

## Ферромагнитные нанокompозиты как спинтронные материалы с управляемой магнитной структурой

Г.В. Лашкарев<sup>1</sup>, М.В. Радченко<sup>1</sup>, М.Э. Бугаева<sup>1</sup>, В. Кнофф<sup>2</sup>, Т. Стори<sup>2</sup>,  
Я.А. Стельмах<sup>3</sup>, Л.А. Крушинская<sup>3</sup>, А.И. Дмитриев<sup>1</sup>, В.И. Лазоренко<sup>1</sup>,  
В.И. Сичковский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины  
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680, Украина  
E-mail: gv135@ipms.kiev.ua*

<sup>2</sup>*Институт физики ПАН, ал. Лотников, 32/46, Варшава, Польша*

<sup>3</sup>*Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины, ул. Антоновича, 68, г. Киев, Украина*

Статья поступила в редакцию 13 сентября 2012 г.

Рассмотрены физические свойства ферромагнитных магнитоэлектрических полупроводников и нанокompозитов в широком интервале температур 5–300 К. Последние имеют ряд преимуществ как спинтронные материалы с управляемой магнитной структурой для датчиков слабых магнитных полей. Характерной особенностью ферромагнитных нанокompозитов является наличие туннельной спин-зависимой проводимости, приводящей к появлению отрицательного и положительного магнитосопротивления. Рассмотренные магниторезистивные эффекты имеют широкий спектр применения. В частности, на основе материалов, в которых наблюдаются такие эффекты, могут быть созданы магниторезистивные запоминающие устройства, сенсоры слабых магнитных полей, медицинские диагностические устройства и другие элементы электронной техники.

Розглянуто фізичні властивості ферромагнітних магнітоелектричних напівпровідників та нанокompозитів в широкому інтервалі температур 5–300 К. Останні мають ряд переваг як спинтронні матеріали з керованою магнітною структурою для датчиків слабких магнітних полів. Характерною особливістю ферромагнітних нанокompозитів є наявність тунельної спин-залежної провідності, що призводить до появи негативного та позитивного магнітоопору. Магніторезистивні ефекти, які розглянуто, мають широкий спектр застосування. Зокрема, на основі матеріалів, в яких спостерігаються такі ефекти, може бути створено магніторезистивні пристрої пам'яті, сенсори слабких магнітних полів, медичні діагностичні обладнання та інші елементи електронної техніки.

PACS: 72.20.Pa Термоэлектрические и термомагнитные эффекты;

72.80.Tm Композитные материалы;

73.90.+f Другие темы в электронной структуре и электрических свойствах поверхностей, интерфейсы, тонкие пленки и низкоразмерные структуры.

Ключевые слова: ферромагнитные нанокompозиты, ферромагнитные наночастицы, порог перколяции, спин-зависимое туннелирование, гигантский магниторезистивный эффект.

### Введение

Желая достичь новых возможностей в технических средствах обработки информации, в конце 90-х годов были начаты разработки уже не только теоретических основ создания приборов, в которых использовались

спиновые состояния их элементов как носителей информации, но и конкретных путей их реализации. Для этого нового на то время физико-технического направления полупроводниковой электроники в 1996 г. был введен термин «спинтроника» (S.A. Wolf, D.D. Awschalom и др., проект DARPA U.S. Defense Advanced Re-

search Projects Agency). В статье, опубликованной в журнале Science в 1997 г., авторы провозглашали, что спинтроника это «... электроника, основанная на использовании спинов, в которой не только электронный заряд, но и электронный спин является носителем информации, что обещает возможность создания новых устройств, сочетающих микроэлектронику со спин-зависимыми эффектами...» [1].

Подтверждением тому, что исследования материалов со спин-зависимыми эффектами актуальны, является Нобелевская премия по физике 2007 г., которая была присуждена Петеру Грюнбергу (Peter Grünberg) и Альберту Ферту (Albert Fert) за открытие явления гигантского магнитосопротивления (ГМС) в многослойной структуре. Использование эффекта ГМС привело к возможности считывания информации, записанной с высокой плотностью (превышающей существующую в сотни раз) на жестких дисках. Устройства на ГМС применяются во всех компьютерных системах мира!

По мере развития спинтроники были синтезированы новые ферромагнитные магниторазведенные полупроводники (ФММП) — твердые растворы ПП с переходными металлами — Mn, Fe, Co и др. Это материалы, на основе которых ожидали создать спинтронные интегральные микросхемы.

### Магниторазведенные полупроводники

Поиск магнитных разведенных полупроводников (МПП) с температурой Кюри выше комнатной, которые могли бы быть использованы, например, в качестве спиновых инжекторов, является в настоящий момент одной из самых сложных задач в полупроводниковой спинтронике [2]. Несмотря на то, что первые работы, посвященные МПП GeMnTe и SnMnTe с ферромагнитным обменным взаимодействием между ионами марганца, появились еще в 1966–1968 гг. [3,4], более серьезный интерес к таким материалам появился после обнаружения ферромагнитного состояния в (In, Mn)As и (Ga, Mn)As в 1992–1996 гг. [5,6]. Следующим толчком для исследования спинтронных материалов была работа Т. Дитла и Х. Оно (2000 г.) [7], предсказавшая возможность достижения ферромагнитной температуры Кюри  $T_C > 300$  К в широкозонных полупроводниках ZnO и GaN, при соответствующем уровне легирования магнитными ионами и в присутствии высокой концентрации дырок (рис. 1).

Область науки, изучающая МПП, за последние годы превратилась в важный раздел физики конденсированного состояния и материаловедения, библиография которого насчитывает более 7000 публикаций [8].

Достижение высокой температуры Кюри в МПП на практике оказалось сложной, возможно даже, нереализуемой задачей. В настоящее время рекордное значение  $T_C = 190$  К достигнуто для (Ge, Mn)Te, содержащего

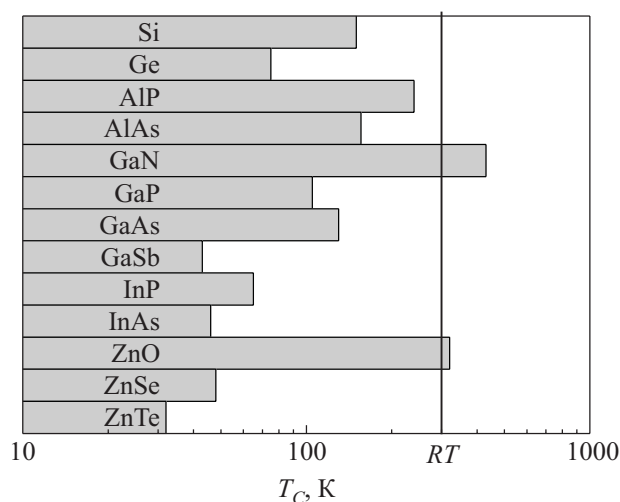


Рис. 1. Температура Кюри для полупроводников *p*-типа, содержащих 5 ат.% Mn и  $3,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  дырок [7].

8 ат.% Mn с концентрацией дырок  $\sim 1,57 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  [9]. Для (Ga, Mn)As, который является наиболее изученным МПП, температура Кюри составляет 180 К [10], что было достигнуто путем оптимизации условий роста и применением сложной процедуры последующего отжига и травления.

В последнее десятилетие появилось много публикаций, обнаруживших ферромагнитное состояние при температурах выше комнатной в различных МПП. Но более тщательное их исследование показало, что ферромагнетизм на самом деле обусловлен выделением другой ФМ фазы или преципитатами магнитных ионов. Одной из первых работ, выявивших магнитную неоднородность в ферромагнитных эпитаксиальных пленках (Ga, Mn)As, было исследование термоэлектродвижущей силы при низких температурах [11]. Анализ температурных зависимостей термоэдс показал наличие трех составляющих, а именно: стандартной диффузионной, ферромагнитной и обменной термоэдс [11]. Результаты исследований дали возможность авторам сделать вывод о сугубо неоднородном распределении ионов марганца в пленке (Ga, Mn)As. Так, наряду с областями с ферромагнитным упорядочением, существуют парамагнитные области, в которых ионы марганца пространственно разделены и играют роль локализованных магнитных моментов, не объединенных силами обменного взаимодействия (рис. 2).

Позже такой же вывод был сделан авторами [12] на основании исследований пленок (Ga, Mn)As методом спин-мюонного вращения и релаксации. Кроме того, обогащенные марганцем нанокристаллы (Ga, Mn)As как с гексагональной, так и с кубической структурой были обнаружены с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [13].

Кроме уже упомянутого выше случая (Ga, Mn)As, прямая корреляция между ферромагнитными свойст-

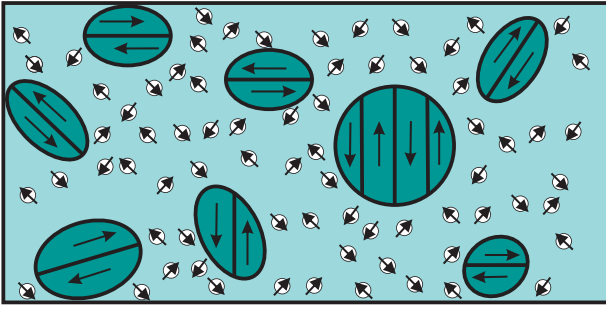


Рис. 2. Схема распределения магнитной фазы в образце  $\text{Ga}_{0,945}\text{Mn}_{0,55}\text{As}$  [11].

вами и присутствием включений другой фазы ферромагнитного полупроводника была продемонстрирована и для других МРП: Ge, Mn [14], (Zn, Cr)Te [15] и (Ga, Fe)N [16]. Если принять во внимание ограниченную растворимость, характерную для большинства переходных металлов в полупроводниках, то можно ожидать, что выделение второй ферромагнитной фазы является едва ли не универсальным свойством многих МРП.

Таким образом, инкорпорация магнитных ионов с необходимой концентрацией в немагнитную полупроводниковую матрицу неизбежно приводит к формированию неоднородного материала со своеобразными свойствами. Ранее, в связи с широким использованием исключительно стандартных методов исследований (например, XRD), неоднородность в распределении магнитных ионов оставалась нераспознанной и аномально высокие температуры Кюри ошибочно приписывались ферромагнитному состоянию однородного МРП [8]. Из-за упомянутых выше сложностей в изучении и эфемерности ферромагнитного состояния в МРП это явление удачно было названо Альбертой Бонанни «фантомом ферромагнетизма» [17]. Она же призвала ученых попытаться использовать многофазность реальных МРП в прикладных целях. Это предложение осуществляется в гранулированных спинтронных материалах.

### Ферромагнитные наноконпозиты как спинтронные материалы

Многослойные пленочные и гранулированные спинтронные наноматериалы демонстрируют туннельные явления, изучение которых сыграло одну из главных ролей в первых работах по спин-поляризованному транспорту (1967–1968 гг.). Исследования структур НММ / ФМП / НММ, где НММ — это немагнитный металл, а ФМП — ферромагнитный полупроводник на основе европия [18], обнаружили, что вольт-амперные характеристики могут изменяться под действием магнитного поля [19]. Именно этот эффект заложил основы для разработки твердотельных спиновых фильт-

ров: неполяризованный электрический ток становится спин-поляризованным при прохождении через ферромагнитный полупроводник [20,21].

В 1973 г. Тедров и Месервей впервые экспериментально определили спиновую поляризацию электронов в зоне проводимости ферромагнитного материала, используя структуру ФМ/туннельный барьер/сверхпроводник [22]. Эта работа привела к открытию Жюльером туннельного магнитосопротивления (ТМС) в структуре ФМ/туннельный барьер/ФМ в 1975 г. [23].

К спинтронным материалам с ТМС относятся исследованные нами ферромагнитные наноконпозиты (ФМНК), которые представляют собой двухфазный материал, в котором ферромагнитные наночастицы (НЧ) распределены в диэлектрической матрице (в нашем случае НЧ Co в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

ФМНК привлекают внимание в качестве искусственно созданных материалов с прогнозируемой магнитной структурой. Путем технологического управления размерами, концентрацией и формой ферромагнитных однодоменных НЧ возможно придать ФМНК необходимые характеристики, такие как суперпарамагнитные или ферромагнитные свойства, величину порога перколяции, отрицательное и положительное магнитосопротивление. Остановимся более подробно на этих эффектах.

### Магниторезистивные эффекты в ФМНК.

#### Отрицательное туннельное магнитосопротивление

Магниторезистивные свойства туннельных пленочных структур ферромагнитный металл–диэлектрик–ферромагнитный металл были обнаружены в 1975 г. [23]. Установлено, что причиной наблюдаемого магнитосопротивления является спин-зависимое туннелирование поляризованных электронов (т.е. электронов с преимущественным направлением спина) между ФМНЧ.

Явление спиновой поляризации состоит в следующем. В частицах, находящихся в ферромагнитном состоянии (3d-ферромагнитные металлы), в результате обменного взаимодействия происходит расщепление 3d-зон. В результате зона электронов со спинами «вверх» и зона со спинами «вниз» (по и против направления намагниченности ФМНЧ) заполнены неодинаково и обладают разной плотностью состояний  $N(E)$  на уровне Ферми (рис. 3).

Явление ТМС объясняется моделью Джуллиера [23]. Хотя последняя рассматривает случай пленочной структуры, тем не менее она применима и к ФМНК. Процесс туннелирования возможен лишь в том случае, когда соседние ФМ частицы разделены тонким диэлектрическим барьером толщиной несколько нанометров. Согласно модели Джуллиера, туннелирование электронов между НЧ зависит от взаимной направленности магнитных моментов. Вероятность туннелирования будет максимальной лишь тогда, когда магнитные моменты

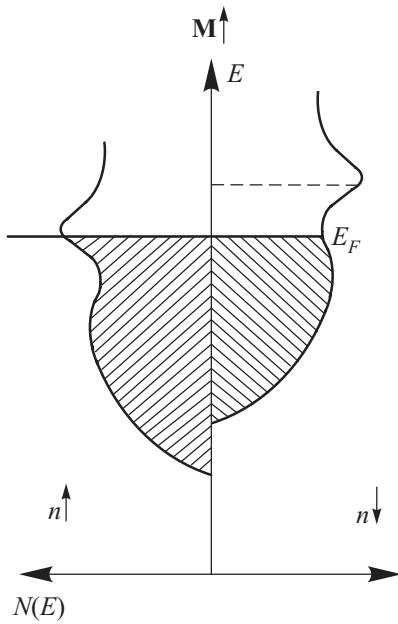


Рис. 3. Сдвиг энергетических уровней подзон ФМНЧ со спинами электронов  $\uparrow$  и  $\downarrow$  под действием внешнего магнитного поля  $\mathbf{H}$ .

частиц сонаправлены  $M_{1\uparrow}$  и  $M_{2\uparrow}$  (см. рис. 4(а)). В этом случае электроны  $e\uparrow$ , спины которых сонаправлены с магнитным моментом частицы 1 ( $e_{1\uparrow} M_{1\uparrow}$ ), в которой они находятся на уровне Ферми, могут туннелировать в незанятые состояния соседней частицы 2 (с той же ориентацией спина). Если магнитные моменты частиц противоположно направлены ( $M_{1\uparrow} M_{2\downarrow}$ ), то для электронов с уровня Ферми первой частицы ( $e_{1\uparrow}$ ) число электронных состояний в зоне соседней частицы с тем же направлением спина и, следовательно, вероятность туннелирования электронов снижается (см. рис. 4(б)).

Таким образом, туннелирование электронов между ФМ наночастицами зависит от спиновой поляризации электронов, находящихся на их уровнях Ферми, что, в свою очередь, зависит от взаимной ориентации магнитных моментов частиц. Следовательно, управляя намагниченностью ФМНК, можно влиять на туннельную проводимость наносистемы [25].

Согласно Джуллиеру [23], выражение для туннельного тока между двумя ФМНЧ 1 и 2 в условиях приложения электрического напряжения  $U$  имеет следующий вид:

— случай сонаправленности намагниченностей ФМНЧ

$$I_{\uparrow\uparrow} \sim n_1^\uparrow n_2^\uparrow + n_1^\downarrow n_2^\downarrow, \quad (1)$$

— случай противоположной направленности намагниченностей ФМНЧ

$$I_{\uparrow\downarrow} \sim n_1^\uparrow n_2^\downarrow + n_1^\downarrow n_2^\uparrow, \quad (2)$$

где  $n$  — плотность электронных состояний на уровне Ферми.

Тогда ТМС

$$\text{ТМС} = (I_{\uparrow\uparrow} - I_{\uparrow\downarrow}) / I_{\uparrow\downarrow} = 2P_1P_2 / (1 - P_1P_2), \quad (3)$$

где  $P_1 = (n_1^\uparrow - n_1^\downarrow) / (n_1^\downarrow + n_1^\uparrow)$  и  $P_2 = (n_2^\uparrow - n_2^\downarrow) / (n_2^\downarrow + n_2^\uparrow)$ ,  $P_1, P_2$  — спиновые поляризации туннелирующих электронов в первой и второй ФМНЧ соответственно.

В случае ФМНЧ одного размера и формы, одинакового химического и фазового состава  $M_1 = M_2 = M$  и  $P_1 = P_2 = P$

$$\text{ТМС} = 2P^2 / (1 - P^2). \quad (4)$$

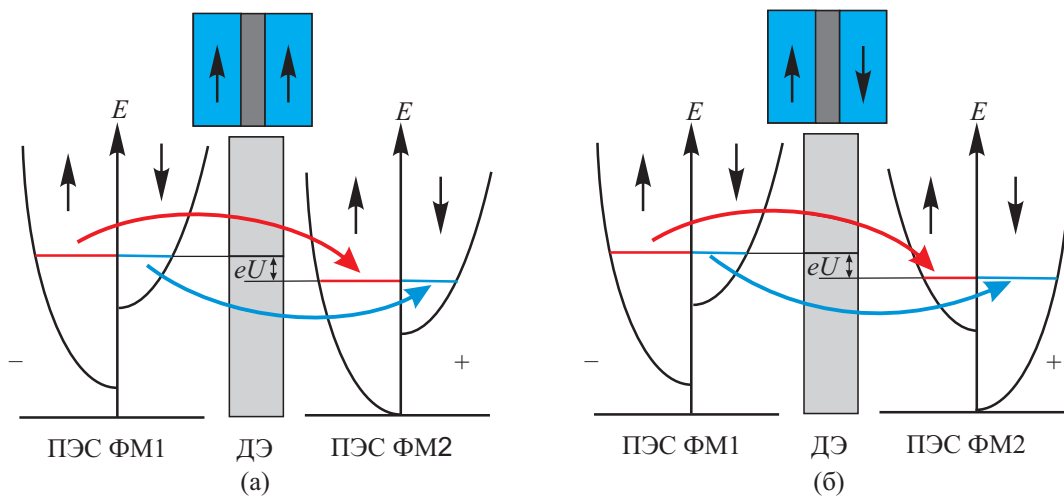


Рис. 4. Схема спин-зависимого туннелирования через диэлектрический барьер в случаях: сонаправленности магнитных моментов соседних ФМ частиц (а); противоположной направленности магнитных моментов соседних ФМ частиц (б) [24].

Эта формула действительна лишь в простейшем случае. Более точный расчет, учитывающий относительную намагниченность гранулированных систем  $m = M / M_s$ , где  $M_s$  — намагниченность насыщения, представили авторы статьи [26]:

$$TMC = m^2 P^2 / (1 + m^2 P^2). \quad (5)$$

В дальнейшем в ряде работ было учтено влияние различных факторов и параметров на величину ТМС в ФМНК: влияние сил изображения [27], деформации [28], размеров частиц нанокompозита [29], направление вектора скорости электронов к плоскости туннельного барьера [30].

Большинство важных для практического применения физических свойств (магнитных, электрических и др.) наблюдается в ФМНК с концентрацией металлической фазы вблизи порога перколяции, когда металлические наночастицы формируют проводящую структуру в диэлектрической матрице. Экспериментальные и теоретические работы, посвященные магнитным свойствам композитов «ферромагнитный металл–диэлектрик», показывают, что составы, находящиеся ниже порога перколяции при комнатной температуре, обладают суперпарамагнитными свойствами (ФМНЧ находятся в однодоменном состоянии). В этом случае магнитный момент ФМНК подчиняется закону Кюри. При энергии магнитостатического взаимодействия между ФМНЧ меньше  $kT$  корреляция между векторами намагниченности частиц отсутствует. В области перколяции формируется кластер (будем так называть пространственное магнитное объединение НЧ), создаются условия для обменного взаимодействия между

соседними ФМНЧ, и материал приобретает ферромагнитные свойства.

Методы определения порога перколяции для ФМНК достаточно традиционны и заключаются, как правило, в построении зависимости удельного электрического сопротивления  $\rho$  от состава композита  $x$  (рис. 5(а)). Областью перколяции принято считать область  $\Delta x$  сильной нелинейности  $\rho(x)$ . В данном случае она составляет 55–65 ат.% [31].

Авторы публикации [31] исследовали магнитотранспортные свойства наногранулированных композитов  $Co_x (Al_2O_3)_{100-x}$  в широком концентрационном интервале ( $34 \text{ ат.\%} \leq x \leq 74 \text{ ат.\%}$ ). Установлено наличие отрицательного ТМС (см. рис. 5(б)), достигающего 6,5% в поле 10 кЭ и положительного МС (ПМС), достигающего в максимуме  $\sim 1,5\%$  (рис. 5(в)). Остановимся подробнее на последнем эффекте.

### Положительное магнитосопротивление

Эффект ПМС в ФМНК в слабых магнитных полях до 600 Э, как утверждают авторы [32], связан с одновременным присутствием в области перколяции хаотически расположенных однодоменных частиц и кластеров, которые значительно различаются размерами, величинами магнитной анизотропии и диполь-дипольного взаимодействия между ними. Если магнитные моменты НЧ достаточно сильно взаимодействуют между собой и выстраиваются в определенном порядке, то подобный «магнитный» кластер может образовать в нанокompозите ФМ область, обладающую сравнительно большим суммарным магнитным моментом, способным ориентироваться как целое в слабых магнитных полях [33] и существенно влиять на намагниченность всего ФМНК.

Наиболее наглядно механизм возникновения ПМС в ФМНК, состоящем из разновеликих ФМНЧ (в области порога перколяции), представлен на рис. 6.

В том случае, когда напряженность внешнего магнитного поля велика ( $H_{out} \gg H_{cl}$ ), магнитные моменты всех частиц ориентированы по направлению приложенного поля (рис. 6(а)), создавая тем самым условия для максимальной туннельной проводимости и, соответственно, для минимального электрического сопротивления.

Когда внешнее поле равно нулю ( $H_{out} = 0$ ), магнитные моменты частиц ориентируются вдоль их осей легкого намагничивания (рис. 6(б)). Вблизи порога перколяции расстояние между частицами и кластерами настолько мало, что на ориентацию магнитных моментов НЧ влияет диполь-дипольное взаимодействие с магнитным моментом кластера. Последний ориентирован вдоль его длинной оси. Поскольку энергия анизотропии у кластера больше, чем у отдельной частицы, диполь-дипольное взаимодействие будет влиять на

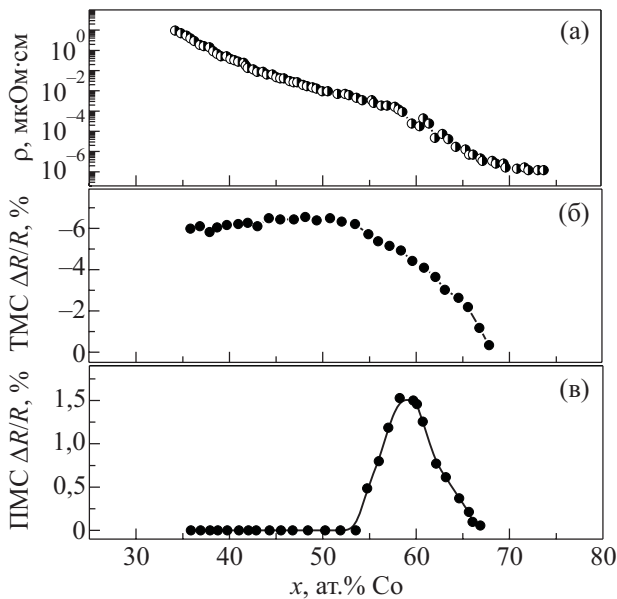


Рис. 5. Концентрационные зависимости удельного электро-сопротивления (а), ТМС в поле 10 кЭ (б), положительного МС в поле < 600 Э (в); в ФМНК  $Co_x(Al_2O_3)_{100-x}$ , полученных методом ионно-плазменного распыления [31].

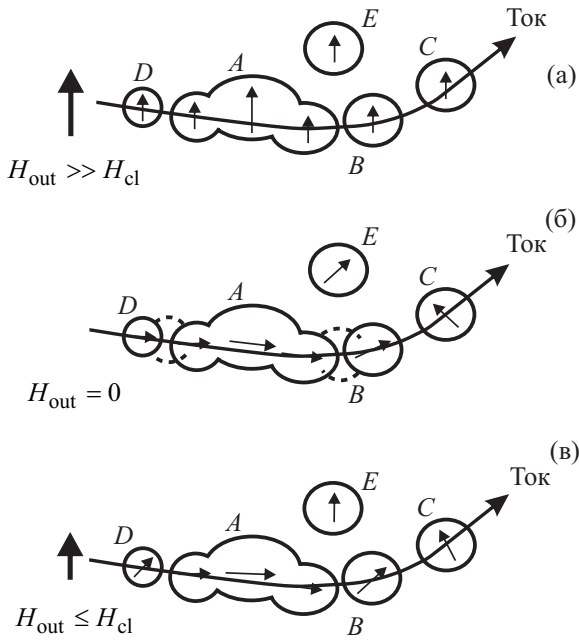


Рис. 6. Механизм возникновения ПМС в ФМНК, включающем разновеликие ФМНЧ в составе токопроводящей линии, в случае различных значений напряженности внешнего магнитного поля  $H_{out}$  по сравнению с полем, создаваемым магнитным моментом кластера  $H_{cl}$ : условие сильного внешнего магнитного поля ( $H_{out} \gg H_{cl}$ ) (а), условие отсутствия внешнего магнитного поля ( $H_{out} = 0$ ) (б), условие слабого внешнего магнитного поля ( $H_{out} \leq H_{cl}$ ) [32] (в).

ориентацию магнитных моментов частиц, находящихся вблизи этого кластера, например частицы  $B$  и  $D$ .

Рассмотрим теперь случай слабого магнитного поля, соизмеримого по величине с полем, создаваемым кластером в своем ближайшем окружении ( $H_{out} \approx H_{cl}$ ) (рис. 6(в)). Магнитные моменты частиц, находящихся вдали от кластера, ориентируются по полю полностью (для частицы  $E$  имеем  $M_E \parallel H_{out}$ ) или уменьшают угол, например, между  $M$  частицы  $C$  и  $H_{out}$ . Однако магнит-

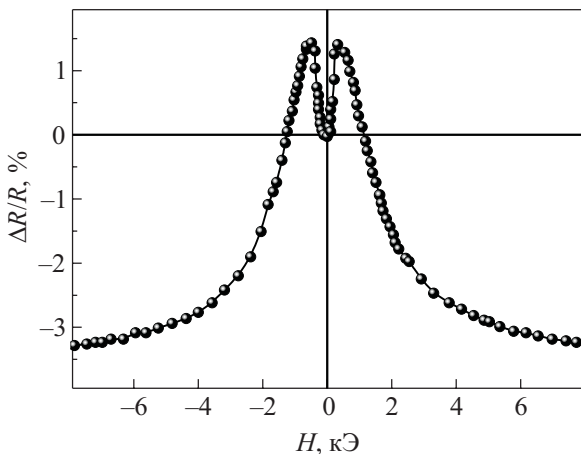


Рис. 7. Полевая зависимость магнитосопротивления  $Co_{58}(Al_2O_n)_{42}$  [32].

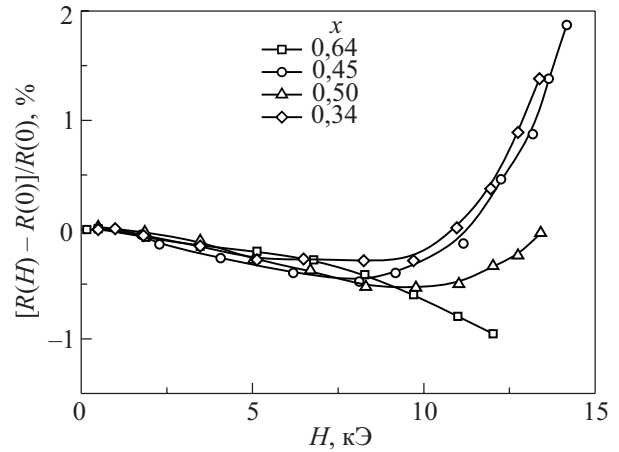


Рис. 8. Полевая зависимость магнитосопротивления образцов  $Fe_x(SiO_2)_{1-x}$  при  $T = 300$  К [33].

ные моменты частиц  $D$  и  $B$ , находящихся вблизи кластера, не могут быть полностью ориентированы внешним магнитным полем, поскольку на них помимо  $H_{out}$  воздействует и поле кластера, который из-за более высокого значения энергии анизотропии по сравнению с такой же в НЧ не ориентируется слабым внешним полем. Вместе с тем магнитные моменты этих частиц отклоняются от направления, задаваемого диполь-дипольным взаимодействием: их ориентация определяется минимумом внутренней энергии и не коллинеарна ни направлению магнитного момента кластера, ни направлению внешнего магнитного поля. Таким образом, максимальная степень разупорядочения магнитных моментов кластеров и НЧ (соответствующая максимуму сопротивления) реализуется в композите в небольших магнитных полях [32]. Полевая зависимость магнитосопротивления для ФМНК  $Co_{58}(Al_2O_n)_{42}$  (рис. 7) в области перколяции хорошо демонстрирует переход от положительного (насыщение при 600 Э) к отрицательному МС [32].

Тем не менее авторы [33] утверждают, что они наблюдали изотропное ПМС (не зависящее от взаимной ориентации магнитного поля и тока) для ряда образцов в полях  $>10$  кЭ, которое объясняют как ростом уже существующих кластеров, так и образованием новых (см. рис. 8). Четкая интерпретация механизма последнего эффекта пока не приведена в литературных источниках.

Столь противоречивые данные о поведении положительного магнитосопротивления в ФМНК требуют дальнейшего изучения.

#### Исследование ФМНК $Co/Al_2O_3$ , сформированных методом электронно-лучевого напыления

Гранулированные слои образцов  $Co_x(Al_2O_3)_{100-x}$  ( $7,8 \text{ ат.}\% < x < 52,5 \text{ ат.}\%$ ) толщиной 1–5 мкм, осажден-

ные на поликорковые подложки, были получены нами методом двухтигельного электронно-лучевого испарения (Electron Beam Physical Vapor Deposition (EB-PVD)), который открывает широкие возможности для создания структур ФМНК путем управляемого построения заданной конфигурации двухфазного твердого тела.

### Микроструктура композита $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$

Структуру образцов изучали с помощью ПЭМ (JEM 2100F компании «JEOL», Япония). Она имеет вид фрагментированных включений металлического Co в диэлектрической матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Исследования образца  $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  ( $x = 7,8$  ат.%) показали наличие двухфазной структуры ФМНК (рис. 9(а)), которая имеет вид фрагментированных металлических включений Co (затемнения на микроструктуре образца) в диэлектрической матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Обработка Фурье позволяет оценить размер наночастиц Co  $\sim 3-5$  нм. Дифракционная электронограмма (рис. 9(б)) указывает на аморфную структуру наночастиц Co и матрицы ФМНК.

На рис. 10(а) приведена микрофотография композита  $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  ( $x = 47,67$  ат.%). Средний размер НЧ Co составляет 7–15 нм. Дифракционная электронограмма, рис. 10(б), свидетельствует о том, что НЧ Co в матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеют кристаллическую структуру. По дифракционным кольцам был идентифицирован гексагональный тип решетки для НЧ Co. Матрица  $\text{Al}_2\text{O}_3$  дает размытую электронограмму с малой интенсивностью изображения. Поэтому трудно определить состояние этой фазы.

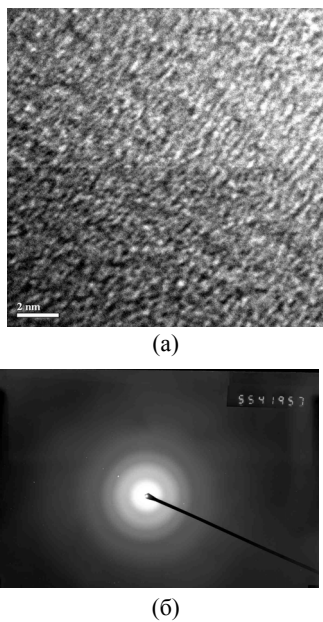


Рис. 9. Микроструктура (а) и электронограмма (б) композита  $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  с  $x = 7,8$  ат.%.

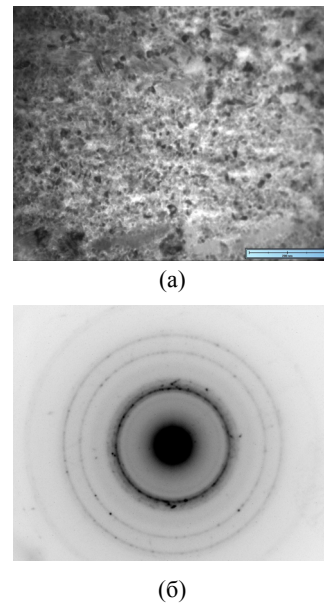


Рис. 10. Микроструктура (масштаб 100 нм) (а) и электронограмма (б) композита  $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  с  $x = 47,67$  ат.%.

### Магнитные, электрические и магниторезистивные свойства ФМНК

Магнитные свойства ФМНК исследованы путем измерения намагниченности с помощью сверхпроводящего квантового интерферометра (SQUID) в температурном интервале 4,2–250 К. 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.

На рис. 11 приведен график зависимости логарифма удельного сопротивления от атомной концентрации кобальта. Как видно на графике, порог перколяции, т.е.

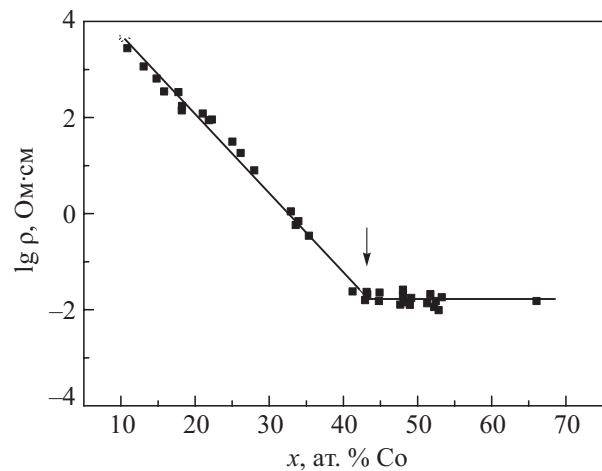


Рис. 11. Зависимость удельного сопротивления ФМНК от концентрации кобальта.

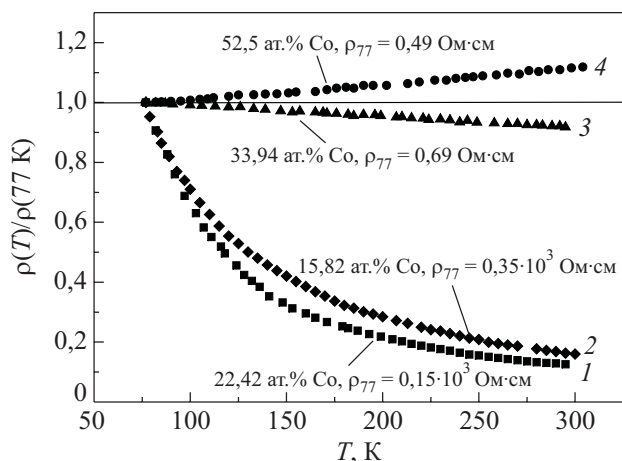


Рис. 12. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления ФМНК с различным содержанием Co.

концентрация, ниже которой наночастицы Co или их агломераты не образуют достаточно длинных линий тока, составляет 45 ат.% Co.

На рис. 12 представлены температурные зависимости удельного электрического сопротивления для образцов ФМНК с различной концентрацией кобальта. В области больших концентраций кобальта, образцы с составами 33,94 и 52,5 ат.% (на рис. 12 — зависимости 3 и 4 соответственно),  $\rho$  линейно зависит от температуры (металлическая проводимость). Для образцов с концентрацией Co 15,82 и 22,42 ат.% (на рис. 12 — кривые 1, 2 соответственно) зависимость  $\rho(T)$  имеет активационный характер (прыжковый механизм проводимости).

На рис. 13 представлены результаты исследования намагниченности ФМНК различного состава от магнитного поля в интервале температур 5–250 К.

В образцах с содержанием Co 7,8 ат.% отсутствует петля гистерезиса во всем интервале температур, а зависимость магнитного момента от магнитного поля при низкой температуре нелинейна, что свойственно суперпарамагнитному состоянию ФМНК (рис. 13(а)). При максимальной концентрации кобальта (42,2 ат.%) наблюдается петля гистерезиса (ферромагнитное состояние) во всем интервале температур (рис. 13(в)). В образцах ФМНК с 28,2 ат.% Co наблюдается переход от суперпарамагнитного состояния в ферромагнитное с понижением температуры (рис. 13(б)).

Была изучена связь между размерами НЧ Co и магнитными свойствами ФМНК. На рис. 14 приведена зависимость магнитного момента  $M$ , измеренного при охлаждении в магнитном поле (FC) и в его отсутствие (ZFC) в случае малых (3–5 нм) (а) и больших (10–15 нм) (б) размеров НЧ Co. Зависимости имеют разную форму. Однако для обоих случаев  $M$  падает с понижением температуры. Это связано с переходом из суперпарамагнитного состояния в фазу спинового стекла.

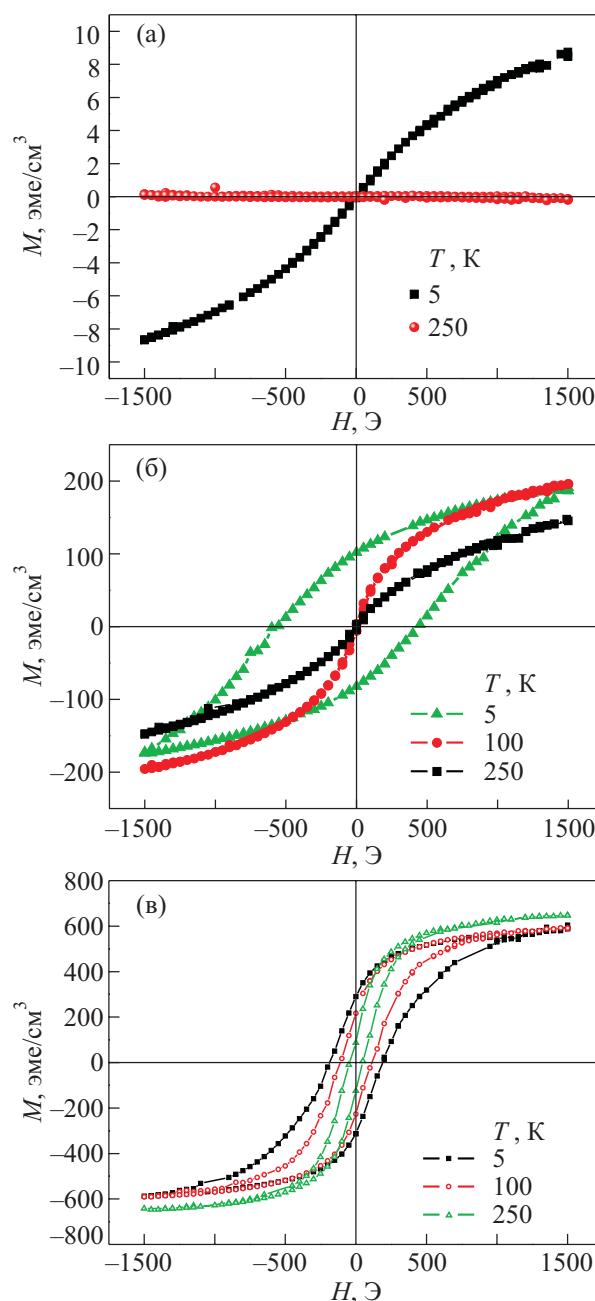


Рис. 13. Зависимость намагниченности от магнитного поля для ФМНК с содержанием Co в ат.‰: 7,8 (а); 28,2 (б); 42,2 (в).

Максимум на рис. 14 для ФМНК с невысоким (28,8 ат.%) содержанием Co связан с дисперсией по размерам его НЧ. Монотонное уменьшение  $M(T)$  для ФМНК с большим содержанием Co (48,5 ат.%) (рис. 14(б)) при понижении температуры свидетельствует о том, что энергия магнитного взаимодействия между НЧ Co при большой их концентрации и размерах превышает энергию магнитной анизотропии, что уменьшает влияние последней по сравнению с предыдущим образцом. Тенденция к насыщению  $M$  при  $T > 200$  К для содержания 48,5 ат.% Co связана с достаточно большими размерами кластеров Co, совокупность которых приближается к состоянию бесконечного ФМ кластера.



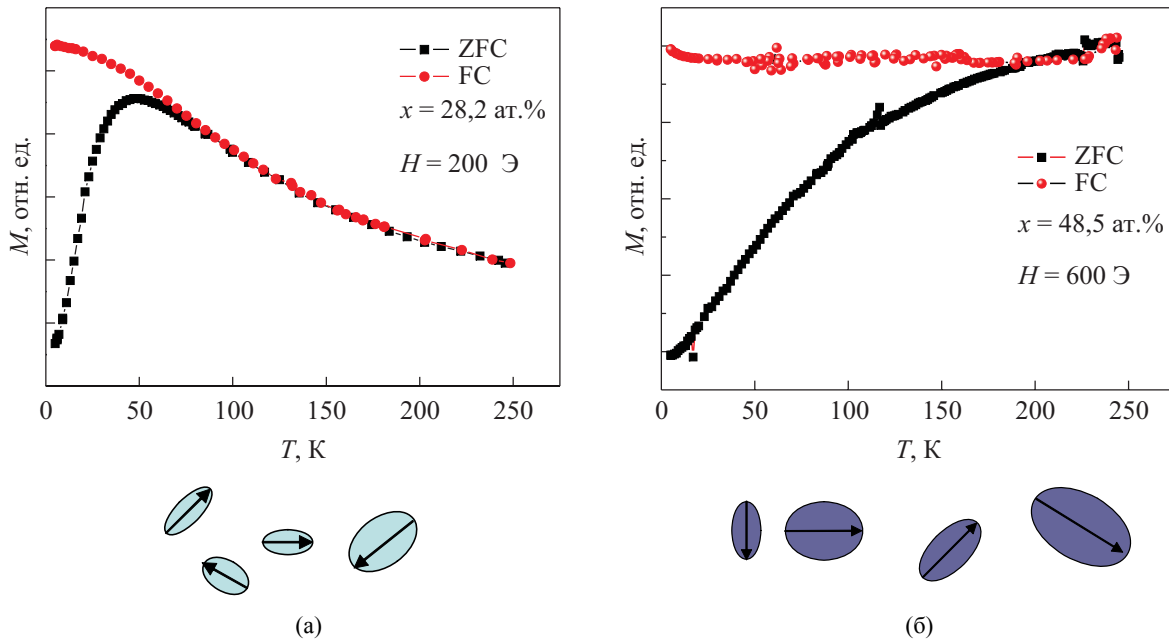


Рис. 14. Температурная зависимость намагниченности (ZFC и FC измерения) образца ФМНК с содержанием Со в ат.-%: 28,2 (а), 48,5 (б).

Как упоминалось ранее (см. рис. 9, 10), с увеличением концентрации ФМ металла в ФМНК увеличивается размер их НЧ. Поэтому логично предположить, что будет изменяться магнитная анизотропия частиц  $E_{an}$ . Поэтому, в случае малых НЧ Со (рис. 14(а)) при понижении температуры переход в состояние спинового стекла (ПСС) происходит при  $\sim 50$  К ( $E_{an} = k_{an}V_{np} \sim \sim kT_{SG} \sim 4$  мэВ). Для больших НЧ Со (рис. 14(б)), которые имеют более высокую энергию магнитной анизотропии, этот переход происходит при более высоких температурах  $\sim 200$  К ( $E_{an} \sim kT_{SG} \sim 17$  мэВ).

Воспроизводимые исследования, выполненные на многих образцах, показали, что спин-зависимое рассеяние электронов при комнатной температуре приводит к отрицательному магнитосопротивлению, величина которого составляет  $\sim 1,5\%$  при  $6,5$  кЭ, что находится на уровне лучших опубликованных результатов.

### Термоэлектрические свойства ФМНК

Обзор свойств ФМНК на основе кобальтсодержащих НЧ представлен в [34]. Однако в нем отсутствуют сведения о свойствах ФМНК состава Со–Аl–О. В обзоре 2005 г. [35] содержатся обширные сведения (416 ссылок) о свойствах магнитных НЧ, но результаты исследований термоэдс отсутствуют. Вероятно, первой публикацией, в которой изучалось поведение термоэдс ФМНК состава Со–Аl–О вблизи порога перколяции, была работа Н. Sato 1998 г. [36]. Найдено, что величина ТЭДС почти в 2,5 раза меньше, чем у пленок металлического Со, и линейно зависит от температуры в диапазоне 4,2–300 К.

Эти результаты были основанием для утверждения, что природа термоэдс в ФМНК связана с туннельным типом проводимости [37]. В [38], очевидно, впервые для ФМНК, употребляется понятие «туннельная термоэдс». Нам представляется некорректным использование такого термина, поскольку туннелирование носителей осуществляется через диэлектрическую матрицу, термоэдс которой практически равна нулю.

В [38] исследованы концентрационные и температурные зависимости термоэдс композитов с наночастицами Со в диэлектрической матрице  $Al_2O_3$ . Образцы были получены методом ионно-лучевого распыления составной мишени металл–диэлектрик ионами аргона на подложки из ситалловых пластин и представляли собой пленки толщиной 5–10 мкм. Концентрация Со  $x \approx 54$ –75 ат.%, область порога перколяции указана в пределах  $X_p \approx 56$ –65 ат.%. При  $T \leq 205$  К для составов  $x < X_p$   $\alpha(T) \approx \text{const}$ . При  $T > 205$  К наблюдается плавное возрастание ТЭДС со скоростью, достигающей  $d\alpha/dT \approx \approx 0,12$  мкВ·К $^{-2}$ . Авторы [38] предполагают, что такая особенность связана со сменой механизма проводимости. Отмечается, что асимптотика температурных зависимостей не приводит к значениям  $\alpha(T \rightarrow 0) = 0$ , что свидетельствует о возникновении дополнительных факторов рассеяния носителей тока при  $T < 77$  К.

Температурные зависимости термоэдс  $\alpha$  ФМНК исследованы нами на образцах с концентрацией наночастиц Со 32–52,5 ат.% в температурном интервале 80–300 К, и они отличаются от результатов других авторов [36–38]. Измеренные нами зависимости  $\alpha(T)$  приведены на рис. 15. Видно, что термоэдс имеет отрицательный знак, свидетельствующий о том, что но-

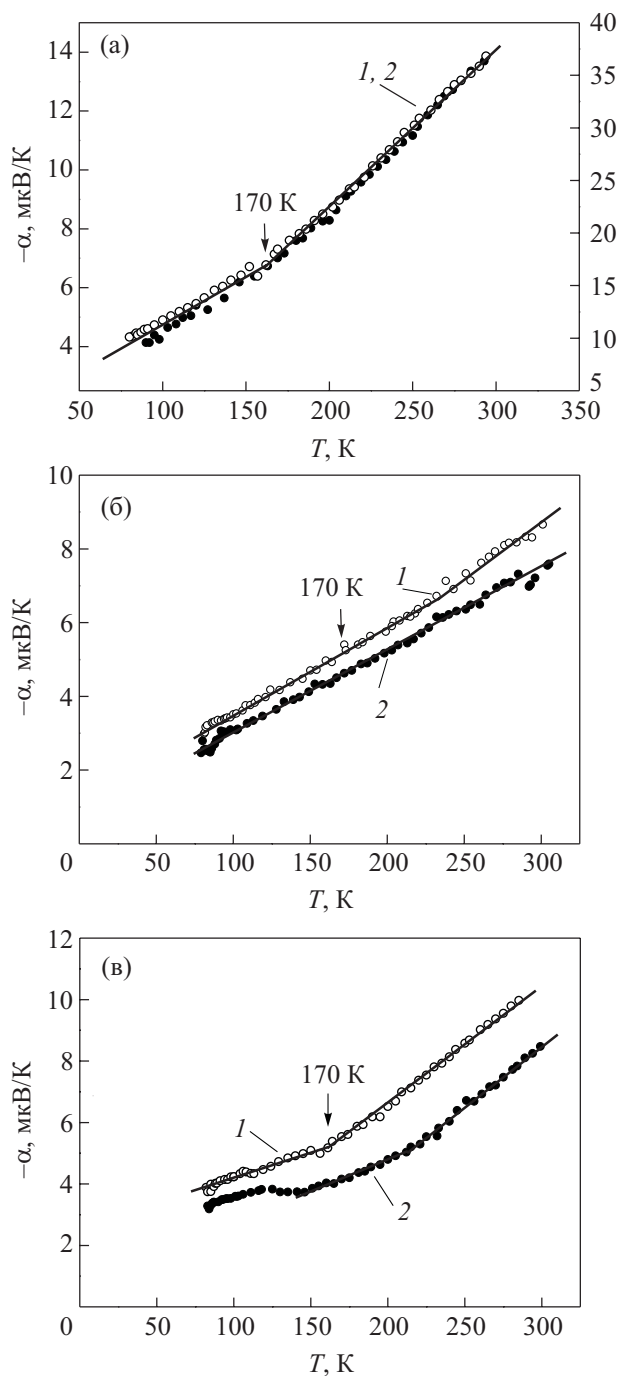


Рис. 15. Термоэдс ФМНК Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с разным содержанием Co в ат. %: 33,56 (а), 43,24 (б), 52,5 (в). ZFC, H = 0 (1), FC, H = 100 Э (2).

сителями электрического тока являются электроны. На зависимостях  $\alpha(T)$  обнаружена особенность — излом линейной зависимости  $\alpha(T)$  в области  $T_{br} \approx 170$  К (рис. 15). Величина  $T_{br}$  не зависит от концентрации Co и характера проводимости: прыжковый (33,6 ат. % Co); туннельный, вблизи порога перколяции (43,3 ат. % Co); металлический (52,5 ат. % Co). Это дает основание предполагать общую причину эффекта. Наблюдаемое изменение угла наклона можно было бы объяснить изменением механизма проводимости. Однако результаты ис-

следования температурных зависимостей удельного сопротивления не подтверждают это предположение, смены механизма проводимости не наблюдается (см. рис. 12).

Для объяснения наблюдаемой особенности авторы предполагают вероятным две взаимно не исключающие друг друга физические причины.

1. Излом может являться следствием неаддитивности вкладов в ТЭДС от НЧ металлического Co и диэлектрической матрицы. Проводимость в ФМНК осуществляется по каналу, состоящему из НЧ металлического Co и туннельных барьеров их оболочки (CoO<sub>x</sub>), а также диэлектрической матрицы (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Термоэдс  $\alpha$  такой системы, в приближении теории эффективной среды [39] можно описать выражением

$$\alpha \sim (\alpha_m / \gamma_m + \alpha_b / \gamma_b)(1 / \gamma_m + 1 / \gamma_b)^{-1},$$

где  $\gamma$  — теплопроводность, индексы  $m$  и  $b$  соответствуют металлу и туннельному барьеру.

Полагая термоэдс диэлектрического туннельного барьера равным 0 ( $\alpha_b = 0$ ), получим:

$$\alpha \sim \alpha_m(1 + \gamma_m / \gamma_b)^{-1}.$$

На зависимости  $\gamma_m / \gamma_b(T)$ , которая представлена на рис. 16, наблюдается излом при  $T \approx 170$  К. В интервале температур 100–300 К термоэдс металлов ( $\alpha_m$ ) линейно зависит от температуры, следовательно, излом на зависимости  $\alpha(T)$  является следствием перераспределения градиентов температуры между металлической и диэлектрической фазами ФМНК.

Расчет отношения температурных зависимостей теплопроводностей ( $\gamma$ ) НЧ Co и матрицы позволяет определить вероятную область особенности на  $\alpha(T)$ , хорошо совпадающую с экспериментальными результатами.

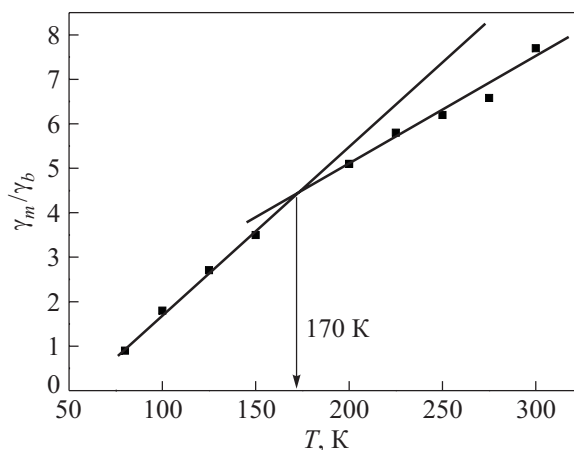


Рис. 16. Отношение температурных зависимостей теплопроводностей ( $\gamma$ ) Co и матрицы ( $\gamma_m$  принята равной теплопроводности поликристаллического Co [40], а  $\gamma_b$  — матрицы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [40]).

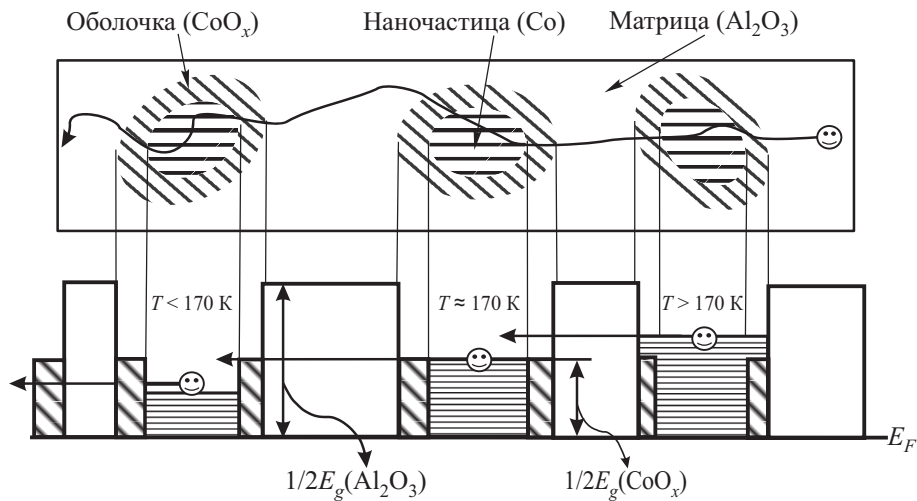


Рис. 17. Схема проводящего канала ФМНК и его энергетическая диаграмма.

2. Можно также предположить следующее. На рис. 17 представлена схема прохождения электрона по проводящему каналу композита и энергетическая диаграмма этого канала. При  $T < 170$  К элементами канала на схеме последовательно являются энергетический барьер диэлектрической матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , энергетический барьер оболочки НЧ  $\text{Co}$  состава  $\text{CoO}_x$ , проводящая НЧ  $\text{Co}$ , барьер оболочки НЧ  $\text{Co}$  с последующим повторением перечисленных элементов. При  $T \geq 170$  К, вследствие температурного размытия уровня Ферми ( $E_F$ ) на величину порядка  $2kT \approx 30$  мэВ, энергия электронов может превышать величину энергетического барьера  $\text{CoO}_x$ . Таким образом, электрическое сопротивление проводящего канала при  $T \geq 170$  К уменьшается и в основном определяется параметрами энергетического барьера диэлектрической матрицы. Последнее должно приводить к излому линейной зависимости  $\alpha(T)$  в области  $T \approx 170$  К.

В слабом магнитном поле ( $H \sim 100$  Э) в режиме FC впервые наблюдалось уменьшение модуля термоэдс (рис. 15). Эффект достаточно велик и достигает 22% при 220 К. Излом при  $T \sim (170 \pm 10)$  К сохраняется. Природа влияния магнитного поля, возможно, связана со спин-зависимым положительным магнитосопротивлением в слабом  $H$ , что требует дальнейших исследований.

### Выводы

Рассмотрены физические явления в ферромагнитных нанокompозитах, представляющих собой ансамбль ферромагнитных однодоменных металлических наночастиц, распределенных в объеме диэлектрической матрицы.

Выполнен сравнительный анализ свойств ферромагнитных нанокompозитов и ферромагнитных магнито-разведенных полупроводников. Продемонстрированы преимущества первых спинтронных материалов с уп-

равляемой магнитной структурой для датчиков слабых магнитных полей.

Технологическое управление концентрацией, размерами и формой ферромагнитных наночастиц позволяет придавать ферромагнитным нанокompозитам требуемые характеристики, такие как величина порога перколяции, суперпарамагнитные или ферромагнитные свойства, температура перехода в состояние спинового стекла, положительное и отрицательное магнитосопротивление. Достигнутая величина последнего находится на уровне лучших опубликованных результатов.

Отличительными особенностями ферромагнитных нанокompозитов по сравнению с ферромагнитными магнито-разведенными полупроводниками являются произвольное содержание ферромагнитного металла в матрице, стабильные магнитные свойства, низкая электропроводность, обязанная транспорту носителей путем туннелирования и прыжкового механизма.

Исследование термоэлектрических явлений — эффективный метод комплексного изучения свойств ФМНК. Анализ природы излома температурной зависимости термоэдс показал возможности его возникновения вследствие наличия энергетического барьера оксидной оболочки НЧ  $\text{Co}$ , а также перераспределения градиентов температуры между металлической и диэлектрической фазами ФМНК.

Наблюдалось уменьшение модуля термоэдс в слабом магнитном поле  $\sim 100$  Э, что, возможно, связано со спин-зависимым положительным магнитосопротивлением в слабом  $H$ , однако это предположение требует дальнейших исследований.

1. А.М. Погорілий, С.М. Рябченко, О.І. Товстолиткін, *Укр. фіз. журн.* **6**, №1, 37 (2010).
2. I. Žutić, J. Fabian, and Das Sarma, *S Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).

3. M. Rodot, J. Lewis, H. Rodot, J. Cohen, and P. Mollard, *J. Phys. Soc. Jpn.* **21**, 627 (1966).
4. J. Cohen, A. Globa, P. Mollard, H. Rodot, and M. Rodot, *J. Phys. (Paris)* **29**, 4 (1968).
5. H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnár, and L.L. Chang, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2664 (1992).
6. H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 363 (1996).
7. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).
8. A. Bonanni and T. Dietl, *Chem. Soc. Rev.* **39**, 528 (2010).
9. Y. Fukuma, H. Asada, S. Miyawaki, T. Koyanagi, S. Senba, K. Goto, and H. Sato, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 252502 (2008).
10. K. Olejnik, M.H.S. Owen, V. Novák, J. Mašek, A.C. Irvine, J. Wunderlich, and T. Jungwirth, *Phys. Rev. B* **78**, 054403 (2008).
11. M.V. Radchenko, G.V. Lashkarev, V.I. Sichkovskyy, V. Osinniy, T. Story, and J. Sadowski, *Ukr. J. Phys.* **50**, 1351 (2005).
12. Vyacheslav G. Storchak, Dmitry G. Eshchenko, Elvezio Morozoni, Thomas Prokscha, Andreas Suter, Xinyu Liu, and Jacek K. Furdyna, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 027202 (2008).
13. T. Dietl, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 165204 (2007).
14. M. Jamet, A. Barski, T. Devillers, V. Poydenot, R. Dujardin, P. Bayle-Guillmaud, J. Rotheman, E. Bellet-Amalric, A. Marty, J. Cibert, R. Mattana, and S. Tatarenko, *Nat. Mater.* **5**, 653 (2006).
15. S. Kuroda, N. Nishizawa, K. Takita, M. Mitome, Y. Bando, K. Osuch, and T. Dietl, *Nat. Mater.* **6**, 440 (2007).
16. A. Bonanni, A. Navarro-Quezada, T. Li, M. Wegscheider, Z. Mateěj, V. Holý, R.T. Lechner, G. Bauer, M. Rovezzi, F. D'Acapito, M. Kiecana, M. Sawicki, and T. Dietl, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 135502 (2008).
17. A. Bonanni, in: *Abstract Book of the XXXVIIIth International School and Conference on Physics of the Semiconductors "Jaszowiec 2009"*, Krynica-Zdrój, Poland (2009), p. 80.
18. T. Kasuya and A. Yanase, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 684 (1968).
19. L. Esaki, P. Stiles, and S. Von Molnar, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 852 (1967).
20. J.S. Moodera, X. Hao, and R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 637 (1988).
21. X. Hao, J.S. Moodera, and R. Meservey, *Phys. Rev. B* **42**, 8235 (1990).
22. P.M. Tedrow and R. Meservey, *Phys. Rev. B* **7**, 318 (1973).
23. M. Julliere, *Phys. Lett.* **54**, 225 (1975).
24. [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/2a/Tunnel\\_Schema\\_TMR.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/2a/Tunnel_Schema_TMR.png).
25. И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, *Природа*, №1, 11 (2006).
26. J. Inoue and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **53**, 11927 (1996).
27. С.А. Игнатенко, А.Л. Данилюк, В.Е. Борисенко, *ЖТФ* **75**, вып. 6, 8 (2005).
28. Е.З. Мейлихов, *ФТТ* **43**, вып.7, 1181 (2001).
29. Е.З. Мейлихов, *Письма в ЖЭТФ* **69**, 579 (1999).
30. А.И. Хачатуров, *Письма в ЖЭТФ* **82**, 728 (2005).
31. Ю.Е. Калинин, А.В. Сытников, *Письма в ЖЭТФ* **29**, 18 (2003).
32. О.В. Стогней, А.В. Сытников, *ФТТ* **49**, 158 (2007).
33. А.Е. Варфоломеев, М.В. Седова, *ФТТ* **45**, 120 (2003).
34. С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, *Неорганические материалы* **38**, 1287 (2002).
35. С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков, *Усп. хим.* **74**, 539 (2005).
36. H. Sato, Y. Kobayashi, K. Hashimoto, Y. Aoki, H. Sugawara, S. Mitani, H. Fujimori, and S. Ohnuma, *J. Phys. Soc. Jpn.* **7**, 2193 (1998).
37. А. Грановский, Х. Сато, Ю. Айоки, А. Юрасов, *ФТТ* **44**, 2001 (2002).
38. В.А. Белоусов, А.В. Грановский, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, *ФТТ* **49**, 1762 (2007).
39. R.O. Barnard, *Thermoelectricity in Metals and Alloys*, Taylor and Francis, London (1972), p. 259.
40. И.С. Григорьев, Е.З. Мейлихов, *Физические величины. Справочник*, Энергоатомиздат, Москва (1991).

### Ferromagnetic nanocomposites as spintronic materials with controlled magnetic structure

G.V. Lashkarev, M.V. Radchenko, M.E. Bugaiova, W. Knoff, T. Story, Y.A. Stelmakh, L.A. Krushynskaya, A.I. Dmitriev, V.I. Lazorenko, and V.I. Sichkovskiy

The physical properties of ferromagnetic dilute magnetic semiconductors and nanocomposites are considered. The latter have several advantages as spintronic materials with a controlled magnetic structure for weak magnetic field sensors. A characteristic feature of ferromagnetic nanocomposites is the spin-dependent tunneling conductance, which is responsible for negative and positive magnetoresistance. The magnetoresistive effects have a wide range of applications. In particular, materials with such effects may be used in the development of magnetoresistive memory devices, weak magnetic field sensors, medical diagnostic devices and other items of electronic equipment.

PACS: 72.20.Pa Thermoelectric and thermomagnetic effects;  
72.80.Tm Composite materials;  
**73.90.+f** Other topics in electronic structure and electrical properties of surfaces, interfaces, thin films, and low-dimensional structures.

Keywords: ferromagnetic nanocomposites, ferromagnetic nanoparticles, the percolation threshold, spin-dependent tunneling, giant magnetoresistance effect.