

PACS numbers: 61.05.Qr, 75.50.Tt, 75.60.Ej, 75.75.Cd, 76.80.+y, 81.07.Bc, 82.80.Gk

## Фазовый состав и магнитная структура нанокomпозитов $\text{FeCoZr}-(\text{PbSrNaBi})(\text{ZrTi})\text{O}_3$

Ю. В. Касюк, А. К. Федотов\*, М. Marszalek\*\*,  
А. Karczmarzka\*\*, J. Przewoznik\*\*, Cz. Kapusta\*\*

*Национальный центр физики частиц и высоких энергий  
Белорусского государственного университета,  
ул. М. Богдановича, 153,  
220040 Минск, Беларусь*

*\*Institute of Nuclear Physics of Polish Academy of Science,  
ul. Radzikowskiego, 152,  
31-342 Krakow, Poland*

*\*\*AGH University of Science and Technology,  
Ave. Mickiewicza, 30,  
30-059 Krakow, Poland*

Изучены фазовый состав и магнитные свойства гранулированных нанокomпозитов  $\text{FeCoZr}-(\text{PbSrNaBi})(\text{ZrTi})\text{O}_3$ , синтезированных в кислородсодержащей среде с различным давлением кислорода. Анализ фазового состава выполнялся методами рамановской и ЯГР-спектроскопии, а магнитных свойств — методом вибрационной магнитометрии. Установлена взаимосвязь между условиями синтеза композитов, а также окислением металлических гранул, с одной стороны, и магнитными свойствами нанокomпозитов, с другой. Обнаружена возможность изменения положения порога перколяции и величины магнеторезистивного эффекта в материале путём вариации давления кислорода при синтезе.

Вивчено фазовий склад та магнетні властивості гранульованих нанокomпозитів  $\text{FeCoZr}-(\text{PbSrNaBi})(\text{ZrTi})\text{O}_3$ , синтезованих у кисневмісному середовищі з різним тиском кисню. Аналіза фазового складу виконувалася методом Раманової та ЯГР-спектроскопії, а магнетних властивостей — методом вібраційної магнетометрії. Встановлено взаємозв'язок між умовами синтези композитів, а також окисненням металевих гранул, з одного боку, та магнетними властивостями нанокomпозитів, з іншого. Виявлено можливість зміни положення порогу перколяції та величини магнеторезистивного ефекту в матеріалі шляхом варіації тиску кисню при синтезі.

Phase composition and magnetic properties of  $\text{FeCoZr}-(\text{PbSrNaBi})(\text{ZrTi})\text{O}_3$  granular nanocomposites synthesized in oxygen-containing ambient with dif-

ferent values of oxygen pressure are studied by Mössbauer spectroscopy, Raman spectroscopy, and vibrating sample magnetometry. Correlations between the synthesis conditions and oxidation of metallic granules and the magnetic properties of nanocomposites are determined. Possibility to tailor percolation threshold and modify magnetoresistive effect value in a material by varying oxygen pressure in a chamber during synthesis is revealed.

**Ключевые слова:** гранулированный наноккомпозит, ЯГР-спектроскопия, рамановская спектроскопия, магнитометрия, фазовый состав, структура «ядро-оболочка», магнитные свойства наноккомпозита.

*(Получено 18 ноября 2010 г.; после доработки — 12 апреля 2011 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Гранулированные наноккомпозиционные материалы (ГНК), в которых наночастицы магнитомягких ферромагнитных сплавов случайным образом распределены в диэлектрических и сегнетоэлектрических матрицах, представляют интерес в связи с возможностью их применения в качестве магнитных ячеек памяти малого размера, магнитных головок для записи и воспроизведения информации, сенсоров магнитных и электрических полей и других магнитоэлектронных устройств. Тонкие наноструктурированные пленки, созданные на основе данных материалов, обладают рядом преимуществ, по сравнению с массивными образцами. Важнейшим среди них является возможность управления их магнитоэлектрическими свойствами, изменяя состав и структуру композитов на наноуровне.

Ранее показано, что свойства ГНК наиболее чувствительны к изменению структуры вблизи т.н. порога перколяции, когда происходит формирование протяженного токопроводящего кластера металлических наночастиц. Такие практически значимые характеристики ГНК, как электро- и магнитосопротивление обладают оптимальными с практической точки зрения значениями вблизи перколяционного соотношения гранул и матрицы в материале. В связи с этим важной задачей является изучение структурно-фазового состава ГНК в зависимости от концентрации металла (сплава) в материале. Большое влияние на фазовый состав образцов оказывают условия их синтеза (атмосфера, давление кислорода в камере, температура подложки и др.). В более ранних исследованиях [1] показано, что добавление кислорода в камеру при синтезе ГНК FeCoZr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит как к значительным трансформациям их структурно-фазового состава (формирование оксидов, образование гранул со структурой «металлическое ядро-оксидная оболочка»), так и к существенным изменениям его свойств (значительное увеличение эффекта отрицательного магнитосопротивления (*MC*), увеличение коэрцитивности, снижение намагниченности насыщения, отсут-

ствии порога перколяции при достаточно высокой концентрации FeCoZr  $\approx 64$  ат. %). В связи с этим целью данной работы стало выявление влияния давления кислорода  $P_{O_2}$  в камере при синтезе ГНК FeCoZr-(PbSrNaBi)(ZrTi)O<sub>3</sub> на его фазовый состав и магнитные свойства.

## 2. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез ГНК пленок  $(Fe_{45}Co_{45}Zr_{10})_x((Pb_{81}Sr_4Na_{7,5}Bi_{7,5})(Zr_{57,5}Ti_{42,5})O_3)_{100-x}$ ,  $28 \text{ ат. \%} \leq x \leq 80 \text{ ат. \%}$ , толщиной 1–5 мкм выполнялся методом ионно-лучевого распыления составных мишеней в атмосфере аргона с кислородом на подложки алюминия и ситалла [2]. Давление кислорода в камере составляло  $P_{O_2} = 2,4 \cdot 10^{-3}$  Па и  $P_{O_2} = 3,7 \cdot 10^{-3}$  Па в случае распыления на алюминиевые подложки и  $P_{O_2} = 3,2 \cdot 10^{-3}$  Па и  $P_{O_2} = 5,0 \cdot 10^{-3}$  Па при напылении на ситалловые подложки.

Структурно-фазовый состав железосодержащих соединений в образцах с различным  $x$  (ат. %) определялся методом ядерной гамма-резонансной (ЯГР) спектроскопии на изотопе  $^{57}\text{Fe}$  в просвечивающей геометрии при комнатной температуре с помощью спектрометра MS2000 с источником  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  (40 мКи). Обработка полученных спектров выполнялась с использованием программы MOSMOD в предположении распределения сверхтонких магнитных полей  $H_{\text{эфф}}$  и квадрупольных расщеплений  $\Delta E$ ; все изомерные сдвиги  $\delta$  приведены относительно  $\alpha\text{-Fe}$  [3]. Дополнительным методом исследования фазового состава образцов применялась Рамановская спектроскопия. Измерения выполнялись на установке Nicolet Almega Raman Spectrometer при комнатной температуре (длина волны излучения лазера составляла 532 нм). Последующая обработка спектров осуществлялась с помощью программы Omnic for Almega, аппроксимирующая спектральные линии функцией Лоренца–Гаусса ( $f(x) = (1 - m)G + mL$ , где  $G$  — функция Гаусса,  $L$  — функция Лоренца, а  $m$  составляла 50%).

Магнитные свойства наноконкомпозитов (магнитный момент, намагниченность) исследовались методом вибрационной магнетометрии на установке Quantum Design VSM-PPMS в диапазоне температур  $T_{\text{изм}} = 4\text{--}300$  К в магнитных полях  $H$  до 89 кЭ. Кривые намагниченности в зависимости от температуры  $M(T)$  изучались в режиме отогрева после охлаждения образцов во внешнем магнитном поле (FC,  $H = 50$  Э) и в нулевом магнитном поле (ZFC). В работе приведены кривые намагниченности  $M(H)$  наногранул FeCo с вычтенными вкладами ситалловой подложки, а также матрицы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и немагнитного Zr.

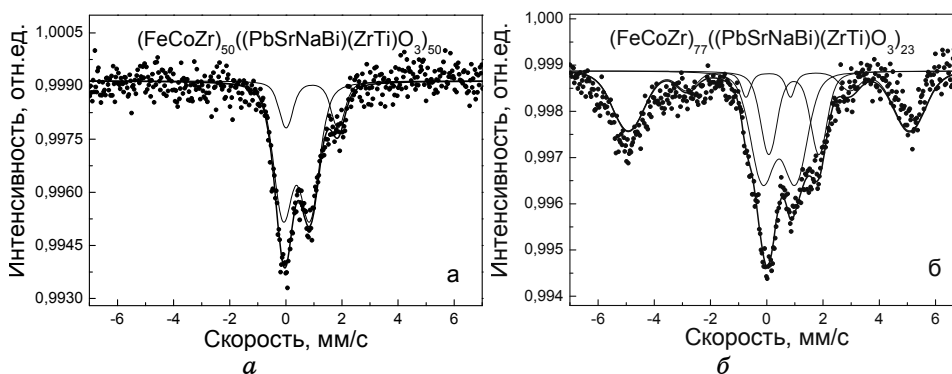
Магнитосопротивление образцов измерялось четырехзондовым методом с использованием криокуллера замкнутого цикла при  $T = 4\text{--}300$  К в магнитных полях  $H$  до 80 кЭ.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Результаты ЯГР-спектроскопии

Результаты измерения и обработки ЯГР-спектров ГНК FeCoZr–(PbSrNaBi)(ZrTi)O<sub>3</sub>, синтезированных при  $P_{O_2} = 2,4 \cdot 10^{-3}$  Па, приведены на рис. 1. ЯГР-спектры пленок с малой концентрацией частиц FeCoZr (35–63 ат.%) интерпретированы в предположении двух немагнитных дублетов ( $D_1$  и  $D_2$ ) (рис. 1, а). Анализ сверхтонких параметров указанных подспектров позволяет предположить, что данные дублеты  $D_1$  ( $\delta = 0,3–0,45$  мм/с,  $\Delta E = 0,9–1,2$  мм/с) и  $D_2$  ( $\delta = 0,9–1,1$  мм/с,  $\Delta E = 1,7–1,8$  мм/с) описывают частицы оксидов (Fe<sup>3+</sup>)Co и (Fe<sup>2+</sup>)Co, находящиеся в суперпарамагнитном (либо парамагнитном) состоянии соответственно. Отсутствие подспектра, характеризующего суперпарамагнитные частицы неокисленного металлического сплава, который наблюдался в спектрах ГНК FeCoZr–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, синтезированных в кислородсодержащей среде [1], позволяет сделать предварительный вывод о полном окислении металлических гранул в образцах.

Характер спектров меняется при увеличении концентрации FeCoZr в ГНК до 67 ат.% и выше (рис. 1, б), которая была определена как порог перколяции для данной серии образцов. В спектре ГНК (FeCoZr)<sub>67</sub>((PbSrNaBi)(ZrTi)O<sub>3</sub>)<sub>33</sub> зафиксирован магнитный секстет  $S$ , сверхтонкие параметры которого ( $H_{эфф} = 30,0–31,1$  Тл,  $\delta$  и  $\Delta E \approx 0$ ) указывают на присутствие в данных образцах (67–77 ат.% FeCoZr) ферромагнитно-упорядоченных частиц неокисленного металлического сплава. Следует предположить, что давления кислорода  $P_{O_2} = 2,4 \cdot 10^{-3}$  Па недостаточно для полного окисления металлического сплава в образцах с большим содержанием FeCoZr (>67 ат.%). При

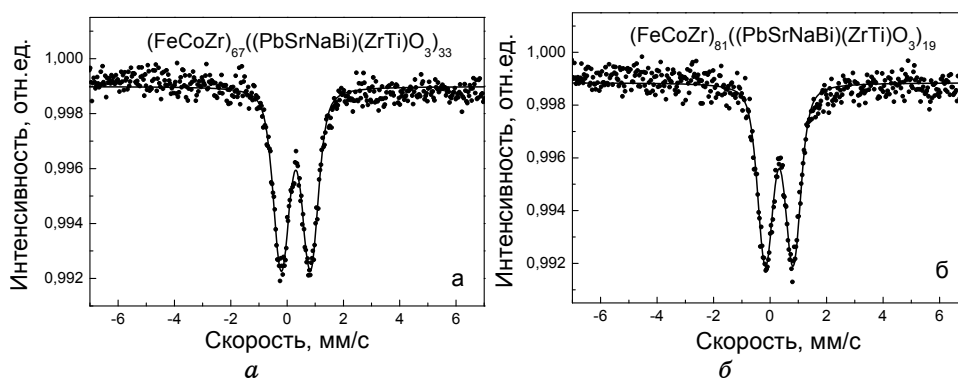


**Рис. 1.** ЯГР-спектры нанокompозитов FeCoZr–(PbSrNaBi)(ZrTi)O<sub>3</sub> различного состава, синтезированных при  $P_{O_2} = 2,4 \cdot 10^{-3}$  Па.

увеличении концентрации  $\text{FeCoZr}$  до 77 ат.% вклад секстета монотонно возрастает (18%  $\rightarrow$  38%), вместе с тем несколько увеличивается его  $H_{\text{эфф}}$ , что свидетельствует о росте размеров неокисленных металлических частиц и усилении их магнитного взаимодействия. Одновременное присутствие в спектрах ГНК с  $x = 67-77$  ат.% магнитного секстета  $S$  и немагнитного (суперпарамагнитного) дублета  $D_1$  свидетельствует о сложности структуры нанокomпозитов указанных составов, поскольку в них обнаруживаются суперпарамагнитные наночастицы оксидов  $\text{Fe}(\text{Co})$  и магнитоупорядоченные частицы неокисленного металла или их агломерации.

Анализ ЯГР-спектров ГНК  $\text{FeCoZr}-(\text{PbSrNaBi})(\text{ZrTi})\text{O}_3$ , синтезированных при  $P_{\text{O}_2} = 3,7 \cdot 10^{-3}$  Па, показал (см. рис. 2), что для образцов всех исследованных составов (35 ат.%  $< x < 81$  ат.%) характерно наличие одного железосодержащего соединения, описываемого дублетом  $D_1$  ( $\delta \approx 0,3$  мм/с,  $\Delta E \approx 1,0$  мм/с). Следовательно, увеличение  $P_{\text{O}_2}$  в камере привело к полному окислению металлических частиц и образованию оксида ( $\text{Fe}^{3+}$ )Со независимо от состава композита, включая ГНК с высоким содержанием  $\text{FeCoZr}$  (81 ат.%).

Характер спектров и сверхтонкие параметры данного дублета указывают на суперпарамагнитный характер частиц оксида ( $\text{Fe}^{3+}$ )Со. Данная ситуация нетипична для нанокomпозита с высоким содержанием металлических частиц (81 ат.%). Поскольку ЯГР-спекроскопия зафиксировала только одно железосодержащее соединение в образцах данной серии, то, по-видимому, частицы оксида стабилизируются в наноразмерном суперпарамагнитном состоянии фазой, не содержащей ионов железа. Следует также отметить, что частицы оксидов обладают большим значением параметра  $V_{\text{cr}}$  — т.н. критического размера (объема), который отделяет частицы в суперпарамагнитном состоянии ( $V < V_{\text{cr}}$ ) от магнитно-упорядоченных



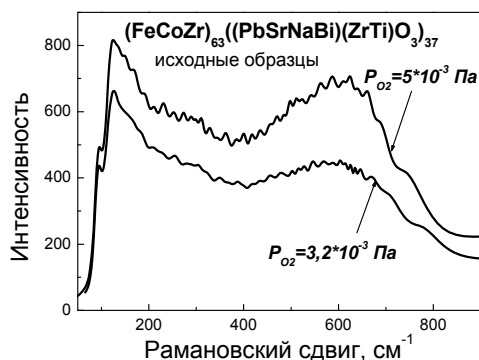
**Рис. 2.** ЯГР-спектры нанокomпозитов  $\text{FeCoZr}-(\text{PbSrNaBi})(\text{ZrTi})\text{O}_3$  различного состава, синтезированных при  $P_{\text{O}_2} = 3,7 \cdot 10^{-3}$  Па.

гранул ( $V > V_{cr}$ ), чем частицы ферромагнитных металлов (Fe, Ni, Co). Так, например, для наблюдения магнитно-упорядоченного состояния гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  методом ЯГР-спектроскопии при комнатной температуре гранулы данного материала должны обладать диаметром, превышающим 25 нм [4], тогда как соответствующий параметр для  $\alpha\text{-Fe}$  составляет порядка 10 нм. Таким образом, отсутствие магнитного упорядочения частиц оксида ( $\text{Fe}^{3+}$ )Co, наблюдаемое в спектрах наноконпозитов  $\text{FeCoZr}-(\text{PbSrNaBi})(\text{ZrTi})\text{O}_3$  различного состава, может быть связано с малым (недостаточным) размером гранул оксида.

### 3.2. Рамановская спектроскопия

Экспериментальные результаты, полученные для наноконпозитов состава  $(\text{FeCoZr})_{63}((\text{PbSrNaBi})(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{37}$ , синтезированных при различных давлениях кислорода ( $P_{\text{O}_2} = 3,2 \cdot 10^{-3}$  и  $5,0 \cdot 10^{-3}$  Па), представлены на рис. 3. Данный состав выбран, исходя из результатов ЯГР-спектроскопии, как наиболее близкий к порогу перколяции на диэлектрической стороне перехода металл–диэлектрик для серии образцов, синтезированных при меньшем давлении кислорода.

Плохая разрешимость спектральных линий и их малая интенсивность, особенно для образца, синтезированного при меньшем давлении кислорода, не позволяет определить фазовый состав оксидов в наноконпозите. Однако, из рис. 3 очевидно увеличение интенсивности спектральных линий с ростом давления кислорода при синтезе. Это, вероятно, свидетельствует об усилении окисления металлических частиц, что согласуется с результатами ЯГР-спектроскопии, и упорядочении кристаллической решетки, как окисленных частиц, так и матрицы. Для подтверждения данного предположения выпол-

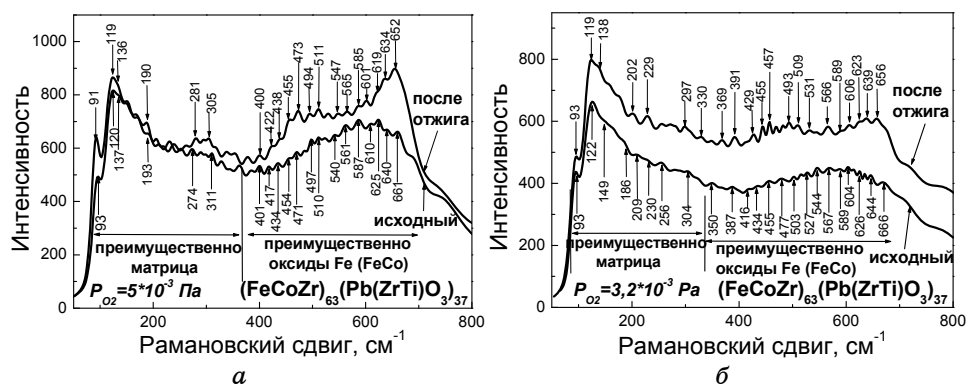


**Рис. 3.** Рамановские спектры образцов  $(\text{FeCoZr})_{63}((\text{PbSrNaBi})(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{37}$ , синтезированных при  $P_{\text{O}_2} = 3,2 \cdot 10^{-3}$  и  $5,0 \cdot 10^{-3}$  Па.

нялось повторное измерение рамановских спектров обоих образцов после их кратковременного отжига, выполнявшегося при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 10 минут. Цель выполнения такого отжига заключалась в увеличении степени кристаллизации окисленных частиц для последующей идентификации их состава с сохранением гранулированной структуры композита.

Рамановские спектры исходного и отожженного образца  $(\text{FeCoZr})_{63}((\text{PbSrNaBi})(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{37}$ , синтезированного при  $P_{\text{O}_2} = 5,0 \cdot 10^{-3}$  Па, представлены на рис. 4, а. Большое количество спектральных линий свидетельствует о сложности фазового состава исследуемых образцов, что несколько противоречит результатам ЯГР-спектроскопии, зафиксировавшей монофазный состав железосодержащих соединений (один дублет) в образце  $(\text{FeCoZr})_{63}((\text{PbSrNaBi})(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{37}$ , синтезированном при  $P_{\text{O}_2} = 3,7 \cdot 10^{-3}$  Па.

Зафиксированное усиление интенсивности и уменьшение ширины спектральных линий в области высоких значений рамановского сдвига свидетельствует о частичной кристаллизации окисленных гранул. Пик наибольшей интенсивности формируется преимущественно спектральными линиями, соответствующими оксидам со структурой шпинели ( $652 \text{ см}^{-1}$ :  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ;  $619 \text{ см}^{-1}$ :  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) [5–7]. В области высоких значений волновых чисел преобладают спектральные линии, относящиеся к оксидам Fe ( $\text{FeCo}$ ). Эта область спектра обозначена на рис. 4, а как преимущественно оксидная ( $300\text{--}700 \text{ см}^{-1}$ ). Наиболее существенное возрастание интенсивности спектральных линий в результате отжига зафиксировано для этой области спектра. В области волновых чисел  $90\text{--}300 \text{ см}^{-1}$  большая часть пиков соответствует структуре перовскита, характерной для матрицы  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ . В результате отжига отмечается также неко-



**Рис. 4.** Рамановские спектры образца  $(\text{FeCoZr})_{63}((\text{PbSrNaBi})(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{37}$ , синтезированного при  $P_{\text{O}_2} = 5,0 \cdot 10^{-3}$  Па (а) и при  $P_{\text{O}_2} = 3,2 \cdot 10^{-3}$  Па (б), исходного и после отжига ( $600^\circ\text{C}$ , 10 мин).

торое увеличение интенсивности спектральных линий этой области, свидетельствующее об упорядочении структуры матрицы, однако оно менее значительно и не носит такого системного характера, как в случае спектральных линий оксида.

Спектры образца того же состава, синтезированного при  $P_{O_2} = 3,2 \cdot 10^{-3}$  Па, исходного и после отжига, представлены на рис. 4, б. Отличительной особенностью спектров образца, синтезированного при меньшем давлении кислорода, как исходного, так и отожженного, является меньшая интенсивность спектральных линий оксидов. После отжига происходит равномерное увеличение интенсивности пиков во всем исследуемом диапазоне спектра.

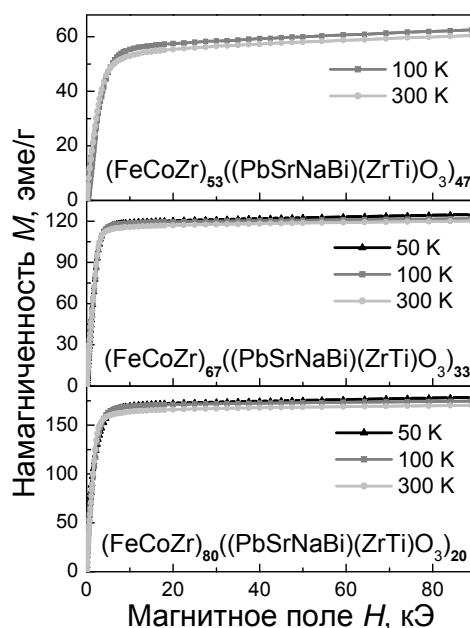
Итак, рамановская спектроскопия зафиксировала некоторые различия в фазовых составах образцов  $(FeCoZr)_{63}((PbSrNaBi)(ZrTi)O_3)_{37}$ , синтезированных при разных давлениях кислорода (при  $P_{O_2} = 3,2 \cdot 10^{-3}$  и  $5,0 \cdot 10^{-3}$  Па). Они связаны со значительным усилением окисления при увеличении давления кислорода в ходе синтеза, что отражается в формировании большего количества оксидов в образце и, как следствие, увеличении интенсивности спектральных линий, соответствующих оксидам Fe (FeCo). Это подтверждает результаты ЯГР-спектроскопии, обнаружившей более сильное окисление металлических гранул в образцах, синтезированных при более высоком давлении кислорода. Большинство зафиксированных в образцах оксидов обладают структурой шпинели. Отжиг приводит к упорядочению структуры как окисленных металлических гранул, так и матрицы. Наиболее значительное упорядочение структуры композита вследствие отжига происходит в образце, синтезированном при большем давлении кислорода ( $5,0 \cdot 10^{-3}$  Па).

### 3.3. Магнитные и магнитотранспортные свойства нанокompозитов $FeCoZr-(PbSrNaBi)(ZrTi)O_3$

Для изучения трансформации магнитных свойств нанокompозитов  $FeCoZr-(PbSrNaBi)(ZrTi)O_3$  при достижении порога перколяции измерялись зависимости намагниченности металлических частиц FeCo от прикладываемого магнитного поля для образцов различного состава, синтезированных при меньшем давлении кислорода ( $P_{O_2} = 3,2 \cdot 10^{-3}$  Па). Результаты исследования приведены на рис. 5. Соответствующие значения намагниченности FeCo при наибольшем прикладываемом магнитном поле ( $H_{max} = 89$  кЭ) представлены в табл. 1.

Характер зависимостей  $M(H)$  соответствует поведению намагниченности ферромагнитного материала для образцов, содержащих 67 и 80 ат. % FeCoZr при всех температурах. Характер температурных зависимостей намагниченности FC-ZFC (не приведены) данных образцов также подтверждает наличие у нанокompозита ферромагнитных свойств. Для образцов  $(FeCoZr)_{67}((PbSrNaBi)(ZrTi)O_3)_{33}$  и





**Рис. 5.** Полевые зависимости намагниченности  $M(H)$  наночастиц FeCo в образцах FeCoZr–(PbSrNaBi)(ZrTi)O<sub>3</sub> различного состава, синтезированных при  $P_{O_2} = 3,2 \cdot 10^{-3}$  Па ( $T = 50\text{--}300$  К).

**ТАБЛИЦА 1.** Значения намагниченности насыщения  $M_s$  (либо намагниченности при максимальном магнитном поле  $H = 89$  кЭ) наночастиц FeCo (эме/г FeCo).

Состав нанокompозита	Температура измерения $T$ , К		
	50	100	300
(FeCoZr) <sub>53</sub> ((PbSrNaBi)(ZrTi)O <sub>3</sub> ) <sub>47</sub>	65	62	61
(FeCoZr) <sub>67</sub> ((PbSrNaBi)(ZrTi)O <sub>3</sub> ) <sub>33</sub>	125	121	120
(FeCoZr) <sub>80</sub> ((PbSrNaBi)(ZrTi)O <sub>3</sub> ) <sub>20</sub>	179	175	170

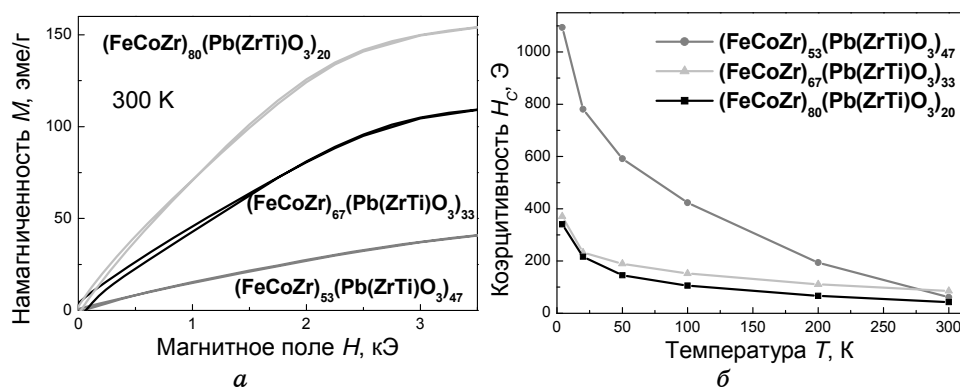
(FeCoZr)<sub>80</sub>((PbSrNaBi)(ZrTi)O<sub>3</sub>)<sub>20</sub> это согласуется с результатами ЯГР-спектроскопии, зафиксировавшей наличие в них крупных агломераций неокисленных металлических частиц.

Характер кривых намагниченности нанокompозита, содержащего 53 ат.% FeCoZr, несколько отличается от соответствующих кривых двух других образцов. Эти различия заключаются в отсутствии выхода намагниченности на насыщение в больших полях (80–90 кЭ) при  $T = 100\text{--}300$  К, в меньшей величине магнитной восприимчивости  $dM/dH$  нанокompозита с  $x = 53$  ат.% FeCoZr на начальном

участке кривой ( $H = 8$  кЭ) (см. рис. 6, *a*). Это свидетельствует о неполном магнитном упорядочении металлических (окисленных) частиц в композите данного состава.

При увеличении концентрации FeCoZr наблюдается значительное увеличение намагниченности металлических частиц (60–70 эме/г при 300 К). Такой существенный рост  $M$  не наблюдался для нанокompозитов FeCoZr–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с близкими составами, синтезированных в кислородсодержащей среде (130–180 эме/г) [8], для которых ЯГР-спектроскопия не зафиксировала наличие неокисленных железосодержащих фаз в составе образцов с различным содержанием FeCoZr.

Увеличение намагниченности FeCo с ростом концентрации  $x$  FeCoZr в образцах FeCoZr–(PbSrNaBi)(ZrTi)O<sub>3</sub> (табл. 1) согласуется с результатами ЯГР-спектроскопии, которая не обнаружила наличия неокисленных железосодержащих фаз ( $x = 54$ –62 ат.%), как в случае образцов (FeCoZr)<sub>67</sub>((PbSrNaBi)(ZrTi)O<sub>3</sub>)<sub>33</sub> и (FeCoZr)<sub>80</sub>((PbSrNaBi)(ZrTi)O<sub>3</sub>)<sub>20</sub>. Это обуславливает низкие значения намагниченности  $M$ , не превышающие 70 эме/г при  $T = 50$  К, что достаточно близко по величине к намагниченности насыщения массивных оксидов Fe (FeCo), составляющей порядка 90 эме/г [9]. Незначительное отличие от этой величины может быть обусловлено неполным магнитным упорядочением частиц оксида, их наноразмерным состоянием, а также погрешностью расчетов массы сплава FeCo, входящего в состав образцов. Резкое увеличение намагниченности FeCo (до 120 эме/г при 300 К) при увеличении содержания FeCoZr в нанокompозите до 67 ат.% связано с появлением в образце данной концентрации крупных неокисленных частиц металлического сплава или их агломераций согласно результатам ЯГР-спектроскопии. Намагниченность массивного сплава FeCo значительно превышает соответствующий па-



**Рис. 6.** Полевые зависимости намагниченности  $M(H)$  при  $T = 300$  К (*a*) и температурные зависимости коэрцитивности  $H_c(T)$  (*б*) нанокompозитов FeCoZr–(PbSrNaBi)(ZrTi)O<sub>3</sub> различного состава.

раметр для оксидов Fe и FeCo, что и обуславливает рост намагниченности наноконкомпозитов. Дальнейшее увеличение  $M$  с ростом концентрации FeCoZr в материале связано с увеличением количества неокисленных металлических гранул и их размера, а также с усилением магнитного взаимодействия между ними, о чем свидетельствует увеличение вклада секстета в ЯГР-спектрах образцов и рост его  $H_{\text{эфф}}$ . Намагниченность 170–180 эме/г (50–300 К) близка к соответствующему параметру FeCo в наногранулированной пленке чистого FeCoZr (190–200 эме/г), однако несколько ниже, чем намагниченность массивного Fe и сплава FeCo [9]. Такое значение намагниченности образца  $(\text{FeCoZr})_{80}((\text{PbSrNaBi})(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{20}$  является очень высоким, поскольку относительный вклад оксидов Fe (FeCo) в составе композита, согласно данным ЯГР-спектроскопии, весьма существен (превышает 60%).

Наличие коэрцитивности во всем исследуемом температурном диапазоне (4–300 К), зафиксированное для наноконкомпозитов различного состава (см. рис. 6, а, б), может свидетельствовать о присутствии в образцах крупных магнитно-упорядоченных частиц оксида. Это не находит полного подтверждения в результатах ЯГР-спектроскопии, которая обнаруживает оксиды  $(\text{Fe}^{3+})\text{Co}$  и  $(\text{Fe}^{2+})\text{Co}$  только в суперпарамагнитном (парамагнитном) состоянии, не могущие обладать коэрцитивностью, по крайней мере, при комнатной температуре. ЯГР-спектроскопия подтверждает магнитное упорядочение только неокисленных железосодержащих частиц, которые присутствуют в спектрах образцов с высоким содержанием FeCoZr (> 67 ат.% за порогом перколяции). Исследования магнитных свойств пленки FeCoZr показали, что она обладает коэрцитивностью порядка 112 Э при комнатной температуре, которая слабо изменяется при уменьшении температуры (123 Э при 5 К). Следовательно, наличие коэрцитивности у наноконкомпозитов  $\text{FeCoZr}-(\text{PbSrNaBi})(\text{ZrTi})\text{O}_3$  при комнатной температуре (40–90 Э) может быть связано с коэрцитивностью у металлического сплава. Это обусловлено добавлением Zr в состав наногранул, который аморфизует металлический сплав.

По данным ЯГР-спектроскопии наибольшее значение  $H_c$  при комнатной температуре наблюдается в образце перколяционного состава  $(\text{FeCoZr})_{67}((\text{PbSrNaBi})(\text{ZrTi})\text{O}_3)_{33}$ . Совпадение максимума концентрационной зависимости коэрцитивности и порога перколяции часто наблюдается для ГНК металл–диэлектрик [10]. Рост  $H_c$  до порога перколяции связан с увеличением размера однодоменных магнитных гранул по мере увеличения концентрации металла (металлического сплава) в композитах. Подобная картина может наблюдаться в исследуемых образцах при наличии в них магнитно-упорядоченных однодоменных (несуперпарамагнитных) частиц оксида Fe (FeCo). При достижении порогового значения concentra-

ции нарушается однодоменность и изолированность металлических гранул, что приводит к спаду величины коэрцитивности. Таким образом, появление за порогом перколяции крупных, взаимодействующих частиц магнитомягкого сплава может снижать величину коэрцитивности в этом диапазоне концентраций FeCoZr.

При уменьшении температуры величина коэрцитивности образцов возрастает вследствие уменьшения роли температурных флуктуаций. Значительное уменьшение  $H_C$  с увеличением концентрации металлического сплава обнаружено при  $T = 4$  К. Для объяснения данной закономерности необходимо принимать во внимание изменение фазового состава гранул. С увеличением концентрации FeCoZr содержание неокисленного металла (сплава) увеличивается согласно результатам ЯГР-спектроскопии. Поскольку коэрцитивность окислов существенно превышает соответствующий параметр, характерный для неокисленного сплава FeCoZr, то увеличение коэрцитивности с ростом  $x$  является закономерным. Часто изменение коэрцитивности нанокompозитов связывают также с изменением размера гранул  $d$ , который, как правило, возрастает с ростом  $x$ . В данном случае наблюдаемая зависимость  $H_C(x)$  при  $T < 270$  К не является типичной для однодоменных частиц, коэрцитивность которых должна возрастать с увеличением  $d$  при ненулевой температуре [11]. Подобный характер зависимости  $H_C(x)$  характерен для многодоменных гранул, когда основным механизмом, формирующим коэрцитивность, является смещение доменных стенок вместо когерентного вращения спинов, наблюдаемого в случае однодоменных частиц [11]. В образцах, содержащих 67–77 ат.% FeCoZr, ЯГР-спектроскопия зафиксировала наличие многодоменных частиц неокисленного сплава Fe(Co), которые, однако, обладают существенно меньшей величиной коэрцитивности (123 Э) при данной температуре (5 К). Отсутствие в нанокompозитах многодоменных частиц оксидов не позволяет, таким образом, объяснить уменьшение  $H_C$  ростом размеров гранул. Следует также отметить, что зафиксированный рост  $H_C(x)$  с уменьшением  $x$  часто наблюдается для частично окисленных металлических наночастиц со структурой «металлическое ядро–оксидная оболочка» [12] и может быть вызван наличием взаимодействия между ферромагнитным ядром и антиферромагнитной (ферримагнитной) оболочкой.

Исследования магнитотранспортных свойств нанокompозитов показали, что в области концентраций 40–52 ат.% FeCoZr (соответствует предпороговой области концентраций для серии образцов с  $P_{O_2} = 2,4 \cdot 10^{-3}$  Па) величина эффекта отрицательного МС (при внешнем поле  $H = 80$  кЭ) в ГНК, синтезированном при меньшем  $P_{O_2}$  ( $3,2 \cdot 10^{-3}$  Па) в несколько раз превышает соответствующий параметр образцов тех же составов, но синтезированных при большем  $P_{O_2}$  ( $5,0 \cdot 10^{-3}$  Па) в камере. Это может быть обусловлено формированием

гранул со структурой «ядро–оболочка» [13] в композитах с меньшим  $P_{O_2}$  вследствие неполного окисления металлических гранул.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изменение давления кислорода в камере при синтезе ГНК FeCoZr–(PbSrNaBi)(ZrTi)O<sub>3</sub> позволяет варьировать степень окисления металлических гранул, и, следовательно, изменять структуру нанокompозита. Подбор оптимального давления кислорода позволяет избежать полного окисления частиц FeCoZr и сформировать в ГНК перколяционный кластер из неокисленных гранул металлического сплава. Нанокompозиты состава, близкого к порогу перколяции ( $\cong 67$  ат. % FeCoZr), представляют наибольший интерес для исследования эффектов электро- и магнитосопротивления.

Работа выполнена в рамках Государственной научной программы «Функциональные материалы» (задание 1.23), совместного белорусско-польского проекта DPN/N149/BIALORUS/2009 и договора №1/10-10 БГУ–НЦ ФЧВЭ БГУ, а также при поддержке Фонда им. Меновского (Варшава, Польша).

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Saad, J. Fedotova, J. Nechaj, E. Szilagyj, and M. Marszalek, *J. Alloys Comp.*, **471**: 357 (2009).
2. Ю. Е. Калинин, А. Т. Пономаренко, А. В. Ситников, О. В. Стогней, *Физика и химия обработки материалов*, **5**: 14 (2001).
3. D. G. Rancourt and J. Y. Ping, *Nucl. Instrum. Meth.*, **B58**: 85 (1991).
4. F. Bodker and S. Morup, *Europhys. Lett.*, **52**, No. 2: 217 (2000).
5. D. L. A. Faria, S. S. Venancio, and M. T. Oliveira, *J. Raman Spectroscopy*, **28**: 873 (1997).
6. O. N. Shebanova and P. J. Lazor, *Solid State Chem.*, **174**: 424 (2003).
7. Z. Li, Y. Wang, Y. Lin, and C. Nan, *Phys. Rev. B*, **79**: 180406(R) (2009).
8. J. Fedotova, J. Kasiuk, J. Przewoznik, Cz. Kapusta, I. Svito, Yu. Kalinin, and A. Sitnikov, *J. Alloys Comp.* (2010) (to be published).
9. О. В. Толочко, Д.-В. Ли, Ч.-Дж. Чой, Д. Ким, М. Ариф, *Письма в ЖТФ*, **31**, № 18: 30 (2005).
10. И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин, О. В. Стогней, *Новые направления физического материаловедения* (Воронеж: Изд. Воронежского государственного университета: 2000).
11. J. Garcia-Otero, A. J. Garcia-Bastida, and J. Rivas, *J. Magn. Magn. Mater.*, **189**: 377 (1998).
12. N. M. Dempsey, L. Ranno, D. Givord, J. Gonzalo, R. Serna, G. T. Fei, A. K. Petford-Long, R. C. Doole, and D. E. Hole, *J. Appl. Phys.*, **90**, No. 12: 6268 (2001).
13. J. H. Hsu, Ch. R. Chang, and Y. H. Huang, *IEEE Transactions on Magnetism*, **36**, No. 5: 2815 (2000).