

УДК 681.586.782

Г.В. Лашкарев<sup>1</sup>, М.В. Радченко<sup>1</sup>, В.И. Лазоренко<sup>1</sup>, М.Э. Бугаева<sup>1</sup>,  
В.И. Сичковский<sup>1</sup>, В.В. Асоцкий<sup>1</sup>, Л.И. Петросян<sup>1</sup>,  
Л.А. Крушинская<sup>2</sup>, Я.А. Стельмах<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины  
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03680

<sup>2</sup>Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины  
г. Киев, ул. Антоновича, 68, Украина, 03150

## ФЕРРОМАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА В МАТРИЦЕ $Al_2O_3$

**Ключевые слова:** ферромагнитные наноконпозиты, ферромагнитные наночастицы, порог перколяции, отрицательное магнитосопротивление, суперпарамагнетизм

Ферромагнитные наноконпозиты  $Co_x(Al_2O_3)_{100-x}$  ( $7,8 < x < 42,2$  ат.%) с толщиной слоя  $1 \pm 5$  мкм получены методом двухступенчатого электронно-лучевого испарения. Установлено, что при содержании Co до 28 ат.% ферромагнитные наноконпозиты обладают суперпарамагнитными, а при 42,2 ат.% – ферромагнитными свойствами. При такой концентрации Co величина отрицательного магнитосопротивления составляет ~1,5% в магнитном поле 6,5 кЭ при 77 К. Изучается возможность управления магниторезистивными свойствами путем изменения содержания ферромагнитных наночастиц и технологических параметров осаждения.

### Введение

Исследование новых магнитных материалов (многослойных структур, гранулированных пленок, манганитов и т. п.) позволило в конце XX века открыть ряд важных магниторезистивных эффектов – гигантское магнитосопротивление в 1988 г. [1, 2] и колоссальное магнитосопротивление в 1993 г. [3], которые представляют значительный интерес как для фундаментальной физики, так и для практического применения.

Отрицательное гигантское магнитосопротивление – это спин-зависимый эффект, обусловленный особенностями рассеяния спин-поляризованных носителей тока в гетерогенных магнитных многослойных структурах [4]. Разновидностью такого эффекта является туннельное магнитосопротивление [5]. Оно наблюдается в структурах типа ферромагнетик–диэлектрик–ферромагнетик и реализуется в том случае, когда две ферромагнитные частицы (или пленки) с размерами порядка нескольких нанометров разделены диэлектрическим барьером, через который возможно туннелирование электронов. К системам с туннельным магнитосопротивлением относят ферромагнитные наноконпозиты (ФМНК), а также многослойные систе-

© Г.В. ЛАШКАРЕВ, М.В. РАДЧЕНКО,  
В.И. ЛАЗОРЕНКО, М.Э. БУГАЕВА,  
В.И. СИЧКОВСКИЙ,  
В.В. АСОЦКИЙ, Л.И. ПЕТРОСЯН,  
Л.А. КРУШИНСКАЯ,  
Я.А. СТЕЛЬМАХ, 2011

мы, содержащие магнитные пленки. ФМНК являются двухфазными гранулированными материалами, в которых наночастицы ферромагнитного металла распределены в диэлектрической матрице [6].

На основе материалов с магниторезистивным эффектом создают сенсоры слабых магнитных полей, которые находят применение в качестве чувствительных элементов в магнитных головках считывания, в медицинских диагностических приборах (для измерения слабых магнитных полей, возбуждаемых органами человека, для анализа ДНК), в промышленных и автомобильных системах контроля [7].

Такой широкий спектр возможного использования магниторезистивных материалов является мотивацией для более подробного исследования их, в том числе ФМНК.

### Экспериментальная часть

Гранулированные слои  $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  ( $7,8 < x < 42,2$  ат.%) толщиной  $1 \div 5$  мкм, осажденные на поликоровые подложки, были получены методом двухтигельного электронно-лучевого испарения, который открывает широкие возможности для создания структур ФМНК путем управляемого построения заданной конфигурации двухфазного твердого тела.

Изменение скорости испарения и конденсации паровых потоков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Co позволило ис-

следовать влияние количества металлической примеси на структуру и свойства полученных композитов. Для определения элементного состава конденсатов использовали рентгеноспектральный микроанализатор (приставка EDX к растровому электронному микроскопу «CamScan-4D») и программу обработки результатов «Inca-2000» (ошибка измерения не превышала  $\pm 0,3\%$ ).

Структуру нанокompозита изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-2100F. Исследование образца  $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  ( $x = 7,8$  ат.%) показало наличие двухфазной структуры ФМНК (рис. 1а), которая имеет вид фрагментированных металлических включений Co (затемнения на микроструктуре образца) в диэлектрической матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Обработка методом Фурье (рис. 1б) позволяет оценить размер ферромагнитной наночастицы (ФМНЧ) Co ( $\sim 3 \div 5$  нм). Дифракционная электронограмма (рис. 1в) указывает на аморфную структуру наночастиц Co и матрицы ФМНК.

Магнитные свойства ФМНК исследованы путем измерения магнитной восприимчивости (МВ), намагничения и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Исследование МВ проведено относительным методом Фарадея с помощью электронных микровесов с автоматической компенсацией в температурном интервале 77–290 К, а исследование намагничен-

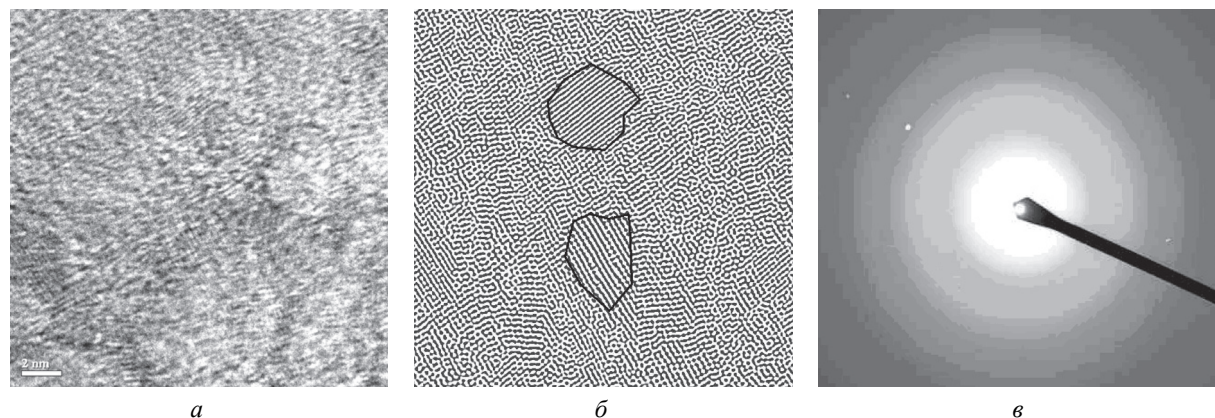


Рис. 1. Микроструктура (а), обработка методом Фурье (выделены области ФМНЧ Co) (б) и электронограмма композита  $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  ( $x = 7,8$  ат.%) (в)

ности – с помощью сверхпроводящего квантового интерферометра (SQUID) в температурном интервале 4,2–250 К. Исследования ЭПР выполнены при комнатной температуре на трехсантиметровом ( $\nu \cong 9,4$  ГГц) спектрометре «Radiopan X-2244» с использованием модуляции магнитного поля на частоте 100 кГц. Электрические свойства и магнитосопротивление изучали в температурном интервале 77–300 К с помощью установки, созданной на базе мультиметра «Keithley-2700/E» с системой сбора данных. Контакты к образцам изготавливали с помощью серебряной электропроводящей пасты.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведена зависимость МВ от температуры для пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с содержанием Со 7,8; 28,2 и 42,2 ат.% при различных условиях напыления (изменялась температура подложки  $T_n$ ).

При исследовании намагниченности ФМНК с 7,8 ат.% Со с помощью SQUID-магнетометра (рис. 3) было обнаружено, что постоянная Вейса равна нулю. Это свидетельствует об отсутствии обменного взаимодействия между наночастицами кобальта при данной концентрации последнего.

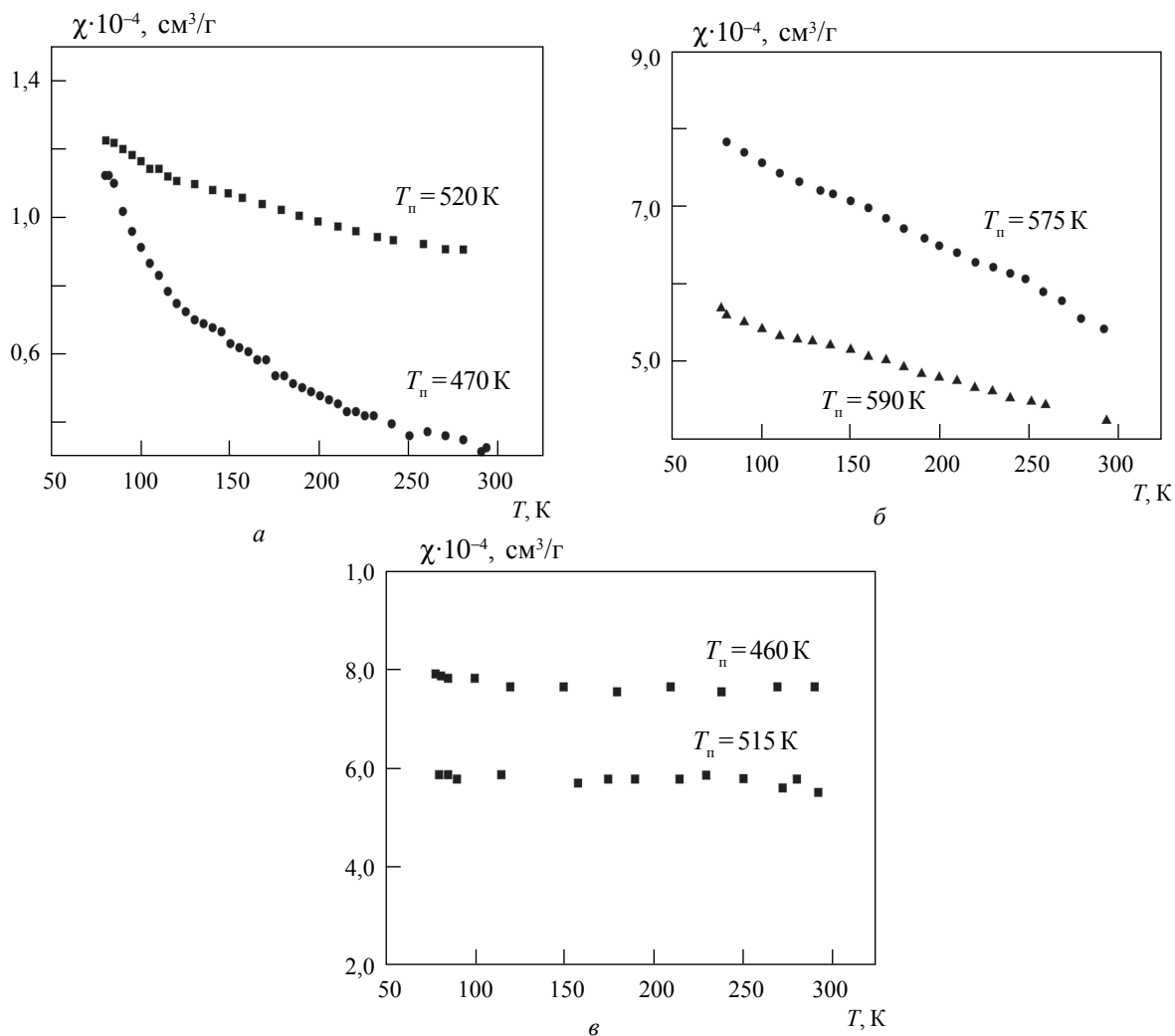


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости ФМНК с содержанием Со 7,8 (а); 28,2 (б) и 42,2 ат.% (в) в магнитном поле 2,5 кЭ

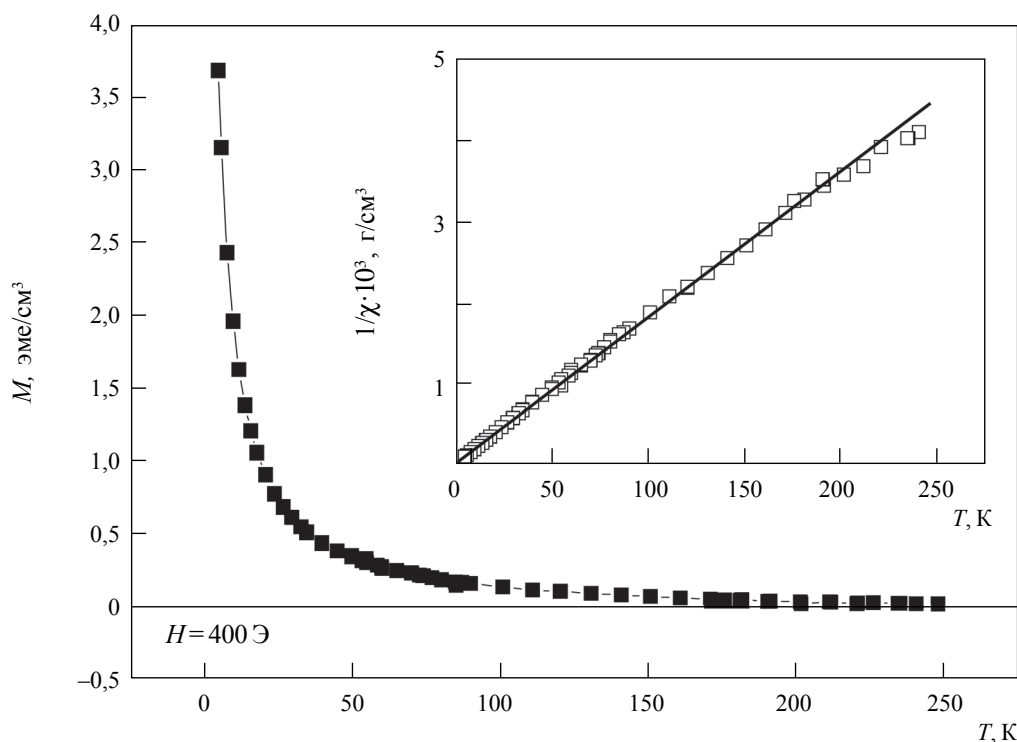


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности ФМНК с содержанием 7,8 ат.% Со

С увеличением содержания кобальта зависимость МВ от температуры перестает подчиняться закону Кюри–Вейса, что вызвано возрастающим взаимодействием между ферромагнитными наночастицами (ФМНЧ). При увеличении концентрации ФМНЧ Со до 42,2 ат.% магнитный момент наночастиц более не зависит от температуры, что связано с возникновением бесконечного ферромагнитного кластера (БФМК), имеющего высокую температуру Кюри ( $T_K$ ). Для массивного металлического кобальта  $T_K = 1400$  К. Рост температуры осаждения в данном случае приводит к более равномерному распределению ФМНЧ Со в матрице, что уменьшает магнитный момент БФМК.

На рис. 4 представлены результаты исследования зависимости намагниченности ФМНК различного состава от магнитного поля.

В образцах с содержанием Со 7,8 ат.% отсутствует петля гистерезиса в интервале от температуры жидкого гелия до комнатной, а

зависимость магнитного момента от магнитного поля нелинейная, что свойственно суперпарамагнитному состоянию ФМНК (рис. 4а). При максимальной концентрации кобальта (42,2 ат.%) петля гистерезиса (ферромагнитное состояние) наблюдается до достижения комнатной температуры (рис. 4в). По значениям коэрцитивности  $H_c$  возможна оценка размера ФМНЧ согласно работе [8]. Так, в случае средней концентрации Со (28,2 ат.%) размер ФМНЧ составляет ~5 нм, что близко к значениям, определенным с помощью ПЭМ. В образцах ФМНК с 28,2 ат.% Со наблюдается переход от суперпарамагнитного состояния в ферромагнитное с понижением температуры (рис. 4б).

Для определения температуры, ниже которой частицы будут вести себя как ферромагнетик, так называемой температуры блокирования  $T_b$ , мы провели исследование намагниченности в двух режимах – охлаждения в нулевом магнитном поле (zero field cooling – ZFC) и ох-

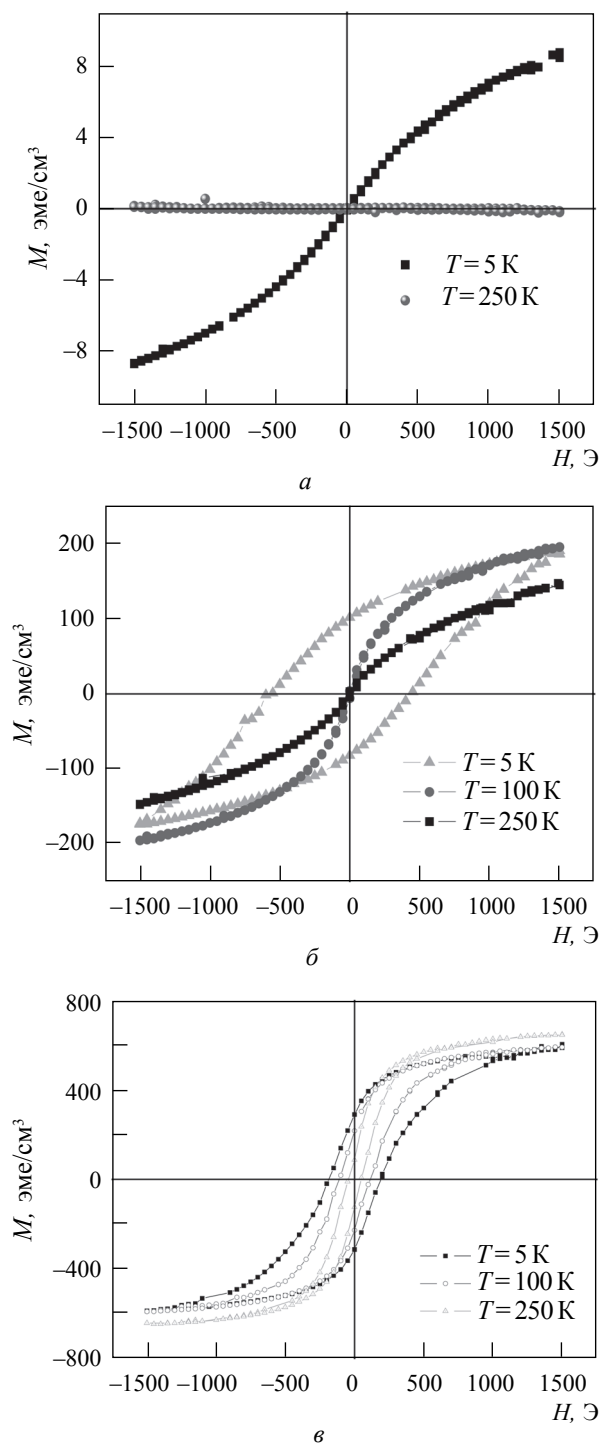


Рис. 4. Зависимость намагниченности ФМНК с содержанием Co 7,8 (а); 28,2 (б) и 42,2 ат.% (в) от магнитного поля

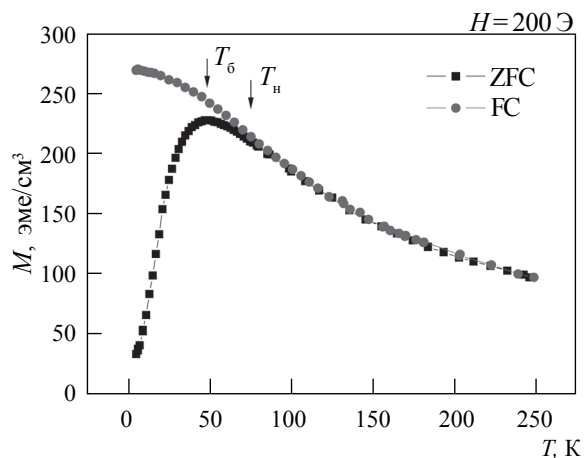


Рис. 5. Температурная зависимость намагниченности (ZFC- и FC-измерения) образца ФМНК с 28,2 ат.% Co

лаждения в ненулевом магнитном поле (field cooling – FC). На рис. 5 представлена температурная зависимость намагниченности ФМНК с 28,2 ат.% Co.

Видно, что кривые FC и ZFC совпадают при высоких температурах, однако начинают расходиться ниже температуры  $T_n$ . При этом кривая ZFC имеет максимум, а кривая FC монотонно возрастает до минимальной температуры измерения (5 K).

Максимум на зависимости ZFC наблюдается при более низких температурах. Такое поведение свидетельствует о распределении ферромагнитных частиц по размерам в исследуемом нанокompозите [9]. Действительно, тогда как магнитный момент  $M$  крупных частиц уже «замерз», т. е. принял фиксированное направление вдоль оси легкого намагничивания частицы ( $T < T_\delta$ ), магнитный момент малых частиц еще меняет со временем свое направление вследствие теплового возбуждения. В результате имеем разброс по температуре перехода от свободной ориентации магнитного момента в пространстве к фиксированной [10].

В слоях ФМНК, содержащих 7,8 ат.% кобальта (рис. 6а), наблюдалась интенсивная линия парамагнитного резонанса  $H_0 \sim 3000$  Э и шириной  $\Delta H = 1000$  Э, не имеющая угловой зависимости и магнитного гистерезиса. Это свя-

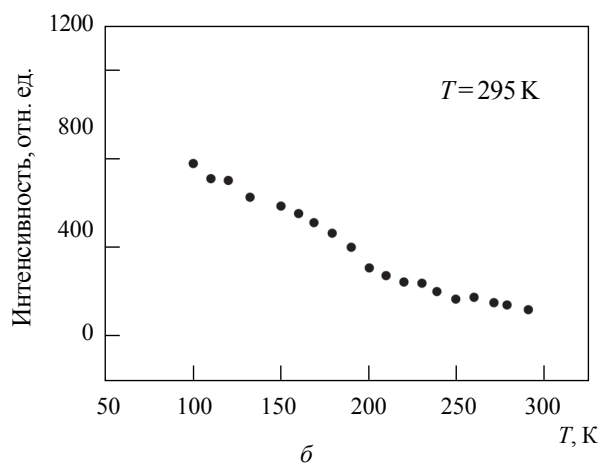
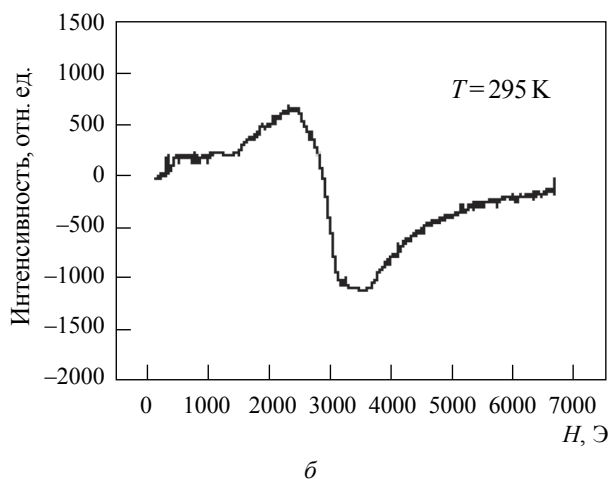
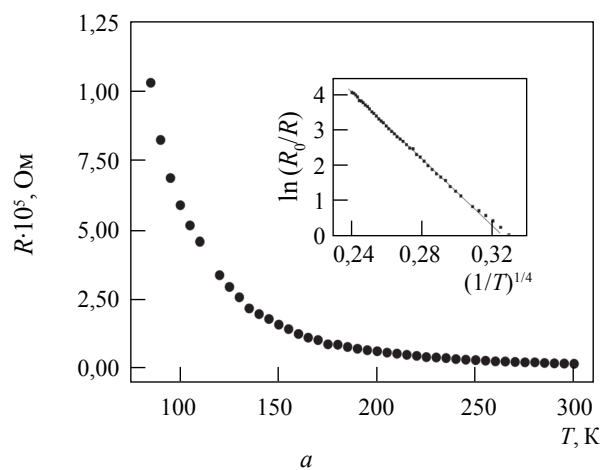
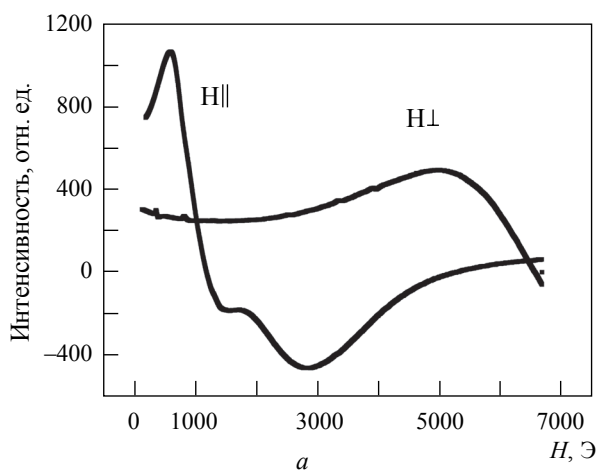


Рис. 6. ЭПР композита с концентрацией наночастиц Co 7,8 ат. % (а); ФМР при содержании наночастиц Co 42,2 ат. % для  $H_{\parallel}$  параллельного и  $H_{\perp}$  перпендикулярного площади образца (б)

Рис. 7. Температурные зависимости электросопротивления ФМНК с содержанием Co 7,8 ат. % (а) и 42,2 ат. % (б)

зано с суперпарамагнитным поведением однодоменных ФМНЧ кобальта.

В слоях с содержанием 42,2 ат. % кобальта наблюдается ферромагнитный резонанс (ФМР), имеющий характерный магнитный гистерезис и сильную угловую зависимость ширины линии от ориентации плоскости образца по отношению к вектору магнитного поля вследствие эффектов размагничивания. Результаты измерений приведены на рис. 6б.

На рис. 7а представлена температурная зависимость электрического сопротивления для

образца  $Al_2O_3$  с содержанием 7,8 ат. % кобальта. Видно, что она имеет активационный характер.

Эта же зависимость в координатах  $\ln(R_0/R) \propto (1/T)^{1/4}$  имеет вид прямой линии, где  $R_0$  – значение при  $T = 77$  К. Можно сделать вывод, что при содержании Co ниже порога протекания (перколяции) выполняется закон Мотта.

Выражение для проводимости в случае прыжкового механизма с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, которые лежат в узкой щели энергий на уровне Ферми, имеет следующий вид (закон Мотта):

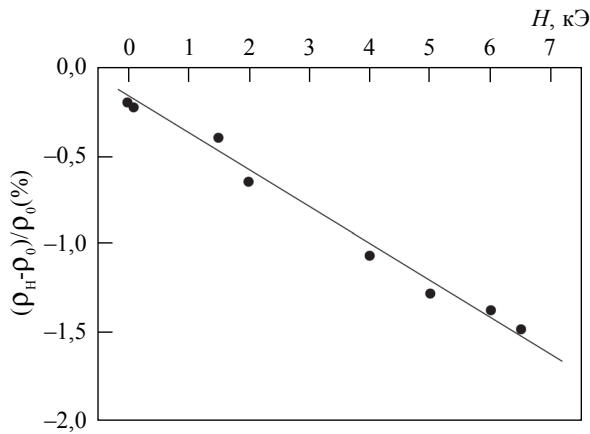


Рис. 8. Зависимость от магнитного поля магнитосопротивления ФМНК, содержащего 42,2 ат.% Со

$$\sigma = e^2 l^2 v_{ph} g(E_F) \exp\left(\frac{B}{T}\right)^{1/4},$$

где  $B = \frac{1,66}{\alpha^3 k g(E_F)} e$  – заряд электрона,  $l$  – длина прыжка,  $v_{ph}$  – фактор спектра фононного взаимодействия,  $T$  – абсолютная температура,  $\alpha$  – радиус локализации волновой функции электрона,  $k$  – постоянная Больцмана,  $g(E_F)$  – плотность локализованных состояний на уровне Ферми. Таким образом, в композите данного состава преобладает перенос заряда путем прыжковой проводимости электронов в диэлектрической матрице. Расчет  $g(E_F)$  дает большие значения вследствие того, что источником локализованных состояний могут быть также оборванные химические связи матрицы и границы раздела матрица–гранула.

Температурная зависимость сопротивления для образца с большим содержанием кобальта 42,2 ат.% представлена на рис.7б. Видно, что величина сопротивления значительно меньше, чем в образцах ФМНК с малой концентрацией Со (7,8 ат.%). Это свидетельствует о возникновении бесконечного ферромагнитного кластера. При такой концентрации кобальта возникают линии токопереноса между наночастицами и условия для туннелирования электронов.

На рис. 8 представлены результаты исследования зависимости магнитосопротивления от приложенного поперечного магнитного поля.

Магнитосопротивление отрицательно, оно возникает вследствие спин-зависимого туннелирования поляризованных электронов между ферромагнитными наночастицами кобальта. Величина его составляет  $\sim 1,5\%$  в поле 6,5 кЭ. Небольшая абсолютная величина магнитосопротивления свидетельствует о том, что в данном случае еще не выполнены условия оптимизации этого параметра, что станет предметом дальнейших исследований.

## Выводы

ФМНК  $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  ( $7,8 < x < 42,2$  ат.%) получены двухтигельным электронно-лучевым испарением с последующей конденсацией паров  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Со на поликоровой подложке при температуре  $T_n = 370\text{--}670$  К.

Установлено, что при содержании кобальта до 28 ат.% ФМНК имеют суперпарамагнитные свойства. Нулевая величина постоянной Вейса свидетельствует об отсутствии обменного взаимодействия между ФМНЧ. В образцах ФМНК с содержанием кобальта 7,8 ат.% наблюдается линия парамагнитного резонанса при  $H_0 \sim 3000$  Э шириной  $\Delta H = 1000$  Э, которая не имеет угловой зависимости и магнитного гистерезиса, что свойственно суперпарамагнитному поведению ФМНЧ кобальта.

В образцах с содержанием 42,2 ат.% Со наблюдается интенсивная линия ферромагнитного резонанса. Она имеет характерный для ФМР магнитный гистерезис и сильную угловую зависимость от ориентации вектора магнитного поля  $H$  относительно плоскости образца вследствие эффектов размагничивания. В образцах ФМНК с 28,2 ат.% Со наблюдаются переход от суперпарамагнитного состояния в ферромагнитное при понижении температуры и явление блокирования магнитных моментов наночастиц кобальта вдоль оси легкого намагничивания.

Исследование транспортных свойств ФМНК выявило, что при содержании Со ниже порога перколяции выполняется закон Мотта, справед-

ливість якого свідечує про домінування переносу заряду від гранули до гранули шляхом тунельної провідності електронів з переменною довжиною тунелювання по локалізованих станах, що знаходяться в вузькій області енергій поблизу рівня Фермі. Спин-залежне розсіювання електронів при кімнатній температурі призводить до негативного магнітосопротивлення величиною  $\sim 1,5\%$  при  $H = 6,5$  кЭ [11].

Виражаємо подяку І.І. Тимофєєвій за визначення рентгеноаморфної структури ФМНК. Робота частково фінансувалася за програмою НАН України «Наносистеми, наночастинки, нанотехнології», проєкт П-13-10(Н).

Феромагнітні наноконстанти  $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  ( $7,8 < x < 42,2$  ат.%) з товщиною плівок  $1 \div 5$  мкм отримано методом двотигельного електронно-променевого випаровування. Встановлено, що при вмісті Co до 28 ат.% феромагнітні наноконстанти мають суперпарамагнітні, а при 42,2 ат.% – феромагнітні властивості. За такої концентрації Co величина негативного магнітоопору становить  $\sim 1,5\%$  у магнітному полі 6,5 кЕ при 77 К. Вивчається можливість управління магніторезистивними властивостями шляхом зміни вмісту феромагнітних наночастинок і технологічних параметрів осадження.

**Ключові слова:** феромагнітні наноконстанти, феромагнітні наночастинки, поріг перколяції, негативний магнітоопір, суперпарамагнетизм

Ferromagnetic nanocomposites  $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  ( $7,8 < x < 42,2$  at.%) with thickness  $1 \div 5$   $\mu\text{m}$  were obtained by Electron Beam Physical Vapor Deposition. It is revealed that at cobalt content up to 28 at.% ferromagnetic nanocomposites displayed superparamagnetic behavior and at the cobalt content to 42.2 at.% have ferromagnetic one. The negative magnetoresistance of the magnitude  $\sim 1.5\%$  in the magnetic field of 6.5 kOe at  $T = 77$  K was observed for the same cobalt concentration. The possibility for control of the magnetoresistive properties by changing

content of ferromagnetic nanoparticles and technological parameters of deposition is under studying.

**Key words:** ferromagnetic nanocomposites, ferromagnetic nanoparticles, percolation threshold, negative magnetoresistance, superparamagnetism

1. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Ge magnetic superlattices / Baibich M.N., Broto J.M., Fert A. et al. // Phys. Rev. Lett. – 1988. – 61. – P. 2472–2480.
2. Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu–Co alloys / Berkowitz A., Young A.P., Mitchell J.R. et al. // Phys. Rev. Lett. – 1992. – 68. – P. 3745–3748.
3. Tokura Y., Tomioka Y. Colossal magnetoresistive manganites // JMMM. – 1999. – 200. – P. 1–23.
4. Никитин С.А. GMR-головки для жорстких дисків взяли Нобелівську премію по фізиці // Соросівський освітній журнал. – 2004. – 8, № 2. – С. 92–98.
5. Изотропное положительное магнитосопротивление наногранулированных композиционных материалов / Стогней О.В., Сытников А.В., Калинин Ю.Е. и др. // Физика твердого тела. – 2007. – 49, вып. 1. – С. 158–164.
6. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Сытников А.В. Наноконструктивные структуры на пути в наноэлектронику // Природа. – 2006. – № 1. – С. 11–19.
7. Юдинцев В. МЭМС-датчики: нанотехнологии наступают // Электроника: наука, технология, бизнес. – 2006. – № 8. – С. 26–30.
8. Магнитные свойства наночастиц 3d-металлов / Г.И. Фролов, О.И. Бачина, М.М. Завьялова, С.И. Равочкин // Журнал технической физики. – 2008. – 78. – С. 101–105.
9. Superparamagnetism of Co–Ferrite Nanoparticles / Vejpravova J.P., Sechovsk V., Niznansk D. et al. – WDS'05 Proceedings of Contributed Papers: Part III – Physics (ed. J. Safrankova), Prague, Matfyzpress. – 2005. – P. 518–523.
10. Jose-Yacamán M., Ascencio J.A., Liu H. The Structure and Shape and Stability of Nanometric Sized Particles // J. Vac. Sci. and Techn. – 2001. – 19. – P. 1091–1107.
11. Lashkarev G.V., Radchenko M.V., Danylenko M.I. Magnetic and electrical properties of ferromagnetic nanocomposites based on Co nanoparticles in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrix // Phys. Status Solidi B. – 2011. – 248, N 7. – P. 1619–1622.