , показывают, что на пороге перколяции при  $x=37$  ат.% происходит изменение емкостного характера сопротивления на индуктивный характер сопротивления в послеперколяционных составах нанокompозитов с  $x > 37$  ат.%.

При магнитооптических исследованиях на концентрационных зависимостях экваториального эффекта Керра в видимой и ближней ИК областях спектра в нанокompозитах  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  наблюдается один максимум на пороге перколяции при  $x=37$  ат.%, тогда как в нанокompозитах  $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  появляются два максимума, один из которых соответствует фазовому переходу сплава из аморфной фазы в нанокристаллическую гексагональную фазу на основе  $\alpha\text{-Co}$  ( $x=30$  ат.%) , а второй при  $x=45$  ат. % соответствует фазовому переходу гексагональной структуры нанокристаллов  $\text{CoFeZr}$  в кубическую объемноцентрированную структуру на основе  $\alpha\text{-Fe}$ .

В соответствии с оценками величины коэрцитивной силы, наноккомпозиты  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  при содержании кобальта  $x < 42$  ат. % проявляют магнитомягкий характер, а при большем содержании металла ( $>42$  ат. %) – магнитотвердый характер с коэрцитивной силой до 95 Э.

Для наноккомпозитов с трехэлементным сплавом  $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  критическим значением магнитной перколяции, совпадающим с образованием нанокристаллов, является  $x_c = 30$  ат.%, ниже этого значения  $x < 30$  ат.% наноккомпозиты проявляют суперпарамагнитные свойства, а при больших значениях  $x > 30$  ат.% становятся мягкими магнетиками с максимальным значением коэрцитивной силы  $H_c < 30$  Э.

## 5.2 Заключение и выводы по диссертационной работе

Подводя итоги полученным результатам по комплексному исследованию атомного состава, структурно-фазовой организации и электромагнитных свойств двух систем наноккомпозитов типа металл-диэлектрик  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  и  $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ , мы еще раз приходим к заключению о том, что состав-структура-свойство материала неразрывно взаимосвязаны. При этом первичным фактором в этой связке выступает атомный состав одной из компонент наноккомпозита. В нашем случае это изменение атомного состава металлической компоненты от одного металлического кобальта Co в диэлектрической матрице MgF<sub>2</sub> до трехэлементного сплава CoFeZr в той же матрице.

Общим для двух исследованных систем является впервые зафиксированная нами закономерность, состоящая в том, что на первой стадии самоорганизации наноккомпозитов при ионно-лучевом распылении составных мишеней на подложках в обеих системах формируется гетерофазный материал, называемый наногранулированным, который содержит одну аморфную и одну нанокристаллическую фазу. Какая из двух компонент, металл/сплав или диэлектрик, образует нанокристаллы, зависит от относительного содержания металла  $x$  в композите и совпадает с порогами

перколяции, как электрическими (по протеканию тока ТМС), так магнитными (переходы суперпарамагнетик-мягкий магнетик).

Две системы нанокompозитов  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  и  $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  с разным атомным составом металлической компоненты проявляют отличающиеся электромагнитные свойства. В обеих системах переходы суперпарамагнетик-мягкий магнетик совпадают с образованием нанокристаллов металлической компоненты при близких значениях  $x$  около  $x=30-37$  ат.%. Однако далее с увеличением  $x$  в первой системе нанокompозиты при содержании кобальта  $\text{Co } x > 42$  ат. % за порогом перколяции переходят из магнитомягкого в магнито жесткое состояние с коэрцитивной силой до 95 Э, тогда как во второй системе при увеличении содержания сплава  $\text{CoFeZr}$  в нанокompозитах за порогом перколяции остаются мягкими магнетиками с коэрцитивной силой менее 30 Э.

Понять общее понижение проявлений магнетизма в системе с трехэлементным сплавом  $\text{CoFeZr}$  можно с привлечением основной идеи феноменологической модели Джаккарينو-Уоллера [120,121], которая состоит в том, что в сплавах переходных металлов величина локального магнитного момента на атоме d-металла определяется, в первую очередь, составом ближайшего окружения и слабо зависит от его концентрации. Затем в работе [122] было показано, что в такой модели не только величина, но и направление локального магнитного момента зависит от ближайшего окружения d-металлов. Поэтому с увеличением числа химических связей атомов d-металлов  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Zr}$  с примесными атомами кислорода и атомов  $\text{Fe}$  с пограничными атомами фтора диэлектрической матрицы локальные магнитные моменты на атомах сплава  $\text{Co}$  и  $\text{Fe}$  могут не только уменьшаться, но и переворачиваться противоположно направлению общей намагниченности системы.

В результате этого общие магнитные свойства гетерогенной многофазной системы нанокompозитов с нанокристаллами сплава  $\text{CoFeZr}$

существенно смягчаются по сравнению с нанокompозитами, содержащими нанокристаллы кобальта в той же диэлектрической матрице  $MgF_2$ .

### **Выводы по диссертации:**

1. При любом составе образцов в системах металл-диэлектрик  $Co_x(MgF_2)_{100-x}$  и  $(CoFeZr)_x(MgF_2)_{100-x}$  нанокompозит состоит из одной рентгеноаморфной фазы и одной нанокристаллической фазы. Какая из двух компонент, металл/сплав или диэлектрик, образует нанокристаллы, зависит от относительного содержания металлической компоненты  $x$  и совпадает с порогом перколяции. Средний размер металлических нанокристаллов в обеих системах до и за порогом перколяции изменяется в пределах 10-20 нм.
2. Главная роль атомов циркония трехэлементного сплава  $CoFeZr$  состоит в связывании ими примесных атомов кислорода с образованием устойчивых химических связей  $Zr-O$ , обнаруженных методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с использованием ионного травления поверхностных слоев нанокompозитов.
3. На межфазных границах металл-диэлектрик в нанокompозитах  $(CoFeZr)_x(MgF_2)_{100-x}$  обнаружено образование химических связей  $Fe-F$  между атомами железа и фтора с образованием парамагнитной фазы  $FeF_2$ .
4. Значения порогов перколяции в нанокompозитах  $Co_x(MgF_2)_{100-x}$  37 ат. % и в нанокompозитах  $(CoFeZr)_x(MgF_2)_{100-x}$   $x=30$  ат. %, определенные по концентрационным зависимостям электросопротивления нанокompозитов (на стеклянных подложках), совпадают с образованием металлических нанокристаллов в диэлектрической матрице  $MgF_2$ .
5. На концентрационных зависимостях экваториального эффекта Керра в видимой и ближней ИК областях спектра в нанокompозитах  $Co_x(MgF_2)_{100-x}$  наблюдается один максимум на пороге перколяции при  $x=37$  ат. %, совпадающий с образованием нанокристаллов  $\alpha$ -Co гексагональной сингонии.
6. На концентрационных зависимостях экваториального эффекта Керра в видимой и ближней ИК областях спектра в нанокompозитах

$(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  появляются два максимума, один из которых соответствует образованию нанокристаллов сплава  $\text{CoFeZr}$  гексагональной структуры на основе  $\alpha\text{-Co}$  ( $x=30$  ат.%), а второй максимум при  $x=45$  ат. % соответствует фазовому переходу нанокристаллов из гексагональной структуры в кубическую объемноцентрированную на основе  $\alpha\text{-Fe}$ .

7. В нанокompозитах  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  образование нанокристаллов совпадает с достижением электрического и магнитного порогов перколяции при  $x=37$  ат.% и сопровождается переходом из суперпарамагнитного в ферромагнитное состояние, которое с ростом содержания металла ( $>42$  ат. %) приобретает магнитотвердый характер с коэрцитивной силой до 95 Э.

8. В нанокompозитах  $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  образование нанокристаллов совпадает со значениями электрического и магнитного порогов перколяции при  $x=30$  ат.%. Ниже этого значения  $x < 30$  ат.% нанокompозиты проявляют суперпарамагнитные свойства, а при больших значениях  $x > 30$  ат.% становятся мягкими магнетиками и остаются ими далеко за порогом перколяции с максимальным значением коэрцитивной силы  $H_c < 30$  Э.



## Список используемых сокращений и условных обозначений

СВЧ	сверхвысокая частота
ГМС	гигантское магнетосопротивление
ТМС	туннельное магнетосопротивление
MRAM	магниторезистивная оперативная память
DRAM	динамическая память с произвольным доступом
МНС	многослойная наноструктура
НК	нанокомпозит
РД	рентгеновская дифракция
ИК	инфракрасная спектроскопия
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
ЭЭК	экваториальный эффект Керра
РЭМ	растровая электронная микроскопия
ВСМ	вибрационный магнитометр
АЧХ	амплитудно-частотная характеристика
SiO <sub>2</sub>	диоксид кремния
SiO <sub>x</sub>	субоксид кремния
СИ	синхротронное излучение
МА	микроанализ

## Список литературы

1. Gridnev S.A., Kalinin Y. E., Sitnikov A. V., Stognei O. V. / Nonlinear phenomena in nano- and microheterogeneous systems // Moscow: BINOM. Knowledge laboratory [in Russian], 2012. 352 p.
2. Dormann J.L., Bessais L., Fiorani D. / A dynamic study of small interacting particles : superparamagnetic model and spin-glass laws // Journal of Physics C:Solid State Physics. 2015. V.21. N10.
3. Herzer G. / Nanocrystalline soft magnetic materials // J. Magn. Magn. Mater. 1996. V.157–158. P.133–136.
4. Hesse J., Bremers H., Hupe O., Veith M. et al. / Different susceptibilities of nanosized single-domain particles derived from magnetisation measurements // J. Magn. Magn. Mater. 2000. Vol. 212, № 1. P.153–167.
5. Patron L., Marinescu G., Mindru I. / Magnetic Nanomaterials // Dekker Encycl. Nanosci. Nanotechnology, Sec.Ed. 2008. Vol.200, №1. P.1968–1984.
6. Frydman A., Kirk T.L., Dynes R.C. / Superparamagnetism in discontinuous Ni films // Solid State Commun. 2000. Vol. 114, № 9. P. 481–486.
7. Hanson M., Johansson C., Pedersen M.S., Morup S. / The influence of particle size and interactions on the magnetization and susceptibility of nanometre-size particles // J. Phys. Condens. Matter. 1995. Vol. 7, № 48. P. 9269–9277.
8. Fujimori H., Yoshimoto H., Masumoto T., Mitera T. / Anomalous eddy current loss and amorphous magnetic materials with low core loss // Journal of Applied Physics V.52. N.3. 1981 P.1893-1898.
9. Chien C.L. / Granular magnetic solids (invited) // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69, № 8. P. 5267–5272.
10. Franco-Puntes V., Batlle X., Labarta A. / Domain structures and training effects in granular thin films // J. Magn. Magn. Mater. 2000. Vol. 221, № 1–2. P. 45–56.
11. Dormann J.L., Belayachi A., Maknani J., Ezzir A., et al. / Magnetic properties of amorphous Fe-Cr-B nanoparticles embedded in an alumina matrix // J. Magn. Magn. Mater. 1998. Vol. 185, № 1. P. 1–17.
12. Lin D., Nunes A.C., Majkrzak C.F., Berkowitz A.E. / Polarized neutron study of the magnetization density distribution within a CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> colloidal particle II // J. Magn. Magn. Mater. 1995. Vol. 145, № 3. P.343–348.
13. Mo S., Bo F., Hendriksen P.V., Linderoth S. / Spin-glass-like ordering of the magnetic moments of interacting nanosized maghemite particles // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52, № 1. P.287–294.

14. Denardin J.C., Brandl A.L., Knobel M., Panissod P., et al. / Thermoremanence and zero-field-cooled/field-cooled magnetization study of granular films // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2002. Vol. 65, № 6. P. 1–8.
15. Mi, W.B., Guo, L., Jiang, E.Y., et al. / Structure and magnetic properties of facing-target sputtered Co–C granular films // *Journal of Physics D: Applied Physics*. V36. N.19. P.2393
16. Abeles B., Sheng P., Coutts M. D., Arie Y. / Structural and electrical properties of granular metal films // *Adv.Phys.* 1975. V.24. N.3. P.407–461.
17. Стогней О.В., Ситников А.В. / Анизотропия аморфных наногранулированных композитов CoNbTa-SiO // *Физика Твердого Тела*. 2010. Vol. 52. № 12. P.2356.
18. Németh R., Mühlshlegel B. / Hopping conductivity in granular systems // *Zeitschrift für Phys. B Condens. Matter*. 1988. Vol. 70, № 2. P. 159–162.
19. Gerber A., Milner A., Groisman B., Karpovsky M., et al. / Magnetoresistance of granular ferromagnets // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 1997. Vol. 55, № 10. P. 6446–6452.
20. Milner A., Gerber A., Groisman B., Karpovsky M., Gladkikh A. / Spin-Dependent Electronic Transport in Granular Ferromagnets // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 76, № 3. P. 475–478.
21. Sankar S., Berkowitz A.E., Dender D., Borchers J.A., et al. / Magnetic correlations in non-percolated Co–SiO<sub>2</sub> granular films // *J. Magn. Magn. Mater.* 2000. Vol. 221, № 1–2. P. 1–9.
22. Julliere M. / Tunneling between ferromagnetic films // *Phys. Lett. A*. 1975. Vol. 54, № 3. P. 225–226.
23. Miyazaki T., Tezuka N. / Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe junction // *J. Magn. Magn. Mater.* 1995. Vol. 139, № 3. P. 94–97.
24. Baibich M.N., Broto J.M., Fert A., Van Dau F.N., et al. / Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices // *Phys. Rev. Lett.* 1988. Vol. 61, № 21. P. 2472–2475.
25. Binasch G., Grünberg P., Saurenbach F., Zinn, W. / Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange // *Phys. Rev. B*. 1989. Vol. 39, № 7. P. 4828–4830.
26. Ohnuma M., Hono K., Abe E., Onodera H., et al. / Microstructure of Co–Al–O granular thin films // *Journal of applied physics*, 1997. 82(11), P.5646-5652.
27. Fujimori H., Mitani S., Ohnuma S. / Tunnel-type GMR in metal-nonmetal granular alloy thin films // *Mater. Sci. Eng. B*. 1995. V.31. N1–2. P.219–223.
28. Gittleman J.I., Goldstein Y., Bozowski S. / Magnetic properties of granular

- nickel films // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5, № 9. P. 3609–3621.
29. Huang Y.H., Hsu J. H., Chen J.W. / Thickness dependence of tunneling magneto-resistance effect in granular Fe-Al/sub 2/O/sub 3/films // IEEE Transactions on Magnetics. 1997. V.33. N.5. P.3556-3558.
  30. Honda S., Okada T., Nawate M. / Tunneling giant magnetoresistance in Fe-SiO<sub>2</sub> multilayered and alloyed films // J. Magn. Magn. Mater. 1997. Vol. 165, № 1–3. P.153–156.
  31. Yakushiji K., Mitani S., Takanashi K., Ha J. G., Fujimori H. / Composition dependence of particle size distribution and giant magnetoresistance in Co–Al–O granular films // J. Magn. Magn. Mater. 2000. 212(1-2), P.75-81.
  32. Khanikaev A.B., Granovskii A.B., Clerc J.P. / Influence of the size distribution of granules and of their attractive interaction on the percolation threshold in granulated alloys // Phys. Solid State. 2002. V.44. №9. P.1611–1613.
  33. A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, et al. / Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys // Phys. Rev. Lett. 1992. V.68. P.3745
  34. Deac A.M., Fukushima A., Kubota H., Maehara H., et al. / Bias-driven high-power microwave emission from MgO-based tunnel magnetoresistance devices // Nat. Phys. 2008. Vol. 4, № 10. P. 803–809.
  35. Domashevskaya E.P., Builov N.S., Ivkov S.A., Guda A.A. et al. / XPS and XAS investigations of multilayer nanostructures based on the amorphous CoFeB alloy // J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 2020. V.243. P.146979
  36. Yurakov Y.A., Peshkov Y.A., Ivkov S.A., Kannykin S.V., et al. / The state of individual layers and interfaces in multilayer nanostructures [(Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>34</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>66</sub>/ZnO/C]<sub>46</sub> // Surf. Interface Anal. 2021. Vol. 53, № 2. P. 244–249.
  37. Efros A.L., Shklovski B.I. / Conduction of nanostructured metall–insulator // Phys. Stat. Solid. 1976. Vol. 76. P. 475–490.
  38. Ikeda K., Kobayashi N., Arai K. I., Yabukami S. / Magnetoelectric effect in nanogranular FeCo-MgF films at GHz frequencies // J. Magn. Magn. Mater. 2018. Vol. 446. P. 80–86.
  39. Трегубова Т.В., Стогней О.В., Трегубов И.М., Кирпан В.В., и др. / Электрические и магниторезистивные свойства бескислородных композитов Co<sub>x</sub>(MgF<sub>2</sub>)<sub>100-x</sub> // Вестник ВГТУ. 2017. Vol. 6.
  40. Слюсарёв В.А. / Магнитные и магниторезистивные свойства гранулированных нанокомпозитов Co<sub>41</sub>Fe<sub>39</sub>B<sub>20</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>41</sub>Fe<sub>39</sub>B<sub>20</sub>-SiO<sub>2</sub> и Co<sub>86</sub>Ta<sub>12</sub>Nb<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> // дис. на соиск. учен. степ. к.ф.-м.н. (01.04.07) / Слюсарёв Виталий Алексеевич; ВГТУ. – Воронеж, 2002. – 140 с.

41. Сиклицкий В.И., Луцев Л.В., Байдакова М.В. / Структура гранулированных пленок аморфного углерода с наночастицами кобальта. // Письма в ЖТФ. 2002. Т.28. №.7 С.46.
42. Ivanov-Omskii V.I., Tolmatchev A. V., Yastrebov S.G. / Optical absorption of amorphous carbon doped with copper // Philos. Mag. B Phys. Condens. Matter. 1996. Vol. 73, № 4. P. 715–722.
43. Gurevich S. A., Horenko V. V., Zarayskaya T. A., Kupriyanov L.Y. / Room-temperature Coulomb fingerprints in thin films of a composite material // JETP Lett. 1996. Vol. 64, № 10. P.736–741.
44. Иванов-Омский В. И., Сиклицкий В. И., Ястребов С. Г. / Нанокластеры меди в аморфном гидрированном углероде // Физика твердого тела. 1998. Т.40. №3. С.568-572.
45. Siklitsky V.I., Yastrebov S.G., Lodygin A.B. / Network of conductive clusters in copper-doped diamond-like carbon // Chaos, solitons and fractals. 1999. Vol. 10, № 12. P. 2067–2074.
46. Mitani S., Takanashi K., Yakushiji K., Fujimori H. / Anomalous behavior of temperature and bias-voltage dependence of tunnel-type giant magnetoresistance in insulating granular systems // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 83, № 11. P. 6524–6526.
47. Луцев Л.В., Копытин М.Н., Ситников А.В., Стогней О.В. / Свойства наногранулированных композитов металл-диэлектрик в сильных электрических полях и кластерные электронные состояния // Физика твердого тела. 2005. Т.47, №11. С.2080-2090.
48. Sankar S., Berkowitz A.E., Smith D.J. / Spin-dependent transport of Co-SiO<sub>2</sub> granular films approaching percolation // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2000. V.62, № 21. P.14273–14278.
49. Стогней О.В., Ситников А.В., Калинин Ю.Е., Авдеев С.Ф., Копытин М.Н. / Изотропное положительное магнитосопротивление наногранулированных композиционных материалов Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Физика твердого тела. 2007. Vol. 1, № 49. P. 158–164.
50. Kobayashi N., Ohnuma S., Masumoto T., Fujimori H. / (Fe-Co)-(Mg-fluoride) insulating nanogranular system with enhanced tunnel-type giant magnetoresistance // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 90, № 8. P. 4159–4162.
51. Yao D., Ge S., Zhang B., Zuo H., Zhou X. / Fabrication and magnetism of Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub>-MgF<sub>2</sub> granular films for high frequency application // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103, № 11.
52. Tarasov D.P., Korotkov L.N., Sitnikov A. V. / Anelastic Phenomena in Co x (CaF<sub>2</sub>)<sub>100-x</sub> Nanocomposites // Ferroelectrics. 2010. Vol. 397, № 1. P. 185–190.

53. Stognei O.V., Sitnikov A.V., Kalinin Y.E., Avdeev S.F., Kopytin M.N. / Isotropic positive magnetoresistance in Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites // *Physics of the Solid State*. 2007. 49(1), P.164-170.
54. Cao Y., Kobayashi N., Ohnuma S., Masumoto H. / Large tunneling magneto-dielectric enhancement in Co(Fe)-MgF<sub>2</sub> granular films by minor addition of Si // *Appl. Phys. Lett.* 2020. Vol. 117, № 7.
55. Kalinin Y.E., Sitnikov A.V., Stognei O.V., Zolotukhin I.V. / Electrical properties and giant magnetoresistance of the CoFeB-SiO<sub>2</sub> amorphous granular composites // *Mater. Sci. Eng. A*. 2001. Vol. 304, № 306. P. 941–945.
56. Алешников А.А. Структура и электрические свойства композитов металл – углерод // автореф. дис. на соиск. учен. степ. к.ф.-м.н. (01.04.07) / Алешников Александр Александрович; ВГТУ. – Воронеж, 2015. – 18 с.
57. Золотухин И.В., Неретин П.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. / Электрическое сопротивление аморфных нанокompозитов CoTaNb+SiO<sub>2</sub> // *Альтернативная энергетика и экология*. 2002. Vol. 2. P. 7–14.
58. Плясова Л.М. / Введение в рентгенографию катализаторов. Новосибирск : Институт катализа им. Г.К. Борескова, 2010. 58 p.
59. Shirley D.A. / High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold // *Phys. Rev. B*. 1972. Vol. 5, № 12. P. 4709–4714.
60. X-ray NIST Photoelectron Spectroscopy Database, <http://srdata.nist.gov/xpsi> [Electronic resource].
61. Шмидт В. / Оптическая спектроскопия для химиков и биологов // Москва: Техносфера, 2007. 368 p.
62. Mayo D., Miller F., Hannah R. / Course Notes on the Interpretation of Infrared and raman spectra // John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey 2004. 583 p.
63. Егоров Н.Б., Шагалов В.В. / Инфракрасная спектроскопия редких и рассеянных элементов : Методическое пособие по курсу «Физико-химические методы анализа» // Издательство ТПУ. Томск. 2008. 20с.
64. Tolstoy V.P., Chernyshova I.V., Skryshevsky V.A. / Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films // John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. P.739
65. Павлов И.Н., Ринкевичюс Б.С., Толкачев А.В. / Установка для визуализации испарения капли жидкости методом нарушенного полного внутреннего отражения лазерного пучка // *Приборы И Техника Эксперимента*. 2013. № 2. С.130–135.
66. Гречишкин В.С. / Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах // Издательство “Наука”. 1973. 263с.

67. Смит А., Тарасевич Б.Н. / Прикладная ИК–спектроскопия: Основы, техника, аналитическое применение // Пер. с англ. М.:МИР. 1982. 328с.
68. Parak F. / Rudolf L. Mössbauer (1929-2011) // Nature. 2011. Vol.478. P.325.
69. Mössbauer R.L. / Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir191 // Zeitschrift für Physik, 1958. V.151. P.24–143.
70. Ramasamy S., Jiang J., Gleiter H., Birringer R., Gonser U. / INVESTIGATION OF NANOCRYSTALLINE FeF<sub>2</sub> BY MOSSBAUER SPECTROSCOPY // Solid State Communications. 1990. Vol.74, №8. P.851–855
71. Green R. / Hall Effect Measurements in Material Characterization // Application Note Series, Keithley Instruments, Inc, USA (2011)
72. John H. / Electrical Characterization of Photo voltaic Materials and Solar Cells with the Model 4200-SCS Semiconductor Characterization System // Application Note Series, Keithley Instruments, Inc, USA (2011)
73. Abas A., Halim S.A., Talib Z.A., Wahab Z.A. / A Simple Automated System for Hall Effect Measurements // Sains Malaysiana. 2012. Vol. 41, № 5. P.611–615.
74. Кринчик Г.С. / Физика магнитных явлений // М.: Изд. Московского университета. 1976. 322с.
75. Блинов М.И. / Экспериментальные методики “Лаборатории магнитных измерений.” // М.:Физический Факультет МГУ. 2021. 124с.
76. Zeeman P. / On the influence of magnetism on the nature of the light emitted by a substance (Influence du magnétisme sur les radiations émises par les corps) // J. Phys. Theor. Appl. 1897. V.6, N.1, P.143-145.
77. Argyres P.N. / Theory of the Faraday and Kerr effects in ferromagnetics // Phys. Rev. 1955. Vol. 97, № 2. P. 334–345.
78. Zvezdin A.K., Kotov V.A. / Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials // CRC Press. 1997. 404 p.
79. Krinchik G.S., Gushchin V.S. / Investigation of Interband Transitions in Ferromagnetic Metals and Alloys by the Magneto-optical Method // Soviet Physics JETP. 1969. Vol. 29, № 6. P. 984–988.
80. Кимель А.В., Писарев Р.В. и др. / Магнитооптическое исследование гранулированных пленок оксида кремния с ферромагнитными частицами // ФТТ. 2003. Vol. 45, № 2. P.269–272.
81. Вонсовский С.В. / Магнетизм // М.: Наука, 1971. 1032 p.
82. William F.B. / Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle // Phys. Rev. 1963. Vol. 130, № 5. P. 1677.

83. Domashevskaya E.P., Ivkov S.A., Sitnikov A.V., Stognei O.V. / The Influence of Relative Content of a Metal Component in a Dielectric Matrix on the Formation and Dimensions of Cobalt Nanocrystallites in  $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  Film Composites // *Phys. Solid State*. 2019. Vol. 61, № 2. P. 71–79.
84. The International Centre for Diffraction Data, PDF release 2012. 01-077-7453 [Electronic resource].
85. The International Centre for Diffraction Data, PDF release 2012. 01-087-0722 [Electronic resource].
86. The International Centre for Diffraction Data, PDF release 2012. 01-070-2498 [Electronic resource].
87. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В. / Свойства неорганических соединений // Справочник. 1983. 153 p.
88. Thomas M.E., Stefan K.A., Thomas M.C., Kim T. / Infrared properties of polycrystalline magnesium fluoride // *Infrared Physics & Technology*. 1998. Vol. 39. 213–222 p.
89. Wojciechowska M., Aski Z., Pietrowski M. / MgF<sub>2</sub> as a non-conventional catalyst support // *Journal of fluorine chemistry*. 2003. 120(1), 1-11.
90. Timukhin I., Zinchenko V. / Effect of joint alloying of magnesium fluoride film-forming material with CeF<sub>3</sub> and EuF<sub>3</sub> additives on optical and operational properties of coatings (in Russian) // ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. 2011. №6. С.56.
91. Nikiruy K.E., Iliasov A.I., Emelyanov A.V., Sitnikov A.V., et al. / Memristors Based on Nanoscale Layers LiNbO<sub>3</sub> and (Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>x</sub> (LiNbO<sub>3</sub>)<sub>100-x</sub> // *Physics of the Solid State*. 2020. 62(9), 1732-1735.
92. Nikiruy K.E., Emelyanov A.V., Demin V.A., Sitnikov A.V. / Dopamine-like STDP modulation in nanocomposite memristors // *AIP Advances*. 2019. V.9, №6 P.065116.
93. Kijima-Aoki H., Cao Y., Kobayashi N., Takahashi S. / Large magnetodielectric effect based on spin-dependent charge transfer in metal-insulator type Co-(BaF<sub>2</sub>) nanogranular films // *J. Appl. Phys.* 2020. Vol. 128, № 13.
94. Cao Y., Kobayashi N., Zhang Y.W., Ohnuma S., Masumoto H. / Enhanced spin-dependent charge transport of Co-(Al-fluoride) granular nanocomposite by co-separate sputtering // *J. Appl. Phys.* 2017. Vol. 122, № 13. P. 1–7.
95. Mitani S., Fujimori H., Ohnuma S. / Spin-dependent tunneling phenomena in insulating granular systems // *J. Magn. Magn. Mater.* 1997. Vol. 165, № 1–3. P. 141–148.
96. Поклонский Н.А., Горбачук Н.И. / Основы Импедансной Спектроскопии Композитов // 2005. 130 p.



97. Ганьшина Е. А., Вашук М. В. и др. / Эволюция оптических и магнитооптических свойств в нанокompозитах аморфный металл-диэлектрик // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2004. Vol. 5, № 125. P. 1172–1183.
98. Gan'shina E., Garshin V., Perova N., Zikov G. / Magneto-optical properties of nanocomposites ferromagnetic-carbon // J. Magn. Magn. Mater. Elsevier B.V., 2019. Vol. 470. P. 135–138.
99. Buravtsova V.E., Ganshina E.A., Kirov S.A., Kalinin Y.E., et al. / Magneto-optical Properties of Layer-by-Layer Deposited // Dielectric Nanocomposites. 2013. Vol. 2013, № April. P. 16–23.
100. Domashevskaya E.P., Mahdy M.A., Ivkov S.A., Sitnikov A.V., Mahdy I.A. / Asymmetric magnetization reversal processes in amorphous composites  $(\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  // Mater. Chem. Phys. Elsevier B.V., 2022. Vol. 277, № September 2021. P.125480.
101. Aoqui S.I., Munakata M. / Uniaxial anisotropy field and crystalline structures of  $(\text{CoFe})\text{-}(\text{SiO}_2)$  magnetic thin film for operating in the GHz frequency // Mater. Sci. Eng. A. 2005. Vol. 413–414. P. 550–554.
102. Miyamoto M., Kubo T., Fujishiro Y., Shiota K., et al. / Fabrication of Ferromagnetic Co-MgF<sub>2</sub> Granular Film with High Transmittance and Large Faraday Effect for Optical Magnetic Field Sensor // IEEE Trans. Magn. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2018. Vol. 54, № 11.
103. Miyamoto M., Kubo T., Fujishiro Y., Shiota K. / Enhancement of Faraday effect of transparent ferromagnetic Co-MgF<sub>2</sub> granular film by introducing Fabry–Pérot resonant structure // Electr. Eng. Japan. 2019. V.206, № 4. P.3–10.
104. Cao Y., Umetsu A., Kobayashi N., Ohnuma S. / Tunable frequency response of tunnel-type magneto-dielectric effect in Co-MgF<sub>2</sub> granular films with different content of Co // Appl. Phys. Lett. 2017. Vol. 111, № 12.
105. Domashevskaya E.P., Ivkov S.A., Sitnikov A.V., Stogney O.V. / The features of CoFeZr alloy nanocrystals formation in film composites of  $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  // J. Alloys Compd. 2021. Vol. 870. P.159398.
106. The International Centre for Diffraction Data, PDF release 2012. 00-045-1062 // [Electronic resource].
107. The International Centre for Diffraction Data, PDF release 2012. 00-051-0740 // [Electronic resource].
108. The International Centre for Diffraction Data, PDF release 2012. 00-048-1817 [Electronic resource].
109. The International Centre for Diffraction Data, PDF release 2012. 00-006-0696 [Electronic resource].

110. The International Centre for Diffraction Data, PDF release 2012. 01-071-4652 [Electronic resource].
111. The International Centre for Diffraction Data, PDF release 2012. 01-070-2498 [Electronic resource].
112. The International Centre for Diffraction Data, PDF release 2012. 00-033-0417 [Electronic resource].
113. The International Centre for Diffraction Data, PDF release 2012. 00-045-1062 [Electronic resource].
114. The International Centre for Diffraction Data, PDF release 2012. 00-044-1433 [Electronic resource].
115. Koltunowicz T. N., Zukowski P., Boiko O., Czarnacka K. / Capacitive properties of nanocomposite  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})(100-x)$  produced by sputtering with the use of argon and oxygen ions beam // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* Springer US, 2016. Vol. 27, № 2. P. 1171–1176.
116. Ganshina E.A., Garshin V.V., Pripechenkov I.M., Ivkov S.A. / Effect of phase transformations of a metal component on the magneto-optical properties of thin-films nanocomposites  $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$  // *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11, № 7. P. 1–17.
117. Fay D. L. / Sistem Aplikasi Pesan Antar Makanan Berbasis Web Di Omah Pawon Angew // *Chemie Int. Ed* V.6. N11. 1967. P.951-952.
118. Moodera J.S., Mathon G. / Spin polarized tunneling in ferromagnetic junctions // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. Vol. 200, № 1–3. P. 248–273.
119. Slonczewski J.C. / Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier // *Phys. Rev. B*. 1989. Vol. 39, № 10. P. 6995–7002.
120. Jaccarino V., Walker L.R. / Discontinuous occurrence of localized moments in metals // *Phys. Rev. Lett.* 1965. Vol. 15, № 6. P. 258–259.
121. Grössinger R., Hilscher G., Wiesinger G. / Temperature and concentration dependence of magnetization, magnetocrystalline anisotropy and hyperfine parameters in  $\text{Zr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  // *J. Magn. Magn. Mater.* 1981. Vol. 23, № 1. P. 47–58.
122. El-Hilo M., O'Grady K., Chantrell R.W. / The ordering temperature in fine particle systems // *J. Magn. Magn. Mater.* 1992. Vol. 117, № 1–2. P. 21–28.