

Влияние ближнего порядка в наночастицах FeCoZr на электрические и магнитотранспортные свойства нанокompозитов FeCoZr–CaF₂

© Ю.В. Касюк¹, Ю.А. Федотова¹, И.А. Свито², Ю.Е. Калинин³, А.В. Ситников³

¹ Национальный центр физики частиц и высоких энергий Белорусского государственного университета, Минск, Белоруссия

² Белорусский государственный университет, Минск, Белоруссия

³ Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

E-mail: julia-nechaj@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 6 марта 2012 г.)

Приведены результаты изучения ближнего порядка в наночастицах FeCoZr методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии (⁵⁷Fe), а также исследования электрических и магнитотранспортных свойств гранулированных нанокompозиционных пленок (FeCoZr)_x(CaF₂)_{100-x} в диапазоне концентраций $x = 16-75$ at.%. Установлена взаимосвязь между давлением кислорода при синтезе нанокompозитов и магнитным состоянием железосодержащих наночастиц. Проанализировано влияние окисления металлических частиц на режимы электропереноса и величину магнитосопротивления в пленках. В нанокompозитах с высоким содержанием FeCoZr ($x \sim 70-75$ at.%) обнаружено формирование преимущественного направления магнитных моментов наночастиц α -FeCo(Zr), перпендикулярного плоскости пленки.

Работа выполнена в рамках Государственной научной программы „Функциональные материалы“ (задание 1.16), а также при поддержке Фонда им. Меновского (Варшава, Польша).

1. Введение

Изучение физических свойств гранулированных нанокompозитов (ГНК), состоящих из наноразмерных металлических частиц, случайным образом распределенных в диэлектрической матрице, представляет интерес как ввиду практической значимости данных материалов для создания магнитоэлектронных устройств, так и вследствие проявляемых ими принципиально новых свойств, связанных с протеканием в наноразмерных материалах иных физических явлений, чем в массивных образцах. Особое место среди физических характеристик, присущих наноматериалам, занимают магнитные свойства. Например, экспериментально установлено, что намагниченность (в расчете на один атом) и магнитная анизотропия наночастиц могут быть заметно выше, чем у массивного материала [1]. Кроме того, у магнитных наноматериалов обнаружен ряд необычных свойств: достаточно высокий туннельный магниторезистивный эффект, аномально большой магнитокалорический эффект и др. [1].

Магнитные свойства наночастиц определяются многими факторами, среди которых следует указать химический состав, тип кристаллической решетки, их размер, форму, состояние поверхности и взаимодействие с окружающей матрицей и соседними гранулами. Таким образом, изменяя морфологию, состав и строение наночастиц, можно влиять на магнитные характеристики материалов на их основе. Важную роль в получении материалов с необходимыми структурными, а следовательно, и физическими параметрами играет процесс синтеза образцов. Применение метода ионно-лучевого напыления позволяет синтезировать ГНК с разнообраз-

ной морфологией наночастиц (гранулы со структурой металлическое ядро–оксидная оболочка [2], анизотропией формы [3] и т.п.) вследствие создаваемых при синтезе условий (высокая кинетическая энергия осаждаемых частиц, выбор атмосферы напыления и содержания в ней химически активных газов, одновременное распыление металлических и диэлектрических компонентов и т.п.).

Особую роль в формировании необходимой структуры и свойств ГНК играет выбор материалов диэлектрической матрицы и металлических частиц, обладающих определенными химическими (состав, сродство к кислороду, энтальпия связи между различными элементами) и физическими (намагниченность, коэрцитивная сила, электропроводность, поверхностная энергия) свойствами. Ранее было показано [2–6], что методом ионно-лучевого распыления металлического (FeCoZr, FeCoV, CoNbTa) и диэлектрического (Al₂O₃, SiO₂, Pb(Zr,Ti)O₃ и т.п.) материалов удается синтезировать нанокompозиты с гранулированной структурой, которые обладают практически важными свойствами. Среди них значительный магниторезистивный эффект, возникающий в результате поверхностного окисления металлических частиц (FeCoZr–Al₂O₃ [6]), анизотропия формы частиц (рост в направлении, перпендикулярном плоскости образца) (Co–Al–O [3]), позволяющие применять указанные материалы при разработке сенсоров магнитного поля и носителей со сверхвысокой плотностью записи информации.

В качестве объекта исследования в настоящей работе выбраны ГНК-пленки FeCoZr–CaF₂ с варьируемым соотношением металлической и диэлектрической фракций для изучения возможности формирования в данных

материалах скоррелированных по направлению магнитных моментов металлических частиц, перпендикулярных плоскости пленки. Добавление кислорода при синтезе композитов являлось дополнительным фактором, позволяющим варьировать магнитное состояние гранул и механизмы электротранспорта в образцах.

2. Объект исследования и методика эксперимента

ГНК-пленки $(\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$ ($16 \leq x \leq 75$ at.%) синтезировались методом ионно-лучевого распыления составных мишеней в атмосферах аргона и аргона с кислородом ($P_{\text{O}} = 4.3 \cdot 10^{-3}$ и $9.8 \cdot 10^{-3}$ Pa) на подложки алюминия и ситалла [7]. Толщина пленок составляет порядка $\sim 0.5\text{--}2 \mu\text{m}$ при напылении на подложки из ситалла и $2\text{--}6 \mu\text{m}$ в случае напыления пленок на алюминиевую фольгу. Концентрации химических элементов, входящих в состав композитов, измерялись с помощью электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализатора в составе растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP с точностью ~ 1 at.%.

Анализ структурно-фазового и магнитного состояния железосодержащих гранул в ГНК-пленках проводился методом ядерной гамма-резонансной (ЯГР) спектроскопии на изотопе ^{57}Fe в просвечивающей геометрии при комнатной температуре с использованием источника $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ (40 mCi). Обработка спектров осуществлялась с помощью программы MOSMOD в предположении распределения сверхтонких магнитных полей H_{hf} и квадрупольных расщеплений Δ [8]. Все изомерные сдвиги δ приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$.

Концентрационные и температурные зависимости удельного сопротивления ρ , а также полевые (0–8 Т) зависимости магнитосопротивления (МС) $\Delta\rho/\rho_0$ нанокompозитов измерялись стандартным двухзондовым методом с помощью системы High Field Measurement System на базе рефрижератора замкнутого цикла Cryogenic Limited (4–300 К). В случае измерения МС магнитное поле прикладывалось перпендикулярно плоскости образца и направлению электрического тока.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Ближний порядок в наночастицах FeCoZr . ЯГР-спектры ГНК-пленок $\text{FeCoZr}\text{--}\text{CaF}_2$, синтезированных в атмосфере, не содержащей кислорода, показаны на рис. 1. Аппроксимация спектров образцов с малыми концентрациями FeCoZr ($x \sim 29\text{--}39$ at.%) проводилась с помощью дублетов D_1 и D_2 , сверхтонкие параметры которых соответствуют частицам металлического сплава $\alpha\text{-FeCo(Zr)}$ в суперпарамагнитном (СП) состоянии (табл. 1) [9]. ЯГР-спектры пленок с высоким содержанием FeCoZr ($x \sim 73$ at.%) обрабатывались секстетами S_1 и S_2 , описывающими сеть ферромагнитно-взаимодействующих частиц $\alpha\text{-FeCo(Zr)}$, т.е. частиц в

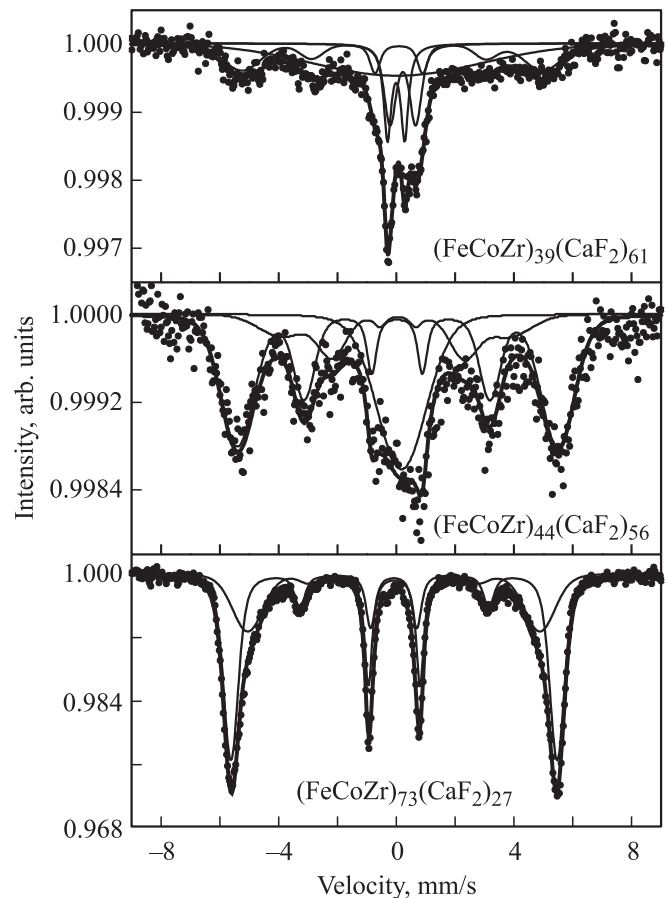


Рис. 1. ЯГР-спектры ГНК-пленок $\text{FeCoZr}\text{--}\text{CaF}_2$ различного состава, синтезированных в атмосфере аргона. Точки — экспериментальные данные, сплошная огибающая линия — аппроксимация спектров, тонкие линии — подспектры.

магнитоупорядоченном состоянии. В аппроксимацию спектров ГНК-пленок с промежуточным содержанием FeCoZr ($x \sim 39\text{--}44$ at.%) добавлен дополнительный подспектр — уширенный синглет C . Он характеризует металлические наночастицы в переходном состоянии от СП к ферромагнитно-упорядоченному, т.е. размер данных частиц находится вблизи критического размера, отделяющего СП частицы от частиц в ферромагнитном состоянии (~ 10 nm для $\alpha\text{-Fe}$ [10]).

С увеличением концентрации FeCoZr в неокисленных ГНК наблюдается увеличение вклада магнитных секстетов, рост их сверхтонкого магнитного поля H_{hf} и уменьшение ширины спектральных линий (табл. 1 и рис. 1). Это свидетельствует об увеличении размеров и агрегации частиц $\alpha\text{-FeCo(Zr)}$, а также об усилении ферромагнитного взаимодействия между ними. Присутствие уширенного синглета C в ЯГР-спектрах ГНК-пленок в широком диапазоне концентраций (29–44 at.% FeCoZr), а также одновременное присутствие в спектре образца $(\text{FeCoZr})_{39}(\text{CaF}_2)_{61}$ СП дублетов и магнитного секстета свидетельствуют о широком распределении гранул по размерам. Следует также обратить внимание на присутствие синглета C в спектрах пленок с достаточно

Таблица 1. Сверхтонкие параметры ЯГР-спектров наноконпозитов FeCoZr–CaF₂ различного состава, синтезированных в атмосфере аргона ($P_O = 0$)

Состав	Подспектр	δ , mm/s	Δ , mm/s	H_{hf} , T	A, %
(FeCoZr) ₂₉ (CaF ₂) ₇₁	D_1	0.04	0.47	–	51
	D_2	0.15	1.02	–	36
	C	–0.01	–	–	13
(FeCoZr) ₃₉ (CaF ₂) ₆₁	D_1	–0.01	0.50	–	15
	D_2	0.22	0.87	–	18
	C	0.01	–	–	40
	S_1	–0.02	–0.11	31.8	27
(FeCoZr) ₄₄ (CaF ₂) ₅₆	S_1	0.03	0.01	33.9	54
	S_2	0.01	–0.05	24.0	18
	C	0.18	–	–	28
(FeCoZr) ₇₃ (CaF ₂) ₂₇	S_1	0.03	0	34.4	65
	S_2	0.02	0	30.8	35

Примечание. δ — изомерный сдвиг, Δ — квадрупольное расщепление, H_{hf} — сверхтонкое магнитное поле, D_1, D_2 — дублеты, C — синглет, S_1, S_2 — секстеты.

низким содержанием FeCoZr (до 29 at.%), что помимо большого размера частиц α -FeCo(Zr) может также указывать на наличие ферромагнитного взаимодействия между ними. Данная особенность характерна для ГНК-пленок FeCoZr–CaF₂ и отличает их от композитов FeCoZr–Al₂O₃ близких составов. Для последних минимальная концентрация металлической фракции, при которой на спектрах при комнатной температуре наблюдается магнитно-расщепленный секстет, зарегистрирована в области $x = 44$ –47 at.% [9]. При тех же концентрациях, согласно анализу электрических свойств, происходит контакт между частицами и образование крупных агрегаций и цепочек из гранул [2,11].

Еще одна отличительная особенность ЯГР-спектров ГНК FeCoZr–CaF₂ заключается в наблюдаемом соотношении интенсивностей спектральных линий в секстетях ($h_3 : h_2 : h_1$), которое для пленки (FeCoZr)₇₃(CaF₂)₂₇ составляет $3 : \sim 0.3 : 1$ (рис. 1). Это является следствием сонаправленной ориентации сверхтонкого магнитного поля на ядрах железа и потока γ -квантов (под малым углом). Данное наблюдение свидетельствует о практически перпендикулярной плоскости пленки ориентации магнитных моментов атомов Fe. Оценка угла между нормалью к плоскости пленки (направлением γ -квантов) и направлением магнитных моментов металлических частиц с помощью соотношения интенсивностей линий $K = h_2 : h_1$ по формуле [12]

$$\theta = \arccos \sqrt{\frac{4 - K}{4 + K}} \quad (1)$$

приводит к значению $\theta \sim 20^\circ$ для пленки (FeCoZr)₇₃(CaF₂)₂₇. Подобная ситуация не является типичной для тонких пленок, для которых характерно направление магнитных моментов гранул в плоскости образца, что соответствует соотношению спектральных

линий 3:4:1. Также данное соотношение не является типичным для композиционных материалов, полученных неравновесными методами синтеза, одним из которых является ионно-лучевое распыление. В таком случае для материала характерно отсутствие преимущественной ориентации магнитных моментов гранул, что отражается в соотношении спектральных линий, близком к 3:2:1 [8,12]. Для сравнения в ГНК-пленках FeCoZr–Al₂O₃, полученных тем же методом напыления при таких же условиях, изучаемое соотношение изменялось в диапазоне 3 : 1–1.5 : 1 [13].

Возникновение преимущественного направления магнитных моментов гранул, перпендикулярного плоскости пленки, вероятно, связано с анизотропией формы металлических частиц, т.е. с ростом столбчатых структур. Причины подобной анизотропии роста нуждаются в детальном изучении, однако, вероятнее всего, они связаны с большой разницей в величине поверхностных энергий FeCoZr и CaF₂, играющей значительную роль в процессах упорядочения частиц при напылении.

Результаты аппроксимации ЯГР-спектров окисленных ГНК-пленок FeCoZr–CaF₂ приведены на рис. 2. Сверхтонкие параметры соответствующих спектров представлены в табл. 2. Наиболее простая спектральная картина характерна для пленок, синтезированных при большем P_O ($9.8 \cdot 10^{-3}$ Pa). Их спектры независимо от состава пленок аппроксимированы в предположении двух немагнитных (СП) дублетов D^{2+} и D^{3+} , характеризующих (согласно параметрам [9]) частицы железа в окисленном состоянии Fe²⁺ и Fe³⁺ соответственно. Отсутствие подспектров, относящихся к частицам α -FeCo(Zr) (в неокисленном состоянии), свидетельствует о полном окислении железосодержащих металлических гранул при таком давлении кислорода.

Таблица 2. Сверхтонкие параметры ЯГР-спектров наноконпозитов FeCoZr–CaF₂ различного состава, синтезированных в кислородсодержащей атмосфере ($P_O = 4.3 \cdot 10^{-3}$ и $9.8 \cdot 10^{-3}$ Pa)

Состав, P_O	Подспектр	δ , mm/s	Δ , mm/s	H_{hf} , T	A, %
(FeCoZr) ₃₆ (CaF ₂) ₆₄ , $P_O = 4.3 \cdot 10^{-3}$ Pa	D^{3+}	0.42	0.82	–	77
	D^{2+}	0.95	2.07	–	23
(FeCoZr) ₄₃ (CaF ₂) ₅₇ , $P_O = 4.3 \cdot 10^{-3}$ Pa	S	0.15	0.06	30.4	18
	C	0	–	–	45
	D^{3+}	0.27	0.63	–	21
	D^{2+}	0.61	1.33	–	16
(FeCoZr) ₇₄ (CaF ₂) ₂₆ , $P_O = 4.3 \cdot 10^{-3}$ Pa	S	0.04	–0.01	33.1	41
	D_{ox}	0.45	1.60	–	14
	S_{ox}	0.35	0.05	34.8	45
(FeCoZr) ₃₈ (CaF ₂) ₆₂ , $P_O = 9.8 \cdot 10^{-3}$ Pa	D^{3+}	0.35	0.85	–	72
	D^{2+}	0.77	1.59	–	28
(FeCoZr) ₇₁ (CaF ₂) ₂₉ , $P_O = 9.8 \cdot 10^{-3}$ Pa	D^{3+}	0.39	0.76	–	66
	D^{2+}	0.84	1.59	–	34

Примечание. D^{2+}, D^{3+}, D_{ox} — дублеты, C — синглет, S, S_{ox} — секстеты.

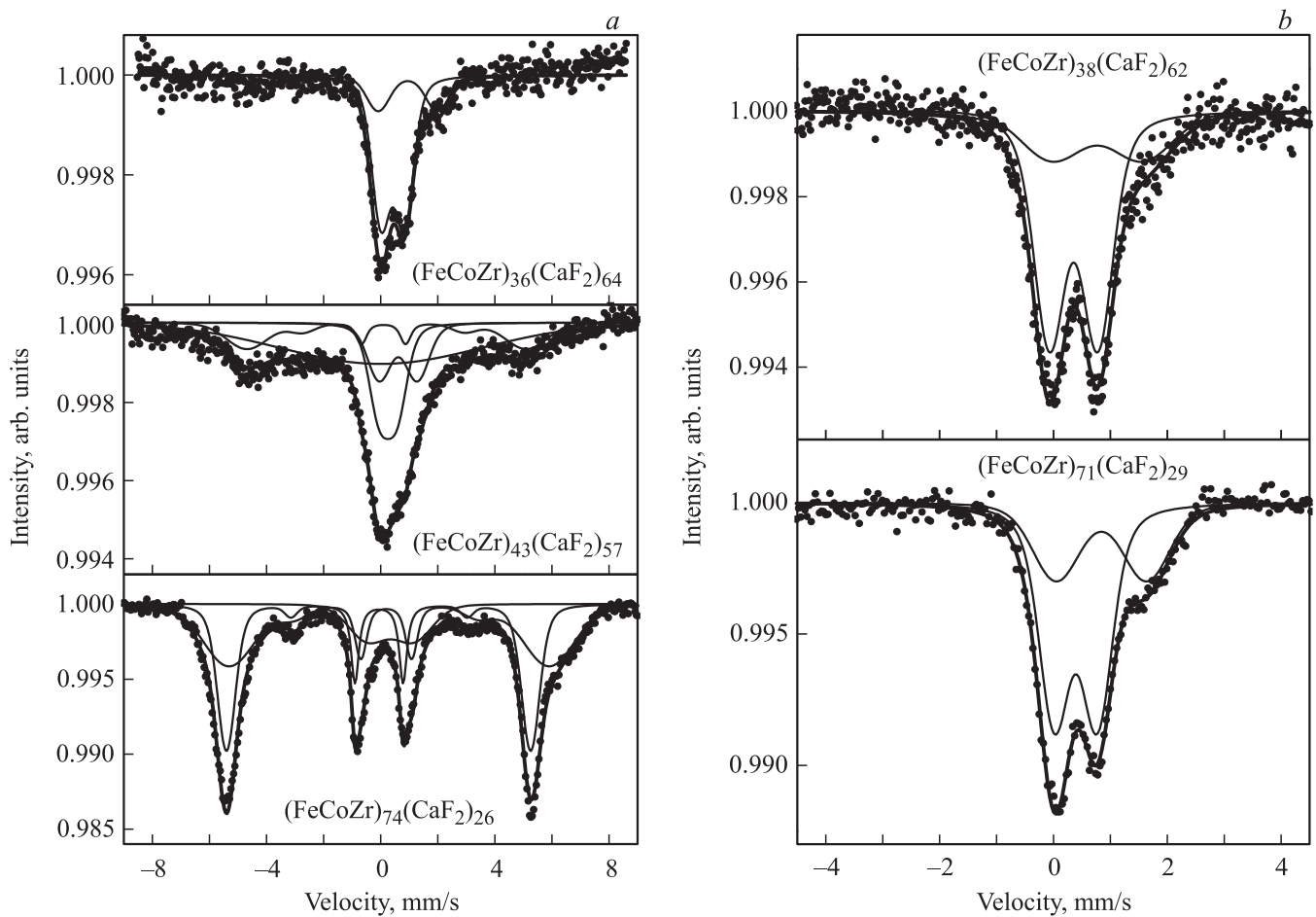


Рис. 2. ЯГР-спектры ГНК-пленок FeCoZr–CaF₂ различного состава, синтезированных в кислородсодержащей атмосфере: $P_{O_2} = 4.3 \cdot 10^{-3}$ (a) и $9.8 \cdot 10^{-3}$ Па (b). Точки — экспериментальные данные, сплошная огибающая линия — аппроксимация спектров, тонкие линии — подспектры.

Более сложная спектральная картина наблюдается для наноконкомпозитов, синтезированных при $P_{O_2} = 4.3 \cdot 10^{-3}$ Па (рис. 2, a). Она связана с одновременным присутствием в спектрах компонент, характеризующих как неокисленные частицы α -FeCo(Zr) (секстет S , синглет C), так и оксиды Fe(Co) (дублеты D^{3+} и D^{2+} , секстет S_{ox}). Наблюдаемое с ростом концентрации FeCoZr в пленках увеличение размера гранул, их агломерация и усиление взаимодействия между ними характерны как для неокисленных частиц α -FeCo(Zr), так и для формируемых в композите оксидов (появление секстета S_{ox}).

Таким образом, исследование методом ЯГР-спектроскопии ближнего порядка в железосодержащих гранулах в зависимости от давления кислорода при синтезе ГНК-пленок подтвердило увеличение степени окисления частиц с ростом P_{O_2} .

Следует обратить внимание на тот факт, что наблюдаемые в спектре частично окисленного наноконкомпозита (FeCoZr)₇₄(CaF₂)₂₆ секстеты также обладают соотношением спектральных линий 3 : ~ 0.2 : 1, что близко к наблюдаемому для неокисленной пленки соответствующего состава. Это свидетельствует о наличии анизотропии

роста частиц металлического сплава также в частично окисленных композитах с высоким содержанием FeCoZr.

3.2. Электрические и магнитотранспортные свойства. Зависимости от состава образцов электрического сопротивления ГНК-пленок FeCoZr–CaF₂, синтезированных в бескислородной и кислородсодержащей атмосфере ($P_{O_2} = 4.3 \cdot 10^{-3}$ и $9.8 \cdot 10^{-3}$ Па), приведены на рис. 3. Очевидно, что с добавлением кислорода при синтезе, а также с ростом давления кислорода наблюдается постепенное увеличение удельного сопротивления композитов ρ , обусловленное частичным либо полным окислением металлических гранул.

Из рис. 3 видно также, что для всех композитов удельное сопротивление уменьшается с увеличением вклада металлического компонента, что является закономерным следствием увеличения низкоомной составляющей материала. Можно отметить, что для ГНК-пленок, синтезированных в аргоне, наблюдаются два прямолинейных участка кривой, имеющие разный угол наклона к оси x , т.е. обладающие разной скоростью уменьшения сопротивления с увеличением концентрации. По

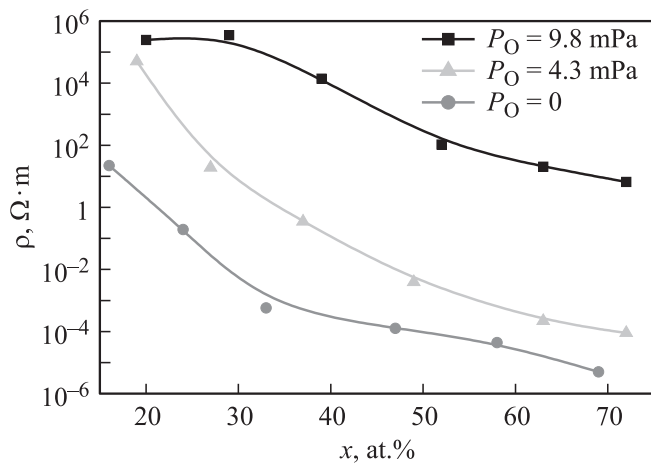


Рис. 3. Концентрационные зависимости удельного сопротивления ГНК-пленок $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$, синтезированных в атмосфере аргона (при $P_{\text{O}} = 0$) и аргона с кислородом.

положению перегиба кривой можно предположить, что порог перколяции данной серии композитов находится в области концентраций $x = 30-40$ at.%, что согласуется с результатами ЯГР-спектроскопии, зафиксировавшей магнитное взаимодействие между частицами $\alpha\text{-FeCo(Zr)}$ при $x \geq 39$ at.% (рис. 1). Монотонное уменьшение сопротивления окисленных нанокомпозитов с ростом концентрации FeCoZr может свидетельствовать об отсутствии порога перколяции для пленок, синтезированных в атмосфере аргона и кислорода.

Температурные зависимости удельного сопротивления ГНК $\text{FeCoZr}-\text{CaF}_2$ различных составов, синтезированных в бескислородной атмосфере, приведены на рис. 4, а. Как видно из рисунка, сопротивление композитов преимущественно возрастает с уменьшением температуры, т.е. материал обладает отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС). Это свидетельствует о неметаллическом (туннельном) характере проводимости ГНК-пленок $(\text{FeCoZr})_{24}(\text{CaF}_2)_{76}$

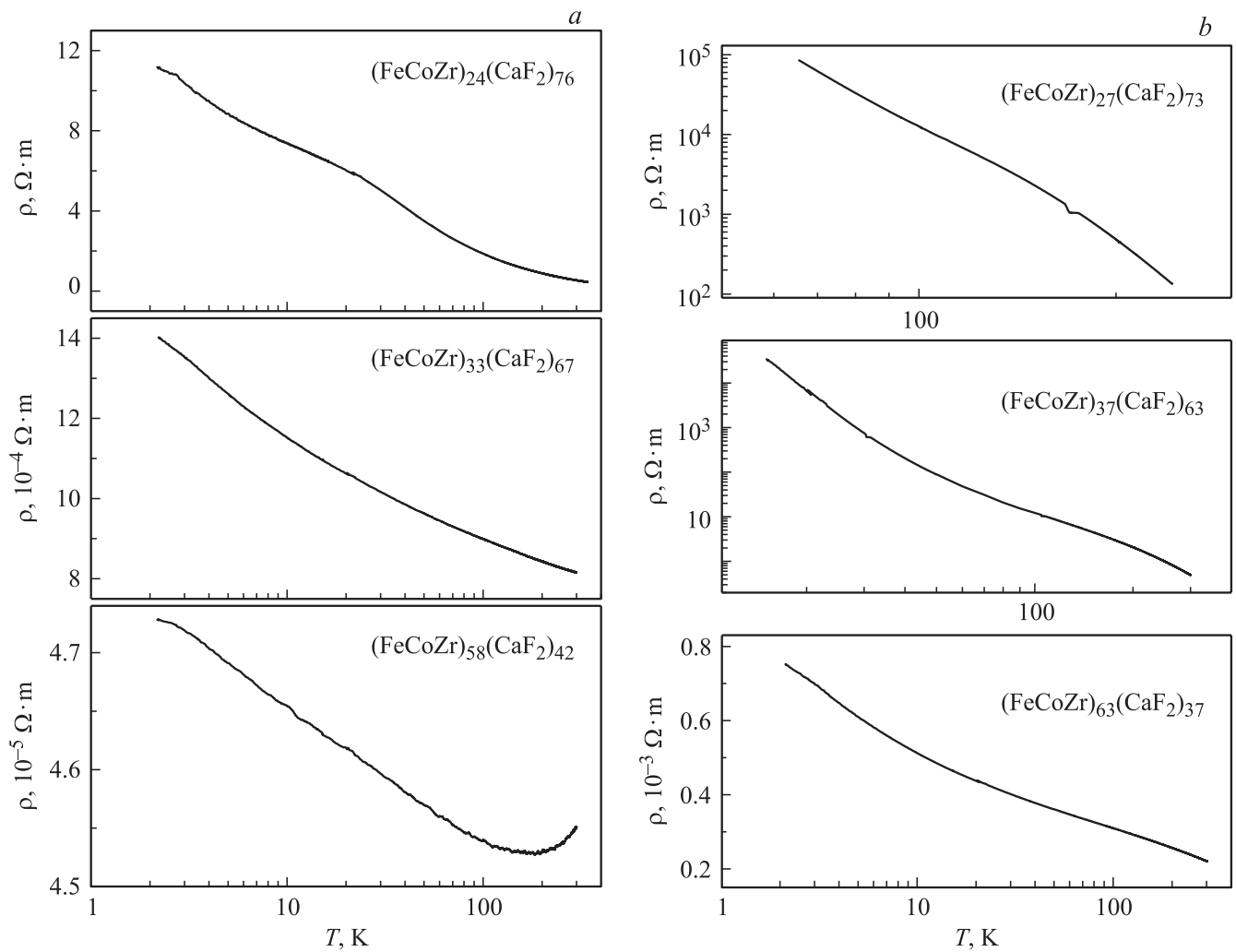


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления ГНК-пленок $\text{FeCoZr}-\text{CaF}_2$, синтезированных в бескислородной (а) и кислородсодержащей ($P_{\text{O}} = 4.3 \cdot 10^{-3}$ Pa) (b) атмосфере.

и $(\text{FeCoZr})_{33}(\text{CaF}_2)_{67}$, синтезированных в аргоне. Очевидно, что характер температурной зависимости сопротивления ГНК $(\text{FeCoZr})_{58}(\text{CaF}_2)_{42}$ меняется (рис. 4, *a*) в интервале температур 170–300 К, где для него наблюдается положительный ТКС. Это свидетельствует о переходе к преимущественно металлическому режиму проводимости в материале такого состава. Как правило, в ГНК-пленках с высоким содержанием металлической фракции наблюдается формирование протяженных цепочек из металлических гранул, образующих сплошную металлическую сеть. Следовательно, проводимость композитов определяется в основном электропереносом по металлическим каналам.

Для ГНК-пленок, синтезированных в кислородсодержащей атмосфере ($P_{\text{O}} = 4.3 \cdot 10^{-3}$ Па), характерно наличие отрицательного ТКС для каждого из исследованных составов во всем диапазоне температур (рис. 4, *b*). Это может свидетельствовать о наличии оксидных оболочек вокруг металлических гранул либо дополнительных оксидных прослоек между частицами, препятствующих их объединению в перколяционную сеть и электропереносу по металлическим цепочкам. Следует также обратить внимание на достаточно низкие значения удельного сопротивления нанокompозита $(\text{FeCoZr})_{63}(\text{CaF}_2)_{37}$ (рис. 4, *b*), вероятно свидетельствующие о том, что данный состав близок к порогу перколяции. Нанокompозиты, синтезированные при более высоком давлении кислорода ($P_{\text{O}} = 9.8 \cdot 10^{-3}$ Па), также характеризуются отрицательными величинами ТКС (зависимости не показаны), но существенно более высокими значениями удельного электросопротивления (не менее $10 \Omega \cdot \text{m}$ при комнатной температуре для образца с максимальным содержанием металлического сплава). Это является следствием отмеченного ранее полного окисления нанокompозитов, синтезированных в данной атмосфере.

Анализ МС нанокompозитов $\text{FeCoZr}-\text{CaF}_2$ различных составов, синтезированных в бескислородной атмосфере, показал, что в пленках с составами $x = 24-33$ ат.%. (рис. 5) преобладает неметаллический (туннельный) механизм проводимости, о чем свидетельствуют отрицательные значения МС во всем исследуемом интервале температур. Это согласуется с результатами измерения их температурных зависимостей электросопротивления. С увеличением концентрации FeCoZr характерно ослабление эффекта МС в неокисленных ГНК-пленках, что является следствием смены режимов проводимости в них с туннельного на металлический. Помимо прочего, о расположении состава $(\text{FeCoZr})_{33}(\text{CaF}_2)_{67}$ в окрестности порога перколяции свидетельствует температурная независимость величины эффекта отрицательного МС данной пленки [14]. За порогом перколяции ($x = 58$ ат.%) МС пленок характеризуется близкими к нулю значениями, что вызвано преобладанием в них проводимости металлического типа.

Полевые и температурные зависимости МС нанокompозитов, синтезированных при $P_{\text{O}} = 4.3 \cdot 10^{-3}$ Па, приведены на рис. 6, *a* и *b* соответственно. Окисленные

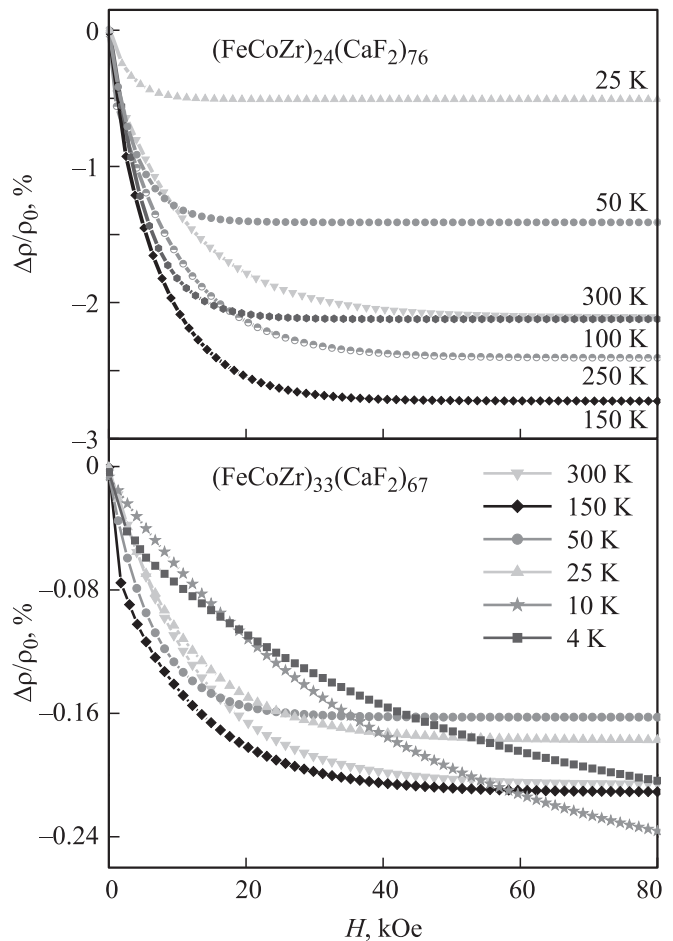


Рис. 5. Зависимости $\Delta\rho/\rho_0(H)$ нанокompозитов $\text{FeCoZr}-\text{CaF}_2$ различного состава, синтезированных в атмосфере аргона.

нанокompозиты $\text{FeCoZr}-\text{CaF}_2$ обладают отрицательным МС во всем исследованном диапазоне концентраций ($x = 27-63$ ат.%), что связано с отсутствием перколяционного перехода в пленках вследствие окисления металлических гранул и формирования дополнительных препятствий для агломерации частиц в виде оксидных прослоек. Спин-зависимый (туннельный) механизм проводимости, присущий нанокompозитам этой серии, характеризуется значительным усилением магниторезистивного эффекта с понижением температуры (рис. 6, *b*), связанным с уменьшением роли температурных флуктуаций, приводящих к разупорядочению магнитных моментов гранул, между которыми происходит туннелирование.

Следует обратить внимание на то, что ЯГР-спектроскопия зафиксировала наличие магнитного взаимодействия между металлическими гранулами в композитах с составами $x \geq 43$ ат.% (рис. 2, *a*). Однако, согласно результатам измерения МС, преобладающим механизмом электротранспорта в образцах данных составов является туннелирование, что свидетельствует об отсутствии сплошного токопроводящего кластера или цепочек из контактирующих гранул даже в пленках с высоким содержанием FeCoZr . Это может свидетельствовать о

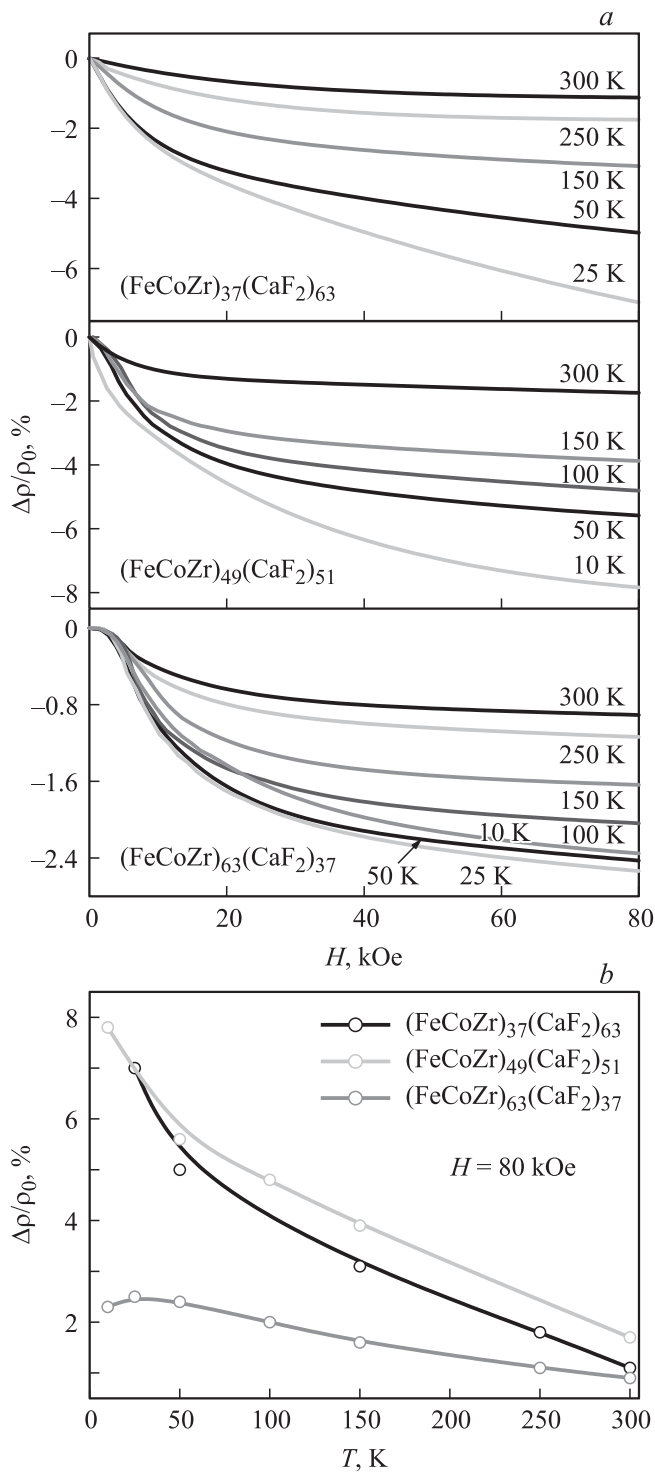


Рис. 6. Зависимости $\Delta\rho/\rho_0(H)$ (a) и $\Delta\rho/\rho_0(T)$ (b) ГНК-пленок FeCoZr–CaF₂ различного состава, синтезированных в кислородсодержащей атмосфере ($P_{\text{O}} = 4.3 \cdot 10^{-3}$ Па).

более сильном окислении ГНК-пленок, нанесенных на ситалловые подложки (для измерения электрических свойств), чем в случае подложек из алюминия (для исследований методом ЯГР-спектроскопии). Кроме того, может наблюдаться запаздывание электрического порога

перколяции относительно магнитного вследствие того, что магнитное взаимодействие между гранулами действует на расстоянии, тогда как для протекания электрического тока необходим контакт между частицами.

Величина магниторезистивного эффекта в ГНК-пленках FeCoZr–CaF₂, полученных при $P_{\text{O}} = 9.8 \cdot 10^{-3}$ Па, близка к нулю, что связано с полным окислением металлических гранул в образцах.

Сравнительный анализ полевых зависимостей МС композитов с близкими составами, синтезированных в разных атмосферах (Ar и Ar + O₂), показывает, что окисление приводит к росту эффекта МС в пленках с $x = 37-62$ at.% (ср. рис. 5 и 6), но к снижению данной величины для $x = 24-27$ at.% (кривые не приведены). Так, рост МС композита $(\text{FeCoZr})_{37}(\text{CaF}_2)_{63}$ в результате окисления (по сравнению с соответствующим значением для пленки с $x = 33$ at.%, напыленной в аргоне), очевидно, связан с эффектами, вызванными частичным окислением металлических гранул. К данным эффектам можно отнести отсутствие порога перколяции либо его смещение в область более высоких концентраций FeCoZr, что снижает вклад металлического механизма проводимости в общий транспорт электронов. Ряд авторов связывает усиление эффекта МС вследствие окисления с гомогенизацией размеров металлических гранул [15], а также с особым магнитным состоянием формируемых вокруг частиц оксидных оболочек, являющихся так называемыми „спиновыми фильтрами“ для туннелирующих электронов [16–18] и т.п. Уменьшение МС в результате окисления для пленок с $x = 24-27$ at.% может быть вызвано увеличением за счет формирующегося оксидного слоя толщины непроводящей (слабо проводящей) прослойки между металлическими гранулами, представляющей собой барьер для электронов. Другими словами, состав $(\text{FeCoZr})_{27}(\text{CaF}_2)_{73}$ является неоптимальным для туннелирования электронов вследствие наличия широкого диэлектрического барьера между гранулами, дополнительно уширяющегося за счет оксидных оболочек, формируемых вокруг частиц.

Невысокие значения магниторезистивного эффекта, характерные для ГНК FeCoZr–CaF₂, не превышающие при комнатной температуре 2%, значительно уступают по величине соответствующему параметру пленок FeCoZr–Al₂O₃, для которых в частично окисленном состоянии эффект МС составлял порядка 6% [6]. Можно предположить, что данные различия частично обусловлены анизотропией роста металлических гранул, зафиксированной ЯГР-спектроскопией для пленок с высоким содержанием FeCoZr (рис. 1, 2). Перпендикулярное плоскости пленки направление магнитных моментов частиц не наблюдалось для композитов FeCoZr–Al₂O₃ [2,9,13]. Поскольку в процессе измерения МС магнитное поле прикладывается перпендикулярно плоскости образца, оно направлено вдоль либо под малым углом к направлению магнитных моментов гранул. Следовательно, эффект „выравнивания“ спинов в направлении магнитного поля не будет играть такой

значительной роли в транспорте носителей заряда, как в случае хаотически направленных магнитных моментов частиц.

4. Заключение

Таким образом, методом ЯГР-спектроскопии установлено, что синтез ГНК-пленок $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$ в кислородсодержащей среде приводит к частичному ($P_{\text{O}} = 4.3 \cdot 10^{-3}$ Па) либо полному ($P_{\text{O}} = 9.8 \cdot 10^{-3}$ Па) окислению железосодержащих гранул в композитах.

В неокисленных ГНК-пленках в диапазоне $x = 33-58$ at.% наблюдается порог перколяции, связанный с образованием в них токопроводящих путей и переходом от туннельного механизма проводимости при малых концентрациях FeCoZr к металлическому при высоких значениях x . Окисление приводит к исчезновению порога перколяции вследствие образования оксидных прослоек между частицами (оксидных оболочек), препятствующих их объединению в проводящую сеть. Таким образом, частичное окисление гранул определяет туннельный механизм электротранспорта в пленках всех исследованных составов. Образование оксидов тем не менее не препятствует ($P_{\text{O}} = 4.3 \cdot 10^{-3}$ Па) магнитному взаимодействию между частицами $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr})$ в пленках с высоким содержанием FeCoZr ($x > 40$ at.%).

Наблюдаемое усиление магниторезистивного эффекта в нанокompозитах с $x \geq 37$ at.%, синтезированных в кислородсодержащей атмосфере ($P_{\text{O}} = 4.3 \cdot 10^{-3}$ Па), по сравнению с пленками соответствующих составов, полученными в аргоне, очевидно, связано с частичным окислением металлических гранул, приводящим к исчезновению порога перколяции либо его смещению в область более высоких концентраций FeCoZr, что снижает вклад металлического механизма проводимости в общий транспорт электронов.

Зарегистрированное в неокисленных и частично окисленных ($P_{\text{O}} = 4.3 \cdot 10^{-3}$ Па) пленках с высоким содержанием FeCoZr ($x \sim 70-75$ at.%) преимущественное направление магнитных моментов гранул, перпендикулярное плоскости пленки, может быть связано с анизотропией формы металлических частиц, т.е. с ростом столбчатых структур.

Список литературы

- [1] С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков. Успехи химии **74**, 6, 539 (2005).
- [2] J. Fedotova, J. Kasiuk, J. Przewoznik, Cz. Kapusta, I. Svito, Yu. Kalinin, A. Sitnikov. J. Alloys Comp. **509**, 9869 (2011).
- [3] А.А. Тимофеев, С.М. Рябченко, В.М. Калита, А.Ф. Лозенко, П.А. Троценко, О.В. Стогней, А.В. Ситников. ФТТ **53**, 3, 463 (2011).
- [4] Ю.В. Касюк, Ю.А. Федотова, М. Marszalek, A. Karczmarzka, K. Mitura-Nowak, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников. ФТТ **54**, 1, 166 (2012).
- [5] O.V. Stognei, V.A. Slyusarev, Yu.E. Kalinin, A.V. Sitnicov, N.M. Koptin. Microelectron. Eng. **69**, 476 (2003).
- [6] J.A. Fedotova, J. Przewoznik, Cz. Kapusta, M. Milosavljević, J.V. Kasiuk, J. Zukrowski, M. Sikora, A.A. Maximenko, D. Szepietowska, K.P.Homewood. J. Phys. D: Appl. Phys. **44**, 495 001 (2011).
- [7] Ю.Е. Калинин, А.Т. Пономаренко, А.В. Ситников, О.В. Стогней. Физика и химия обраб. материалов **5**, 14 (2001).
- [8] D.G. Rancourt, J.Y. Ping. Nucl. Instrum. Meth. B **58**, 85 (1991).
- [9] A. Saad, J. Fedotova, J. Nechaj, E. Szilagyj, M. Marszalek. J. Alloys Comp. **471**, 357 (2009).
- [10] X.L. Dong, Z.D. Zhang, S.R. Jin, B.K. Kim. J. Magn. Magn. Mater. **210**, 143 (2000).
- [11] J. Fedotova. In: Proc. Advances in nanoscale magnetism / Eds B. Acta, F. Mikailov. Springer Proc. Phys. (2008). V. 122. P. 231.
- [12] F. Bodker, M.F. Hansen, Ch.B. Koch, K. Lefmann, S. Morup. Phys. Rev. B **61**, 10, 6826 (2000).
- [13] J. Fedotova, J. Kalinin, A. Fedotov, I. Svito, A. Zaleski, A. Jablonska. Hyperfine Interactions **165**, 127 (2005).
- [14] Sh. Miwa, M. Shiraiishi, Sh. Tanabe, M. Mizuguchi, T. Shinjo, Y. Suzuki. Phys. Rev. B **76**, 214 414 (2007).
- [15] D.L. Peng, K. Sumiyama, T.J. Konno, T. Hihara, S. Yamamuro. Phys. Rev. B **60**, 4, 2093 (1999).
- [16] J.-H. Hsu, Ch.-R. Chang, Y.-H. Huang. IEEE Transactions Magn. **36**, 5, 2815 (2000).
- [17] J.S. Moodera, T.S. Santos, T. Nagahama. J. Phys.: Cond. Matter **19**, 165 201 (2007).
- [18] M.G. Chapline, Sh.X. Wang. Phys. Rev. B. **74**, 014 418 (2006).