

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Гаршин Владимир Валентинович

**Исследование магнитооптических и магнитных свойств
наноразмерных структур на основе аморфных сплавов и
металлов, распределенных в диэлектрических и
полупроводниковых матрицах**

Специальность 1.3.12. Физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2024

Диссертация подготовлена на кафедре магнетизма физического факультета
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель – **Ганьшина Елена Александровна**
доктор физико-математических наук,
профессор

Официальные оппоненты – **Панина Лариса Владимировна**
доктор физико-математических наук,
профессор кафедры технологии материалов
электроники Национального
исследовательского технологического
университета «МИСИС»

Бузников Никита Александрович
доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник лаборатории
электрофизики новых функциональных
материалов Института теоретической и
прикладной электродинамики (ИТПЭ РАН)

Стогней Олег Владимирович
доктор физико-математических наук,
профессор, профессор кафедры
твердотельной электроники Воронежского
государственного технического
университета

Защита диссертации состоится «19» декабря 2024 г. в 16 часов 00 минут
на заседании диссертационного совета МГУ.013.5 Московского
государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г.
Москва, Ленинские горы, д. 1 стр. 8, криогенный корпус, конференц-зал.

E-mail: perov@magn.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной
библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на
портале <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3206>

Автореферат разослан «___» 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Т.Б. Шапаева

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Получение и исследование многофункциональных материалов, которые в перспективе могут быть широко использованы в науке и технике, являются одними из актуальных задач материаловедения и других областей современной физики.

Наногетерогенные системы и, в частности, магнитные нанокомпозиты (НК), относятся именно к таким материалам и являются перспективными для применения в таких направлениях, как спинтроника и многих других.

Нанокомпозиты — это колоссальный по своему объему класс соединений, которые обладают самыми разными магнитными, магнитооптическими (МО), электрическими и механическими свойствами, проявляющими большое разнообразие в зависимости от состава компонентов, от размера и формы гранул, а, следовательно, и от технологических параметров их изготовления и обработки[1].

В данной работе рассматривались магнитные гранулированные НК, которые представляют собой тонкие пленки, состоящие из магнитных гранул, распределенных в диэлектрической или полупроводниковой матрице.

Свойства магнитных НК зависят от их морфологии и магнитной микроструктуры. При этом, несмотря на достаточно глубокую разработанность темы магнитных НК в области материаловедения и физики магнитных явлений, а также большое количество работ, посвященных исследованиям НК, задача изучения физических свойств данного класса материалов в зависимости от различных параметров остается актуальной. Также до сих пор нет однозначного понимания процессов, происходящих при самоорганизации наноразмерных структур во время изготовления, и того, как эти процессы влияют на различные свойства полученных нанокомпозитов.

Большое значение в этом контексте приобретают комплексные исследования магнитооптических, магнитных, структурных и транспортных свойств нанокомпозитов, позволяющие сделать выводы о различных

особенностях магнитной микроструктуры и морфологии образцов и их эволюции.

Непосредственно МО методы исследования являются крайне эффективными и информативными при изучении магнитных НК ввиду своей чувствительности к тонким изменениям магнитной микроструктуры и морфологии образцов, что было доказано при систематическом исследовании различных магнитных наноструктур[2]-[5].

Цели исследования. Общая цель данной диссертационной работы заключалась в комплексном исследовании влияния фазового состава и субструктуры, а также различных технологических параметров изготовления на МО и магнитные свойства двух групп наноразмерных материалов – наногетероструктур CoFeZr-(Al-O); и систем НК состава CoFeB-C и Co-C.

Задачи исследования. Для достижения описанных целей были поставлены следующие задачи:

1. Получение экспериментальных данных по МО и магнитным свойствам для ряда систем нанокompозитов на основе CoFeZr-(Al-O) в широкой области концентраций магнитной компоненты. Изучение влияния атмосферы напыления НК в виде чистого Ar либо Ar+N₂ на их МО и магнитные свойства. Исследование влияния термомагнитного отжига НК на их МО и магнитные свойства. Анализ полученных данных в сравнении с результатами структурных, магнитных и транспортных исследований, а также результатами теоретического моделирования МО спектров.

2. Получение экспериментальных данных по МО свойствам НК состава CoFeB-C и Co-C. Исследование влияния возможности частичного смешивания и образования метастабильных фаз между компонентами на МО свойства образцов. Анализ полученных данных в сравнении с результатами структурных и транспортных исследований.

Положения, выносимые на защиту:

1. Переход от суперпарамагнитного состояния гранул к их ферромагнитному упорядочению в нанокompозитах CoFeZr-(Al-O) при увеличении концентрации ферромагнитного металла происходит через образование магнитно-неоднородного состояния, в котором сосуществуют суперферромагнитные области и суперпарамагнитные гранулы. Формирование магнитно-неоднородного состояния в нанокompозитах приводит к нелинейности МО отклика по намагниченности и аномальной полевой зависимости ЭЭК.

2. Термомагнитный отжиг нанокompозитов CoFeZr-(Al-O) для концентраций $x < x_{\text{пер}}$ изменяет их морфологию и магнитную микроструктуру, что приводит к росту МО отклика и расширяет область концентраций, в которой наблюдается аномальное поведение зависимостей ЭЭК.

3. Добавление реактивного газа N_2 в атмосферу напыления нанокompозитов CoFeZr-(Al-O) приводит к изменению вида магнитооптических спектров, величины магнитооптического отклика и смещению порога магнитной перколяции в область бóльших концентраций магнитной компоненты, что свидетельствует о появлении нитридных оболочек вокруг гранул CoFeZr.

4. Магнитооптическая спектроскопия демонстрирует более высокую чувствительность к изменениям морфологии нанокompозитов, чем методы индукционной магнитометрии. Это позволяет использовать МО спектроскопию для бесконтактного контроля микроструктуры и процессов самоорганизации нанокompозитов в процессе их изготовления.

5. Особенности МО свойств НК с углеродной матрицей связаны с образованием метастабильных фаз углерода с бором или ферромагнитными металлами в результате процессов самоорганизации при формировании НК $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(C)_{100-x}$ и $(Co)_x(C)_{100-x}$.

Научная новизна результатов работы. Научная новизна определяется нанокompозитами, выбранными для исследования с помощью методов магнитооптической спектроскопии и индукционной магнитометрии, а также комплексных исследований структурных и транспортных свойств этих же образцов. Все экспериментальные результаты магнитооптических исследований, представленных в работе, были получены впервые.

Впервые методами магнитооптической спектроскопии для нанокompозитов вида металл(сплав)-диэлектрик было продемонстрировано, что переход от суперпарамагнитного состояния к ферромагнитному происходит через образование смешанного магнитно-неоднородного состояния, включающего суперпарамагнитные гранулы и суперферромагнитные кластеры.

Впервые было выявлено, что термомагнитный отжиг нанокompозитов CoFeZr-(Al-O) существенно расширяет область концентраций магнитной компоненты, в которой наблюдается аномальное поведение полевых зависимостей ЭЭЖ.

Впервые были исследованы особенности МО свойств НК CoFeZr-(Al-O) при добавлении реактивного газа в виде азота в атмосферу напыления.

Впервые продемонстрировано, что формирование МО отклика в новых НК с углеродной матрицей обусловлено особенностями процессов самоорганизации данного типа НК с возможностью частичного смешивания компонентов и образования новых метастабильных фаз.

Достоверность результатов. Достоверность экспериментальных результатов, представленных в работе, обеспечивалась использованием современного научного оборудования и общепринятых статистических методов обработки данных и воспроизводимостью результатов при многократных измерениях, корреляцией полученных зависимостей с данными, полученными ранее в магнитооптических исследованиях и приведенными в литературных

источниках, а также корреляцией с результатами теоретического моделирования МО свойств для исследованных образцов. Результаты работы были опубликованы в российских и международных рецензируемых журналах, а также прошли апробацию на специализированных всероссийских и международных конференциях.

Научная и практическая значимость. Полученные в работе результаты магнитооптических исследований существенно расширяют представления о магнитной микроструктуре, морфологии и их изменении в магнитных нанокompозитах разного состава, полученных различными методами и подвергнутых различным способам обработки.

Также полученные результаты улучшают понимание процессов самоорганизации в ходе изготовления нанокompозитов и могут быть использованы для развития технологий получения новых материалов с необходимыми заданными свойствами в различных областях науки и техники.

В работе была продемонстрирована эффективность МО спектроскопии как метода исследования при изучении тонких изменений в магнитной микроструктуре и морфологии нанокompозитов.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены в виде 6 устных и стендовых докладов на всероссийских и международных конференциях.

Публикации. По материалам диссертации **опубликовано** 14 работ, в том числе 8 статей в российских и зарубежных журналах, индексируемых по базам данных Web of Science и Scopus. В рамках апробации результатов опубликовано 6 тезисов докладов, представленных на 5 всероссийских и международных конференциях. Список статей приведен в конце автореферата.

Личный вклад автора. Формулировка цели и постановка задач проведены автором работы совместно с научным руководителем. Автором лично получена основная часть экспериментальных результатов. Измерены, описаны и проанализированы спектральные и полевые зависимости экваториального эффекта Керра. Исследованы магнитные характеристики изучаемых нанокompозитов методами индукционной магнитометрии. Анализ результатов, полученных из МО измерений, в контексте исследований структурных и транспортных свойств рассматриваемых образцов проводился совместно с научным руководителем и соавторами соответствующих работ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка печатных работ по теме диссертации и списка использованной литературы. В работе содержится 145 страниц машинописного текста, включая 60 рисунков, 5 таблиц и 125 библиографических ссылок.

Краткое содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы; сформулирована её цель и определены задачи исследования; изложены основные положения, выносимые на защиту; отмечены научная новизна, а также научная и практическая значимость полученных в работе результатов; приведены сведения об апробации и достоверности результатов, а также о личном вкладе автора; описаны объем и структура диссертации.

В **первой главе** представлен обзор литературы, посвященный описанию магнитных нанокompозитов. Изложены история открытия, основные определения, необычные физические свойства и возможности практического применения данного класса материалов. Описаны особенности структуры

нанокomпозитов. Приведены основные методы получения и механизмы процессов самоорганизации нанокomпозитов.

Описаны различные магнитные состояния нанокomпозитов. Приведены критические концентрации магнитной фазы нанокomпозитов, определяющие переход образцов из одного магнитного состояния в другое. Раскрыто понятие суперферромагнитного упорядочения, а также смешанных магнитно-неоднородных состояний, в которых возможно одновременное присутствие областей с различной природой магнетизма.

Приведено обобщение литературных данных по хронологии этапных МО исследований гранулированных магнитных нанокomпозитов, начиная с первых работ в данной области, выполненных Г.С. Кринчиком с коллегами и вплоть до последних наиболее актуальных экспериментальных и теоретических работ по теме.

Во **второй главе** в § 2.1 описаны основные магнитооптические эффекты, история их открытия, классификация и базовые определения. Приведены феноменологические формулы для экваториального эффекта Керра (ЭЭК, ТКЕ – transversal Kerr effect), рассмотрены механизмы формирования МО отклика с точки зрения зонной теории, а также основные теоретические методы описания МО свойств нанокomпозитов в приближении эффективной среды.

В § 2.2 рассмотрена методика исследования МО свойств образцов с помощью измерения ЭЭК на оригинальной установке, спроектированной на кафедре магнетизма МГУ. Данная установка позволяет проводить измерения изменения интенсивности света с точностью $2 \cdot 10^{-5}$ в диапазоне энергий фотонов от 0,5 до 4,5 эВ в полях до 3 кЭ. В § 2.3 приводится информация об установке для изучения магнитных характеристик образцов методами индукционной магнитометрии (вибрационном магнитометре) [6], которая позволяет проводить измерения в поле до 16 кЭ.

В § 2.4 представлена методика получения всех исследуемых образцов, которые были изготовлены методом ионно-лучевого напыления на установке,

спроектированной на кафедре физики твердого тела воронежского государственного технического университета (ВГТУ) группой Ситникова А.В.

В завершение второй главы в § 2.5 приведено описание и параметры получения исследованных в работе образцов (табл. 1), а именно – двух групп НК: систем CoFeZr-(Al-O), в которых часть образцов была подвергнута термомагнитному отжигу при температуре 400 °С в магнитном поле 2500 Э; систем CoFeB-C и Co-C с полупроводниковой углеродной матрицей, которые напылялись послойно на вращающуюся подложку.

Таблица 1.

Номер системы, используемый для обозначения в работе	Состав полученного композита и условия атмосферы в вакуумной камере	Диапазон концентраций магнитной фазы исследуемых образцов x, ат.%
969	$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ $P_{\text{Ar}}=8 \cdot 10^{-4} \text{Торр}$	17,9-66,7
970	$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ $P_{\text{N}_2}=7,6 \cdot 10^{-5} \text{Торр}, P_{\text{Ar}}=8 \cdot 10^{-4} \text{Торр}$	18-67,2
971	$\{[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}]/$ $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}+\text{N}_2]\}_{300}$ $P_{\text{N}_2}=6,5 \cdot 10^{-5} \text{Торр} P_{\text{Ar}}=8 \cdot 10^{-4} \text{Торр}$	19,3-65,6
1436	$(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x\text{C}_{100-x}$ $P_{\text{Ar}}=6 \cdot 10^{-4} \text{Торр}$	17,3-55,5
1148	$\text{Co}_x\text{C}_{100-x}$ $P_{\text{Ar}}=6 \cdot 10^{-4} \text{Торр}$	37,3-68,8

Третья и четвертая главы носят оригинальный характер. В третьей главе приведены результаты исследования магнитооптических и магнитных свойств нанокompозитов CoFeZr-(Al-O) и их анализ совместно с результатами исследования структурных и транспортных свойств этих же образцов, а также теоретического моделирования спектров ЭЭК.

В § 3.1 представлены результаты исследований структурных и транспортных свойств данных НК, проведенных их изготовителями в Воронежском государственном техническом университете [7] и рентгеноструктурного анализа, проведенного в Воронежском государственном университете. Из приведенных исследований установлено, что в НК CoFeZr-(Al-O) возможен рост столбчатой структуры, которая формируется перпендикулярно плоскости образцов. Результаты транспортных измерений показали, что концентрация электрической перколяции для системы, полученной в атмосфере Ar, равна $x=42,6$ ат. %.

В § 3.2 описаны результаты исследования МО и магнитных свойств системы НК CoFeZr-(Al-O), которые напылялись в атмосфере Ar.

Полевые зависимости ЭЭК для исходных образцов данной системы (Рис. 1) в области малых концентраций вели себя типичным образом для НК металл-диэлектрик, трансформируясь от линейного вида, характерного для суперпарамагнетиков, к нелинейному, однако образец с концентрацией металлической компоненты $x=34,3$ ат. % демонстрировал аномальную полевую зависимость, нетипичную ни для парамагнетиков ни для ферромагнитных материалов.

С дальнейшим ростом концентрации зависимости становились типичными для ферромагнетиков, при этом для образцов из области высоких концентраций они принимали вид, характерный именно для магнито жестких материалов. Данная особенность обусловлена появлением столбчатой структуры, которая является причиной появления магнитной анизотропии и выхода вектора намагниченности из плоскости образцов.

На полевых зависимостях ЭЭК для отожженных НК (Рис. 2) аномальное поведение проявлялось еще более ярко. Уже целый ряд образцов из доперколяционной области демонстрировал аномальную полевую зависимость, начиная с концентрации $x=28$ ат. %.

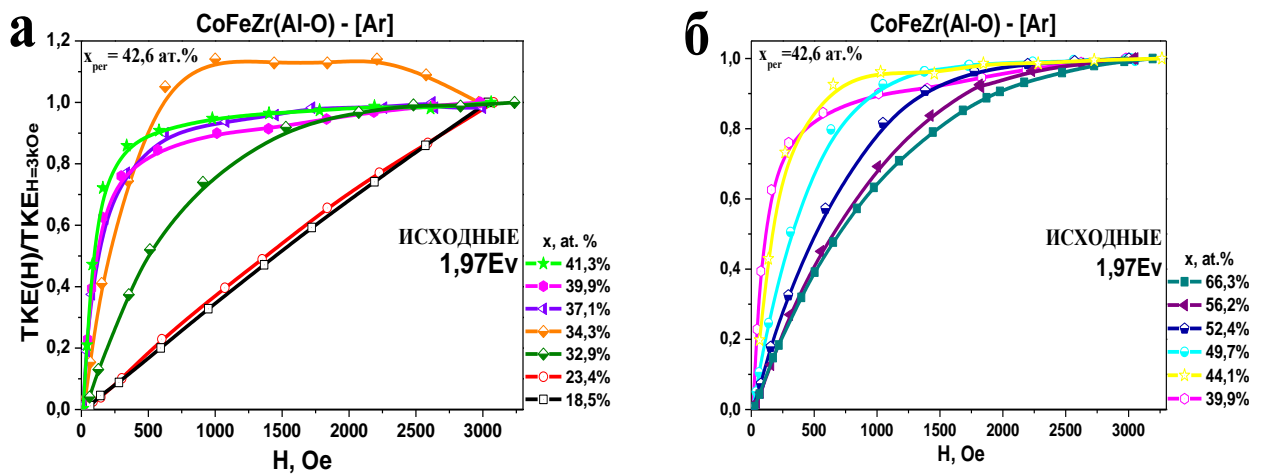


Рис. 1. Полевые зависимости ЭК, нормированные на значение ЭК в максимальном намагничивающем поле для исходных образцов системы $\text{CoFeZr}(\text{Al-O})\text{-[Ar]}$ при $x \leq 41,3\%$ (а) и при $x \geq 39,9\%$ (б).

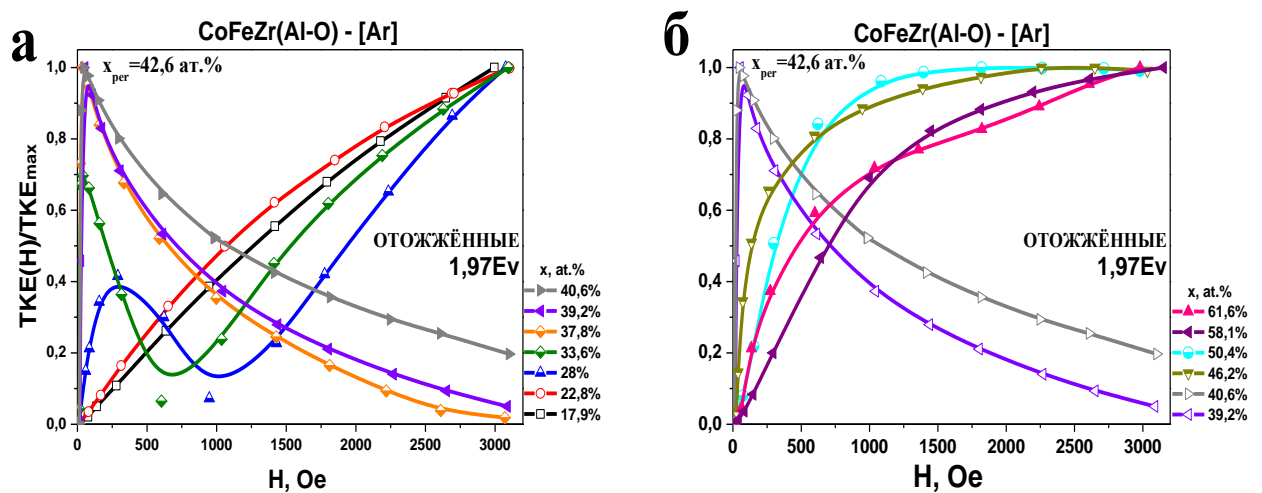


Рис. 2. Полевые зависимости ЭК, нормированные на максимальное значение ЭК для отожженных образцов системы $\text{CoFeZr}(\text{Al-O})\text{-[Ar]}$ при $x \leq 40,6\%$ (а) и при $x \geq 39,2\%$ (б).

Для понимания причин такого аномального поведения были более подробно рассмотрены МО свойства (Рис. 3) одного из отожженных образцов из области перколяции с $x=39,2$ ат.%. Характер полевых зависимостей ЭК данного НК (Рис. 3а) существенно отличался для разных энергий фотонов. Кривая, соответствующая энергии фотонов из УФ области света ($E \approx 3,17$ эВ)

имела вид, характерный для ферромагнитных материалов, при этом в ближней инфракрасной области ($E \approx 1,57$ эВ) при намагничивании в малом поле порядка 50 Э формировался небольшой МО отклик, который с увеличением поля резко менял знак на противоположный. Кривая для энергии $E \approx 1,97$ эВ в малом поле демонстрировала резкий рост ЭЭК, затем с увеличением поля до 3 кЭ эффект уменьшался до нулевого.

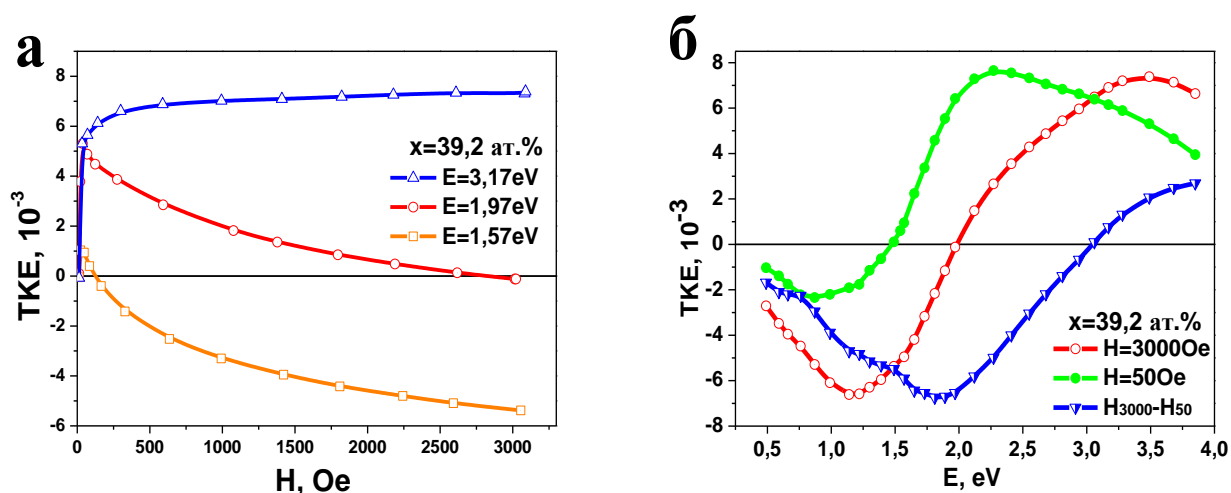


Рис. 3. Полевые(а) и спектральные(б) зависимости ЭЭК для отожженного образца системы $\text{CoFeZr}(\text{Al-O})\text{-}[\text{Ar}]$ с концентрацией магнитной фазы $x=39,2$ ат.%.

Характер спектров для данного образца (Рис. 3б) зависел от величины намагничивающего поля. Вид, форма и значения МО отклика для спектра, полученного в намагничивающем поле 50Э, были характерны для образцов с высокими концентрациями магнитной фазы после порога перколяции (в том числе 100% сплава CoFeZr), которые состоят из крупных гранул металлической компоненты. Спектр, вычисленный в виде разницы между спектром в максимальном поле(3 кЭ) и поле 50Э был характерен уже для образцов с малыми концентрациями металлической компоненты из доперколяционной области.

Исходя из приведенных фактов, был сделан вывод о том, что основной спектр в поле 3000Э формируется в виде суммы вкладов от присутствующих как минимум двух различных фракций, одна из которых представляет собой крупные гранулы и кластеры, которые намагничиваются в малом поле порядка 50Э и вносят для системы данного состава положительный вклад в МО отклик, а также вторая фракция в виде небольших гранул, которые намагничиваются уже в более высоких полях и вносят отрицательный вклад в МО отклик. При этом, к примеру для энергии $E=1,97$ эВ суммарный вклад от обоих типов гранул был равен нулю, что наблюдалось как на полевой зависимости, так и на спектральной кривой, которая демонстрировала переход через нулевую точку именно при этом значении энергии фотонов.

Такое поведение МО свойств свидетельствовало о том, что данный образец находится в магнитно-неоднородном состоянии, в котором одновременно присутствуют как области с суперферромагнитным (SFM) упорядочением[8], т.е. отдельные гранулы и кластеры, внутри которых существует дальний порядок до достижения магнитной перколяции во всем образце, так и суперпарамагнитная (SPM) фаза.

Формирование МО отклика в таком случае следует рассчитывать уже не по классической формуле величины экваториального эффекта Керра[9]:

$$\delta = a(\omega, \varphi, \varepsilon_{xx}) \operatorname{Re} \gamma(\omega, M) + b(\omega, \varphi, \varepsilon_{xx}) \operatorname{Im} \gamma(\omega, M) \quad (1),$$

а в виде вклада от двух различных фракций с различными магнитными свойствами[10]:

$$\delta(\omega, H) = \delta_1(\omega) \frac{M_1(H)}{M_1(H_{1s})} + \delta_2(\omega) \frac{M_2(H)}{M_2(H_{2s})} \quad (2).$$

Вид и форма спектров ЭЭК для исходных образцов системы CoFeZr(Al-O)-[Ag](Рис. 4) с ростом концентрации металлической компоненты трансформировались и стремились к спектру 100% аморфного сплава CoFeZr(Рис. 4б), однако в области высоких концентраций их вид начинал стремиться к виду спектра, характерного для поликристаллического Со либо

Fe[11]. Подобное поведение объяснялось началом кристаллизации в гранулах при достижении высоких концентраций металлической компоненты, что было подтверждено также и совместными рентгеноструктурными исследованиями.

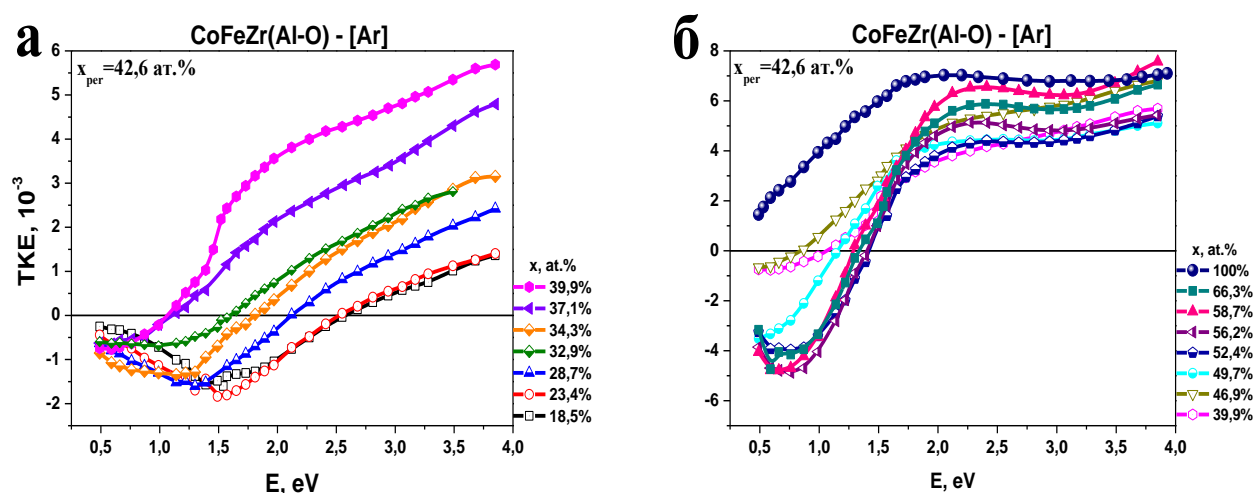


Рис. 4. Спектральные зависимости ЭЖ для исходных образцов системы CoFeZr(Al-O)-[Ar] при $x \leq 39,9\%$ (а) и при $x \geq 39,9\%$ (б).

Как и в случае полевых зависимостей, отжиг существенным образом повлиял на вид спектров системы CoFeZr(Al-O)-[Ar], а так же на величину ЭЖ (Рис. 5). Прежде всего это проявилось в существенном усилении (в 3-5 раз) МО отклика для образцов до порога перколяции в ближней ИК области спектра (Рис. 5а).

Влияние отжига на МО характеристики НК отличалось для различных концентраций магнитной компоненты (Рис. 6). При этом на магнитные свойства образцов отжиг практически не оказывал влияния. Это видно как из кривых намагничивания (Рис. 7), так и из концентрационных зависимостей коэрцитивной силы (Рис. 8). Здесь важно отметить, что порог магнитной перколяции ($x_{FM} \approx 40$ ат.%), обнаруженный в частности из появления коэрцитивной силы (Рис. 8), наступал несколько ранее транспортной перколяции ($x_{per} \approx 42,6$ ат.%), выявленной из концентрационных зависимостей удельного сопротивления[7].

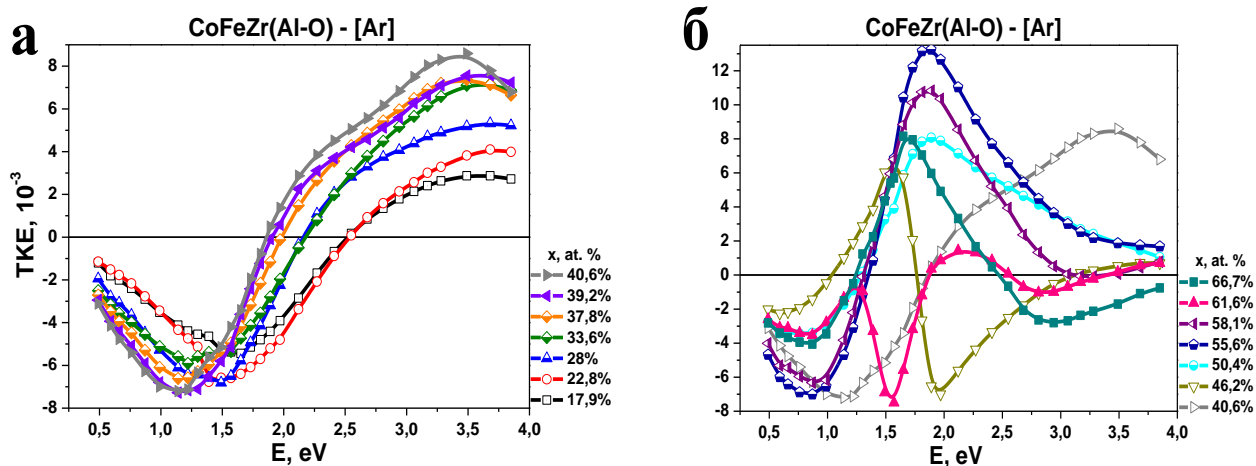


Рис. 5. Спектральные зависимости ЭАК для отожженных образцов системы CoFeZr(Al-O)-[Ar] при $x \leq 40,6\%$ (а) и при $x \geq 40,6\%$ (б).

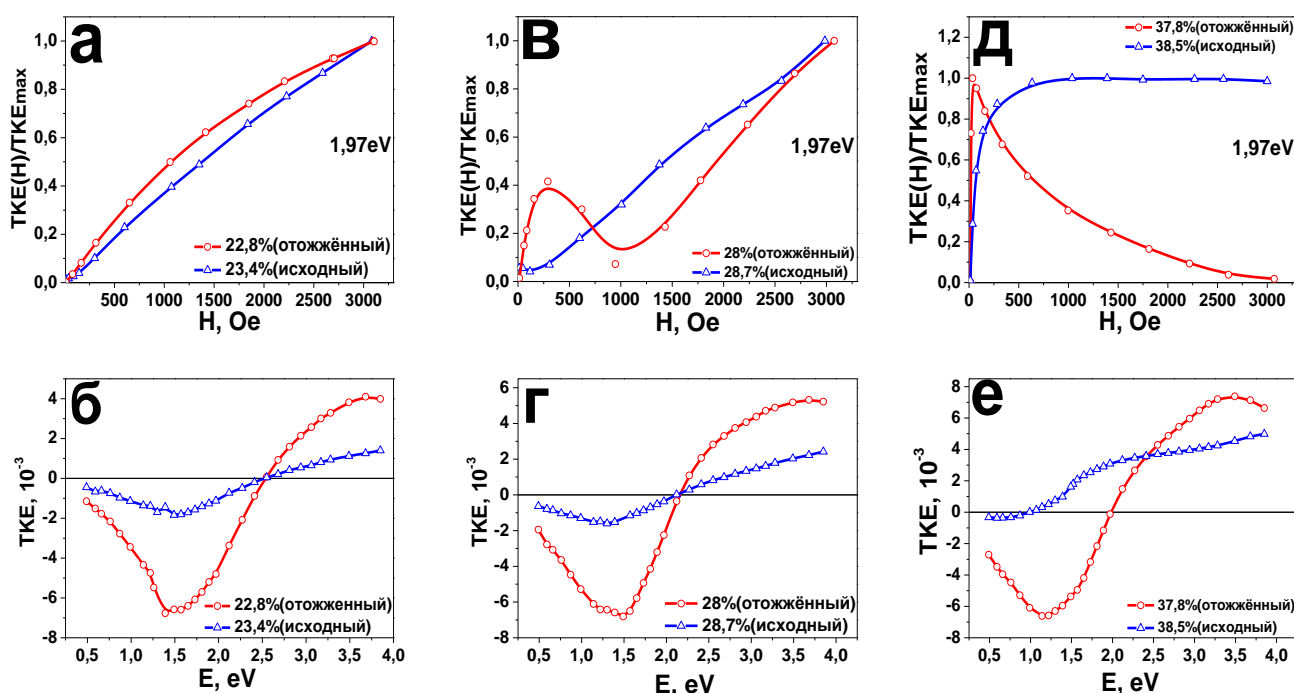


Рис. 6. Сравнение нормированных на максимальное значение эффекта полевых(а, в, д) и спектральных(б, г, е) зависимостей ЭАК для исходных и отожженных образцов системы CoFeZr(Al-O)-[Ar] с различными концентрациями металлической компоненты.

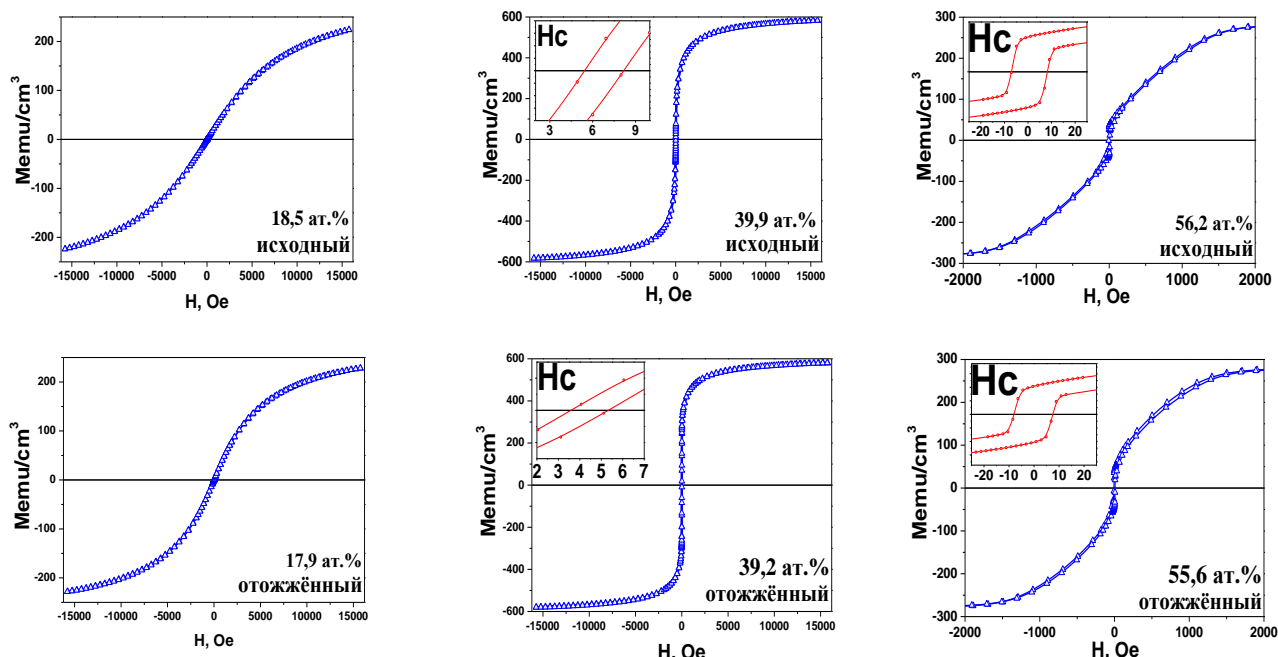


Рис. 7. Зависимости относительного магнитного момента исходных и отожженных образцов системы CoFeZr(Al-O)-[Ar] от магнитного поля.

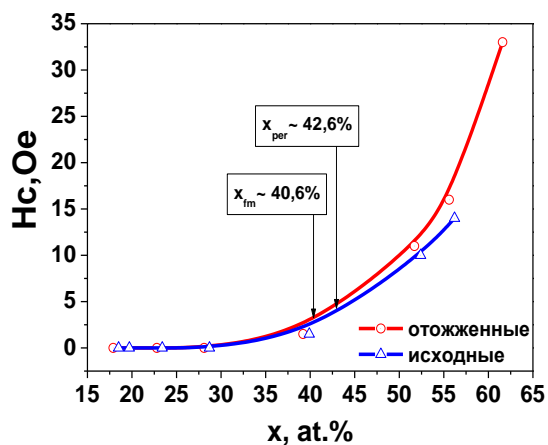


Рис. 8. Концентрационные зависимости коэрцитивной силы H_c для исходных и отожженных образцов системы CoFeZr(Al-O)-[Ar] .

Такое различие обусловлено тем, что для электрической перколяции необходимо формирование единого непрерывного проводящего кластера из металлических гранул, в то время как появление дальнего магнитного порядка возможно и без физического контакта между гранулами. Обменное взаимодействие может возникать через тонкие ($\sim 1\text{ нм}$) диэлектрические прослойки между гранулами либо через отдельные магнитные ионы в матрице нанокompозита.

Влияние отжига на МО свойства нанокompозитов было объяснено изменением размеров гранул, морфологии и

магнитной микроструктуры образцов. Данные изменения, в частности, связаны с влиянием отжига на скорость диффузии атомов. Совместные исследования[12] методами ПЭМ (Рис. 9) подтвердили факт изменения размеров гранул. В результате отжига увеличивался как средний размер частиц, так и распределение гранул по размерам становилось более узким и смещалось в область больших диаметров.

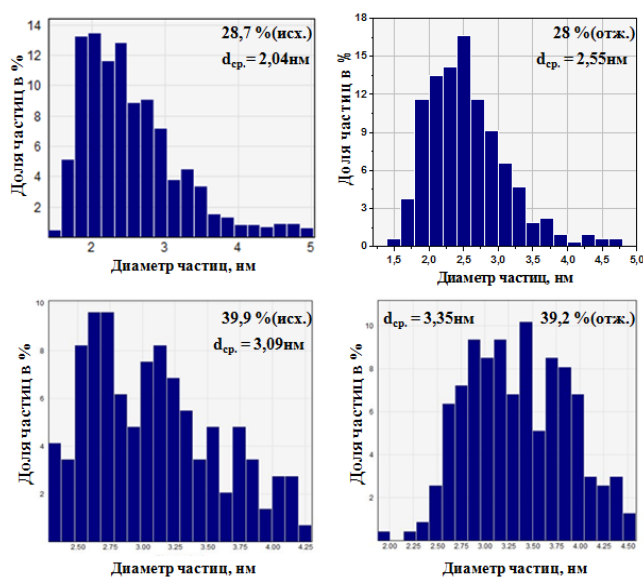


Рис. 9. Распределение гранул по размерам в нанокompозитах системы $\text{CoFeZr}(\text{Al-O})\text{-[Ar]}$ для двух исходных образцов с $x=28,7$ ат.% и $39,9$ ат.%, а также двух отожженных образцов с $x=28$ ат.% и $39,2$ ат.%[12].

всего объема образца все магнитные моменты скоррелированы по полю, и данные ионы не дадут разного вклада в намагниченность для исходных и отожженных образцов. В то же время для МО отклика данные ионы будут вносить разный вклад, в зависимости от того, находятся ли они в матрице НК или присоединяются к гранулам, так как МО свойства образцов сильно зависят от их морфологии и магнитной микроструктуры.

Также в ходе проведенных ранее низкотемпературных исследований проводимости в НК данного типа[13] было обнаружено, что большое количество ионов (порядка 10^{22} см^{-3}) может находиться в матрице нестехиометрического состава. В результате отжига данные ионы могут присоединяться к гранулам и влиять на морфологию образцов.

При этом на магнитные свойства это не окажет существенного влияния, так как при измерении намагниченности

Влияние размера гранул на МО свойства НК подтверждалось также и теоретическим моделированием спектров изучаемых образцов методами эффективной среды (Рис. 10) в рамках приближения симметризованного Максвелла-Гарнетта(СМГ), которое учитывало квазиклассические размерные эффекты и распределение гранул по размерам[14].

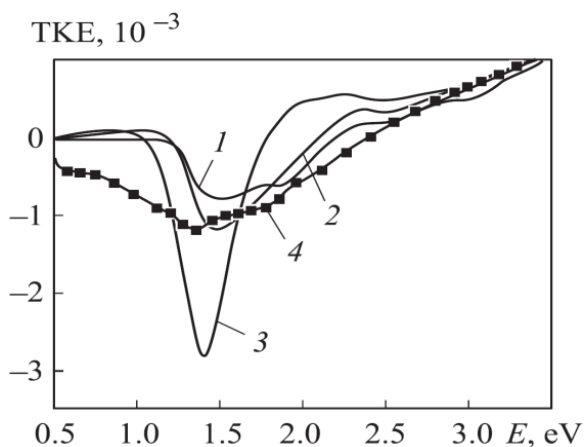


Рис. 10. Смоделированные спектральные зависимости ЭЭК для исходного НК из системы $\text{CoFeZr}(\text{Al-O})\text{-}[\text{Ar}]$ с $x=18,5\%$ с учетом размерных эффектов для гранул размером 1нм(1), 1.2нм(2), 2нм(3) и экспериментально измеренная кривая(4).

Анализ смоделированных спектров ЭЭК показал, что при увеличении размера гранул от 1нм до 2нм, величина МО отклика растет, и в ближней ИК области появляется отриц. максимум. Подобное поведение МО свойств наблюдалось именно для отоженных образцов из доперколяционной области в настоящей работе. Стоит отметить, что теоретически смоделированные спектры хорошо коррелировали с экспериментальными кривыми для широкой области концентраций данной системы НК[15]-[17].

В § 3.3 приведены результаты исследования МО и магнитных свойств системы НК $\text{CoFeZr}(\text{Al-O})$, которые напылялись в атмосфере Ar с добавлением реактивного газа в виде N_2 (Рис. 11). Добавление азота в атмосферу напыления приводило к сдвигу всех критических перколяционных параметров в область больших концентраций. Особенности МО свойств данной системы связаны с образованием вокруг ферромагнитных гранул нитридных

оболочек, которые формируются в результате соединения азота с элементами аморфного сплава Co, Fe, и Zr.

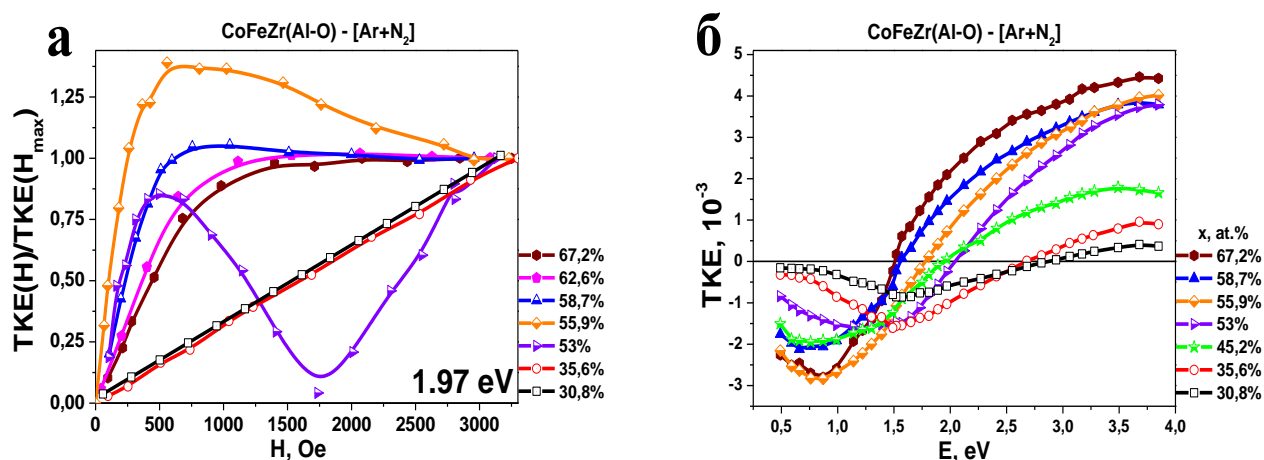


Рис. 11. Полевые(а) и спектральные(б) зависимости ЭЭК для образцов системы CoFeZr(Al-O)-[Ar+N₂].

В § 3.4 представлены результаты исследования МО и магнитных свойств системы НК CoFeZr-(Al-O), которые были изготовлены методом послойного напыления в виде слоев, получаемых в атмосфере Ar и прослоек в атмосфере Ar с добавлением N₂(Рис. 12). Изготовителями данных образцов было высказано предположение о возможности прерывания роста столбчатой структуры при изготовлении НК методом послойного напыления. Результаты экспериментальных исследований МО свойств этих образцов подтвердили данное предположение. Полевые зависимости ЭЭК многослойной системы в области высоких концентраций металлической компоненты демонстрировали магнитомягкое поведение, что подтверждает уменьшение анизотропии, которая возникала в результате формирования столбчатой структуры перпендикулярно плоскости образцов. При этом спектры ЭЭК в области высоких концентраций имели вид, характерный для аморфного сплава CoFeZr, что так же подтверждает прерывание роста столбчатой структуры, которая, представляя

собой крупную металлическую гранулу, могла способствовать процессам кристаллизации в данных НК.

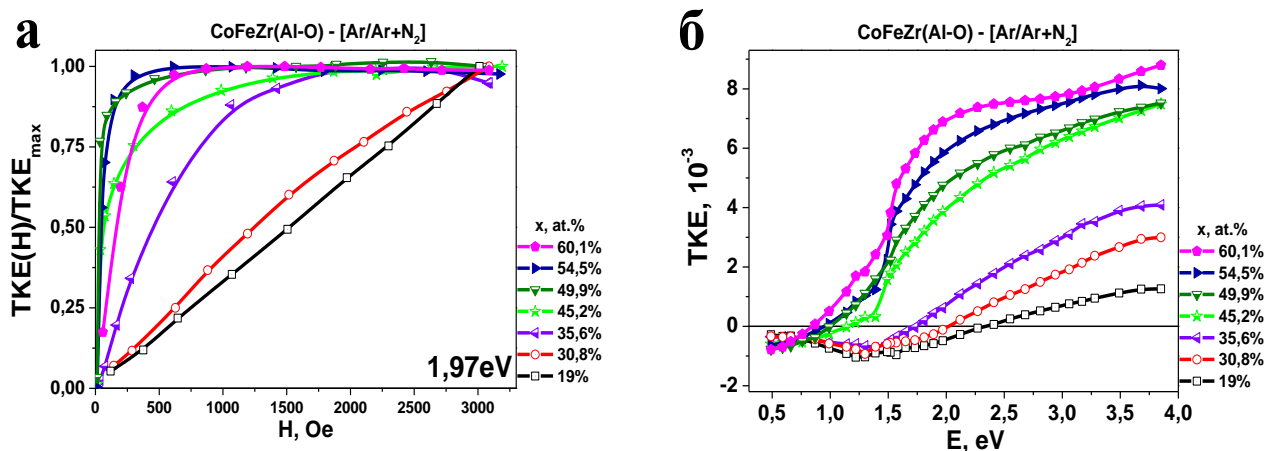


Рис. 12. Полевые(а) и спектральные(б) зависимости ЭЭК для образцов системы CoFeZr(Al-O)-[Ar/Ar+N₂].

В § 3.5 сформулированы основные результаты и выводы из третьей главы.

Четвертая глава посвящена исследованию МО свойств новых НК состава CoFeV-C и Co-C с полупроводниковой углеродной матрицей, в которых допускается частичное смешивание компонентов с образованием новых метастабильных фаз.

В § 4.1 представлены результаты исследования структурных[18] и транспортных[19] свойств изучаемых НК. Данные по структурным свойствам показали, что системы с углеродной матрицей состоят из трёх или более фаз, причем состав новых фаз зависит от материала металлической компоненты. Согласно транспортным измерениям концентрация электрической перколяции для обеих систем металл(сплав)-углерод составила $x=62$ ат. %.

Далее в § 4.2, § 4.3 и § 4.4 приведены результаты исследования МО свойств систем НК CoFeV-C(Рис. 13, Рис. 14) и Co-C(Рис. 15, Рис. 16), а также системы CoFeV(SiO₂) с диэлектрической матрицей, которая была получена

методом послойного напыления для наиболее корректного анализа влияния изменения состава матрицы на МО свойства образцов[20].

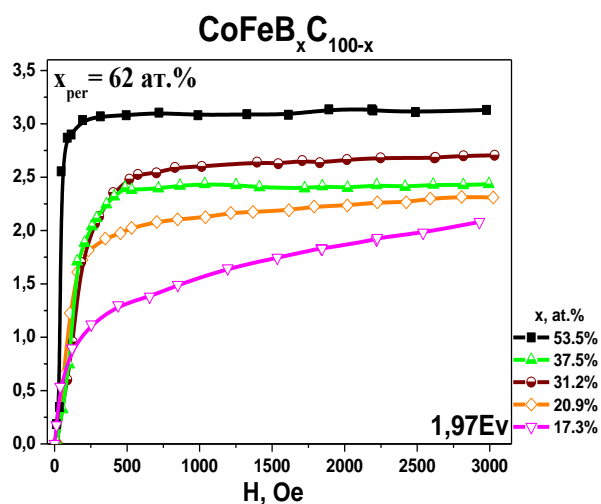


Рис. 13. Полевые зависимости ЭЭК для системы $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{C})_{100-x}$ [20].

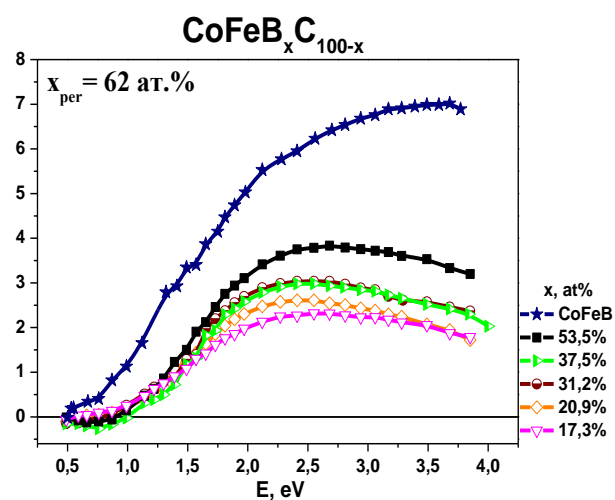


Рис. 14. Спектральные зависимости ЭЭК для системы $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{C})_{100-x}$ [20] и аморфного сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$.

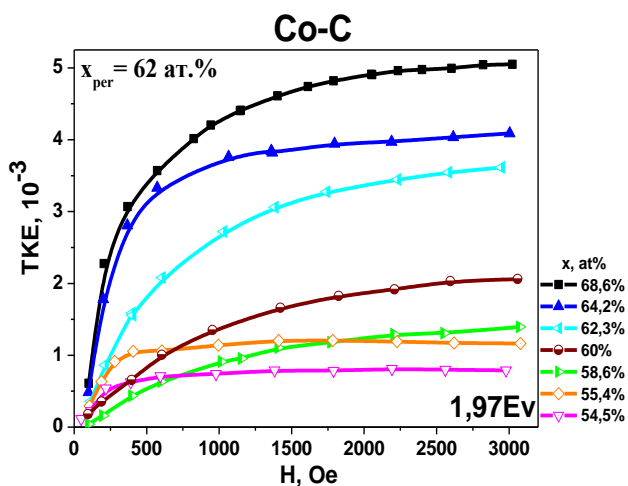


Рис. 15. Полевые зависимости ЭЭК для системы $(\text{Co})_x(\text{C})_{100-x}$ [20].

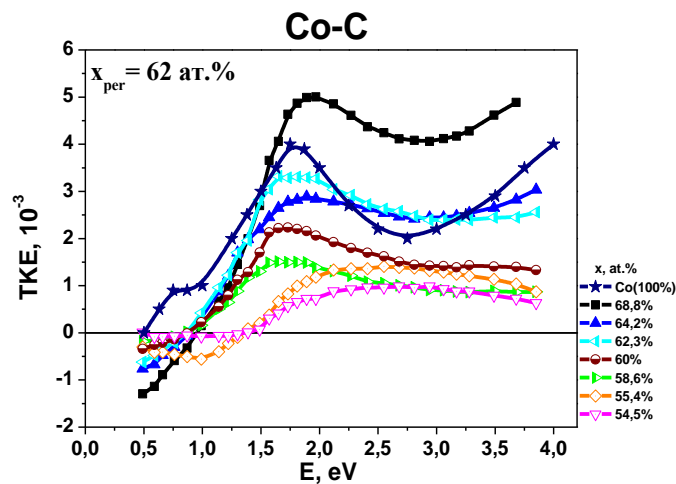


Рис. 16. Спектральные зависимости ЭЭК для системы $(\text{Co})_x(\text{C})_{100-x}$ [20] и поликристаллического Co [4].

МО свойства системы $\text{CoFeB}(\text{SiO}_2)$ коррелировали с изученными ранее для НК подобного состава, изготовленных методом напыления на

неподвижную подложку [5].

МО свойства систем CoFeB-C и Co-C существенным образом отличались от изученных ранее для НК с диэлектрическими матрицами, в том числе образцов CoFeZr-(Al-O), исследованных в настоящей работе. При замене материала матрицы на углерод, полевые зависимости ЭЭЖ обеих систем демонстрируют нелинейный характер намагничивания во всей области исследованных концентраций, что говорит о прохождении порога магнитной перколяции (x_{FM}) до области исследованных концентраций.

Форма спектральных зависимостей образцов системы CoFeB-C не изменялась с ростом концентрации металлической компоненты, все полученные кривые имели вид, характерный для аморфного сплава CoFeB.

В то же время полевые и спектральные зависимости ЭЭЖ системы Co-C в большей степени трансформировались с изменением концентрации магнитной фазы. Полевые зависимости принимали вид, характерный для магнито жестких материалов, в то время как вид спектров изменялся от вида, свойственного для аморфных сплавов, к виду, характерному для поликристаллического кобальта[4]. Такие особенности формирования МО отклика для системы Co-C обусловлены процессами кристаллизации кобальта с ростом концентрации металлической компоненты.

Также важно отметить, что при исследовании образцов системы Co-C МО отклик выше чувствительности установки($2 \cdot 10^{-5}$) был обнаружен лишь при сравнительно высоких концентрациях металлической компоненты(54,5 ат.%).

В § 4.5 приведены результаты обсуждения особенностей поведения МО отклика исследованных систем НК с углеродной матрицей на основе модели гомогенного зародышеобразования[18]. Учитывая результаты структурных исследований систем CoFeB-C и Co-C, а также модель формирования данных образцов в ходе гомогенного зародышеобразования, которое подразумевает рост зародыша пленки, одновременно включающего все поступающие на подложку атомы, был сделан вывод о том, что поведение МО свойств данных

систем обусловлено образованием новых метастабильных фаз в виде соединений Co_3C и Co_2C для НК Co-C и соединений V_4C , Co_3C , Co_2C и Fe_3C для НК CoFeV-C, формирование которых также подтверждалось совместными исследованиями спектров ФМР данных образцов[21].

В случае системы Co-C, та часть кобальта, которая взаимодействует с углеродом, образуя дополнительные фазы, уже не будет участвовать в формировании магнитных гранул и дальнего магнитного порядка, поэтому структура начинает проявлять магнитные свойства лишь при высоких концентрациях магнитной компоненты, что и объясняет появление МО отклика для данной системы лишь при $x=54,5$ ат. %.

При этом для системы CoFeV-C с появлением бора появляется возможность образования соединений V_4C , вероятность появления которых больше чем соединений с ферромагнитными металлами, так как бор является сильным карбидообразователем, и энтальпия образования соединений бора с углеродом(-13,5) существенно ниже, чем соединений углерода с ферромагнитными металлами Co и Fe (от 2,86 до 6). Таким образом углерод с большей вероятностью будет формировать соединения с V, что приведет к большему количеству свободных атомов Co и Fe для формирования магнитных гранул и дальнего магнитного порядка по сравнению с системой Co-C при сопоставимых концентрациях металлической компоненты, что и наблюдалось в полевых зависимостях ЭЭК системы CoFeV-C, которые уже при $x=17,3$ ат. % демонстрировали ферромагнитное поведение.

Существенные различия в критических концентрациях магнитной(x_{FM}) и электрической(x_{per}) перколяции были объяснены на основании того факта, что новые фазы в виде соединений с углеродом создают непроводящие оболочки вокруг гранул с металлической проводимостью, которые препятствуют формированию единого проводящего кластера, но не оказывают столь существенного влияния на магнитные свойства, которые зависят, прежде всего, от размера магнитных гранул, а не от контакта между ними.

В § 4.6 сформулированы основные результаты и выводы из четвертой главы.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы:

1. Проведены исследования магнитооптических и магнитных свойств нанокompозитов $\text{CoFeZr}-(\text{Al-O})$, полученных методом ионно-лучевого напыления в атмосфере Ar, Ar с добавлением N_2 , а так же многослойных структур, полученных послойным напылением НК в атмосфере Ar и $\text{Ar}+\text{N}_2$.

2. Исследования МО свойств нанокompозитов $\text{CoFeZr}-(\text{Al-O})$, полученных в атмосфере Ar, показывают, что с увеличением содержания металла ансамбль слабо взаимодействующих суперпарамагнитных частиц переходит в двухфазное магнитное состояние, характеризующееся присутствием как отдельных SPM частиц, так и отдельных областей с ферромагнитным упорядочением (SFM), а затем формируется дальний ФМ порядок во всем образце. Дальний ФМ порядок возникает при концентрациях меньших, чем перколяционный порог проводимости.

В смешанном (SPM+SFM) состоянии наблюдаются аномальные полевые зависимости ЭЭК, и нелинейность МО отклика по намагниченности.

3. Установлено, что отжиг значительно сильнее влияет на МО свойства НК, чем на магнитные. Для отожженных образцов наблюдалось расширение области аномального поведения полевых зависимостей ЭЭК и рост величины МО отклика в области $x < x_{\text{пер}}$. Полученные факты были объяснены изменением размера гранул и морфологии НК в результате отжига.

4. Поведение экспериментальных спектров ЭЭК для НК, полученных в атмосфере Ar, хорошо коррелировало с поведением спектров, смоделированных в приближении симметризованного Максвелла-Гарнета с учетом квазиклассического размерного эффекта и распределения гранул по размерам.

5. Исследования системы, полученной с добавлением N_2 в атмосферу

напыления, показали, что порог магнитной перколяции смещается в область более высоких концентраций магнитной фазы по сравнению с системой, полученной в атмосфере чистого Ar. Также изменяется вид спектров и величина МО отклика. Такое поведение свидетельствует о появлении нитридных оболочек вокруг гранул CoFeZr.

6. Обнаружено, что многослойные НК, полученные напылением слоев в атмосферах Ar и Ar+N₂ проявляют черты, характерные для магнитомягких материалов в области концентраций выше порога магнитной перколяции. Это свидетельствует об уменьшении перпендикулярной магнитной анизотропии для данных образцов, что может быть обусловлено прерыванием роста столбчатой структуры при послойном напылении НК.

7. Спектры ЭЭК системы многослойных НК из области высоких концентраций магнитной компоненты, в отличие от системы, полученной в виде объемных НК в атмосфере Ar, имели вид, характерный для аморфных материалов.

8. Проведены исследования магнитооптических свойств нанокompозитных структур (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(SiO₂)_{100-x}, (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(C)_{100-x} и Co_xC_{100-x} в широкой области изменения концентраций магнитной фазы.

9. Обнаружено, что вид магнитооптических спектров системы (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(C)_{100-x} в исследованной области концентраций слабо зависит от концентрации x, ферромагнитный порядок появляется при x ≥ 17,4%.

10. Установлено, что в отличие от композитов металл-диэлектрик, в композитах металл-углерод значения концентраций порога перколяции, определенные по появлению ферромагнитного порядка в композите не коррелируют со значениями, определенными из транспортных измерений.

11. Возможность частичного смешивания и образования метастабильных фаз углерода с ФМ металлами и бором в нанокompозитах CoFeB-C и Co-C при формировании НК приводит к существенным отличиям магнитооптических свойств этих НК от МО свойств систем с диэлектрическими матрицами.

12. Показано, что МО-спектроскопия демонстрирует более высокую чувствительность к изменениям морфологии нанокompозитов, чем методы магнитометрии, что с помощью МО методов можно получить уникальную информацию о магнитной микроструктуре и морфологии нанокompозитных систем и их эволюции в результате различных методов изготовления и обработки, а также о процессах самоорганизации в нанокompозитах.

В конце диссертационной работы также приводятся **список сокращений и условных обозначений, список печатных работ по теме диссертации и список используемой литературы.**

Список статей по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

1. Vyzulin S., Gan'shina E., **Garshin V.**, Perova N., Syr'ev N. Magneto-optical and magnetic resonance properties of nano-scaled granular films $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ and $(\text{CoFeB})_xC_{100-x}$ // **European Physical Journal: Web of Conferences.** – 2018. – Vol. 185. – P. 04002(1-4). (IF: 0,182(SJR). Объем – 0,25 п.л. Авторский вклад – 0,4. DOI: 10.1051/epjconf/201818504002);
2. Gan'shina E., **Garshin V.**, Perova N., Zыkov G., Aleshnikov A., Kalinin Yu, Sitnikov A. Magneto-Optical Properties of Nanocomposites Ferromagnetic-Carbon // **Journal of Magnetism and Magnetic Materials.** – 2019. – Vol. 470. – P. 135-138. (IF: 0,658(SJR). Объем – 0,25 п.л. Авторский вклад – 0,4. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.11.038);
3. Yurasov A., Yashin M., Ganshina E., Granovsky A., **Garshin V.**, Semenova D., Mirzokulov Kh. Simulation of magneto-optical properties of nanocomposites $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ // **Journal of Physics: Conference Series.** – 2019. – Vol. 1389. –

№1. – P. 012113. (IF: 0,227(SJR). Объем – 0,38 п.л. Авторский вклад – 0,25. DOI: 10.1088/1742-6596/1389/1/012113);

4. Yashin M.M., Yurasov A.N., Ganshina E.A., **Garshin V.V.**, Semenova D.V., Mirzokulov Kh.B., Danilov G.E. Simulation of the spectra of the transverse kerr effect of magnetic nanocomposites $\text{CoFeZr-Al}_2\text{O}_3$ // **Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences**. – 2019. – Vol. 86. – № 5. – P. 63-72. (IF 0,331(SJR). Объем – 0,62 п.л. Авторский вклад – 0,25. DOI: 10.18698/1812-3368-2019-5-63-72);

5. Юрасов А.Н., Яшин М.М., Ганьшина Е.А., Гладышев И.В., **Гаршин В.В.**, Каназакова Е.С. Влияние распределения частиц по размерам на оптические и магнитооптические свойства нанокompозитов $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ // **Известия российской академии наук. Серия физическая**. – 2022. – Т. 86. – №. 5. – С. 716-720. (IF: 0,77(РИНЦ). Объем – 0,31 п.л. Авторский вклад – 0,17. DOI: 10.31857/S0367676522050222);

6. Gan'shina E.A., Granovsky A.B., **Garshin V.V.**, Pripechenkov I.M., Sitnikov A.V., Volochaev M.N., Ryl'kov V.V., Nikolaev S.N. Magneto-Optical Spectroscopy of Nanocomposites $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ // **Spin**. – World Scientific Publishing Company, 2023. – P. 2340006. (IF: 0,233(SJR). Объем – 0,5 п.л. Авторский вклад – 0,35. DOI: 10.1142/S2010324723400064);

7. Ганьшина Е.А., **Гаршин В.В.**, Перова Н.Н., Припеченков И.М., Юрасов А.Н., Яшин М.М., Рыльков В.В., Грановский А.Б. Магнитооптическая Керр-спектроскопия нанокompозитов // **ЖЭТФ**. – 2023. – Т. 164. – №. 4. – С. 662-672. (IF: 0,968(РИНЦ). Объем – 0,69 п.л. Авторский вклад – 0,4. DOI: 10.31857/S0044451023100188);

8. Simdyanova M.A., Yurasov A.N., Yashin M.M., Gan'shina E.A., Gladyshev I.V., **Garshin V.V.**, Pripechenkov I.M., Granovsky A.B., Vlasov A.Yu. Effect of granule sizes on magneto-optical spectra of nanocomposites // **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. – 2024. – Vol. 595. – P. 171550. (IF: 0,522(SJR). Объем – 0,25 п.л. Авторский вклад – 0,11. DOI: 10.1016/j.jmmm.2023.171550);

Список цитируемой литературы

- [1] Корнеева В.Р. Наноконпозиты — будущее машиностроения //Техника. Технологии. Инженерия. — 2016. — №1. — С. 37-40.
- [2] Gan'shina E., Kochneva M., Vashuk M., Vinogradov A., Granovsky A., Guschin V., Scherbak P., Kim Ch.-O., Kim Ch.G. Magneto-optical properties of magnetic nanocomposites //The Physics of Metals and Metallography. — 2006. — Т. 102. — С. S32-S35.
- [3] Zvezdin A.K., Kotov V.A. Modern magneto-optics and magneto-optical materials. — CRC Press, 1997.
- [4] Gan'shina E.A., Perov N.S., Kochneva M.Yu., Sheverdyayeva P.M., Kim C.G., Kim C.O. Magnetostatic and magneto-optical properties of Co-based amorphous ribbons //Journal of magnetism and magnetic materials. — 2002. — Т. 239. — №. 1-3. — С. 484-486.
- [5] Ганьшина Е.А., Вашук М.В., Виноградов А.Н., Грановский А.Б., Гушин В.С., Щербак П.Н., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Ким Ч.О., Чим Ч.Г. Эволюция оптических и магнитооптических свойств в наноконпозитах аморфный металл-диэлектрик //ЖЭТФ. — 2004. — Т. 125. — №. 5. — С. 1172-1183.
- [6] Экспериментальные методики «Лаборатории магнитных измерений» / Блинов М.И. //Отдел оперативной печати физического факультета МГУ. — 2021. — 124 страницы.
- [7] Алешников А.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Федосов А.Г. Магнитные свойства многослойных структур на основе наноконпозитов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ //Перспективные материалы. — 2012. — №5. — С.68-75.
- [8] Bedanta S., Kleemann W. Supermagnetism //Journal of Physics D: Applied Physics. — 2008. — Vol. 42. — P. 013001(1-29).
- [9] Кринчик Г.С. Физика магнитных явлений. — 1976.

- [10] Ганьшина Е.А., Гаршин В.В., Перова Н.Н, Припеченков И.М., Юрасов А.Н., Яшин М.М., Рыльков В.В., Грановский А.Б. Магнитооптическая керр-спектроскопия нанокомпозитов //ЖЭТФ. – 2023. – Т. 164. – №. 4. – С. 662-672.
- [11] Кринчик Г.С., Артемьев В.А. Магнитооптические свойства Ni, Co и Fe в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра //ЖЭТФ. – 1967. – Т. 53. – С. 1901-1912.
- [12] Gan'shina E.A., Granovsky A.B., Garshin V.V., Pripechenkov I.M., Sitnikov A.V., Volochaev M.N., Rylkov V.V., Nikolaev S.N. Magneto-Optical Spectroscopy of Nanocomposites $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ //Spin. – World Scientific Publishing Company, 2023. – Т. 13. – №. 02. – С. 2340006.
- [13] Rylkov V.V., Nikolaev S.N., Chernoglazov K.Y., Demin V.A., Sitnikov A.V., Presnyakov M.Y., Vasiliev A.L., Perov N.S., Vedeneev A.S., Kalinin Y.E., Tugushev V.V., Granovsky A.B. Tunneling anomalous Hall effect in nanogranular CoFe-B-Al-O films near the metal-insulator transition //Physical Review B. – 2017. – Т. 95. – №. 14. – С. 144202.
- [14] Yashin M.M., Yurasov A.N., Ganshina E.A., Garshin V.V., Semenova D.V., Mirzokulov Kh.B., Danilov G.E. Simulation of the spectra of the transverse Kerr effect of magnetic nanocomposites $\text{CoFeZr-Al}_2\text{O}_3$ //Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences.–2019. – Vol. 86. –№ 5. – P. 63-72.
- [15] Yurasov A., Yashin M., Ganshina E., Granovsky A., Garshin V., Semenova D., Mirzokulov K. Simulation of magneto-optical properties of nanocomposites $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – Т. 1389. – №. 1. – С. 012113.
- [16] Yurasov A.N., Yashin M.M., Ganshina E.A., Gladyshev I.V., Garshin V.V., Kanazakova E.S. Effect of Particle Size Distribution on the Optical and Magneto-Optical Properties of Nanocomposites $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ //Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2022. – Т. 86. – №. 5. – С. 601-605.

- [17] Simdyanova M.A., Yurasov A.N., Yashin M.M., Gan'shina E.A., Gladyshev I.V., Garshin V.V., Pripechenkov I.M., Granovsky A.B., Vlasov A.Yu. Effect of granule sizes on magneto-optical spectra of nanocomposites //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2024. – Vol. 595. – P. 171550.
- [18] Алешников А.А. Структура и электрические свойства композитов металл-углерод : дис. – Воронеж. гос. техн. ун-т, 2015.
- [19] Алешников А.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Извеков А.А., Солдатенко С.А. Электрические свойства нанокompозитов металл-углерод //Вестник Воронежского государственного технического университета. – 2012. – Т. 8. – №. 11. – С. 83-86.
- [20] Gan'shina E., Garshin V., Perova N., Zykov G., Aleshnikov A., Kalinin Y., Sitnikov A. Magneto-optical properties of nanocomposites ferromagnetic-carbon //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – Т. 470. – С. 135-138.
- [21] Vyzulin S., Gan'shina E., Garshin V., Perova N., Syr'ev N. Magneto-optical and magnetic resonance properties of nano-scaled granular films $(\text{CoFeB})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ and $(\text{CoFeB})_xC_{100-x}$ //EPJ Web of Conferences. – EDP Sciences, 2018. – Т. 185. – С. 04002.