

УДК 548.5:621.318:621.315.61

## Влияние условий синтеза и состава на структурно–фазовые состояния и электрические свойства наногранулированных пленок $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$ ( $30 \leq x \leq 85$ % (ат.))

© 2021 г. Ю. А. Федотова✉

*Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета,  
ул. Бобруйская, д. 11, Минск, 220006, Беларусь*

✉ Автор для переписки: Julia@hep.by

**Аннотация.** Гранулированные пленки, содержащие наночастицы сплава  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}\text{Zr}_{10}$  внутри матрицы сегнетоэлектрика  $\text{Pb}_{0,81}\text{Sr}_{0,04}(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,15}(\text{Zr}_{0,575}\text{Ti}_{0,425})\text{O}_3$  (ЦТС), характеризуются комплексом функциональных магнитных и электрических характеристик, которые могут эффективно управляться посредством внешнего электрического или магнитного поля. Формирование необходимой гранулированной структуры в случае матрицы ЦТС возможно исключительно при синтезе в кислородсодержащей атмосфере, приводящей к значительному окислению металлических наночастиц. Таким образом, актуальной задачей является изучение степени окисления металлических наночастиц в зависимости от условий синтеза, а также влияния формирующихся фаз на электрические свойства пленок.

Методами рентгеноструктурного анализа, спектроскопии EXAFS и измерения электросопротивления четырехзондовым методом изучена взаимосвязь структурно–фазового состояния и электрических характеристик гранулированных пленок  $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$  ( $30 \leq x \leq 85$  % (ат.)), полученных в кислородсодержащей атмосфере при давлении  $P_0$  в диапазоне  $(2,4–5,0) \cdot 10^{-3}$  Па. Сравнительный комплексный анализ структурно–фазового состава и локального атомного порядка в пленках  $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$  впервые показал принципиальное влияние давления кислорода  $P_0$  при синтезе на окисление наночастиц и их фазовый состав. Установлено, что в случае давления кислорода, не превышающего значения  $P_0 = 3,2 \cdot 10^{-3}$  Па, с возрастанием  $x$  происходит переход от наночастиц сложных оксидов  $\text{Fe}(\text{Co,Zr})\text{O}$  к суперпозиции сложных оксидов и ферромагнитных наночастиц  $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$  (или их агломераций). При более высоком давлении кислорода  $P_0 = 5,0 \cdot 10^{-3}$  Па наблюдается полное окисление наночастиц с образованием сложного оксида  $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{1-\delta}\text{O}$  со структурой вюстита.

Формирующийся структурно–фазовый состав позволяет объяснить полученные температурные зависимости электросопротивления гранулированных пленок. Эти зависимости характеризуются отрицательным температурным коэффициентом электросопротивления (ТКС) во всем диапазоне составов пленок при высоком давлении кислорода ( $P_0 = 5,0 \cdot 10^{-3}$  Па) и переходом к положительному ТКС при более низком давлении кислорода ( $P_0 = 3,2 \cdot 10^{-3}$  Па) в атмосфере синтеза и  $x \geq 69$  % (ат.) в пленках. Переход от отрицательного к положительному ТКС, свидетельствующий о наличии металлического вклада в проводимость, полностью коррелирует с обнаружением методами РСА и EXAFS неокисленных ферромагнитных наночастиц  $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$  или их агломераций.

**Ключевые слова:** гранулированные наноконпозиционные пленки, сегнетоэлектрики, рентгеноструктурный анализ, электропроводность, спектроскопия EXAFS

**Благодарности:** Автор выражает благодарность М. Сикоре и Ю. В. Касюк за участие в экспериментах по спектроскопии EXAFS, а также Белорусскому республиканскому фонду фундаментальных исследований, проект Ф21В–008, за финансовую поддержку исследований.

**Для цитирования:** Федотова Ю.А. Влияние условий синтеза и состава на структурно–фазовые состояния и электрические свойства наногранулированных пленок  $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$  ( $30 \leq x \leq 85$  % (ат.)). *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2021; 24(3): 143—152. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-3-143-152>

# Influence of preparation regimes and composition on structure, phase state and electric properties of nanogranular $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{100-x}$ ( $30 \leq x \leq 85$ at.%) films

J. A. Fedotova✉

*Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University,  
11 Bobruiskaya Str., Minsk 220006, Belarus*

✉ Corresponding author: Julia@hep.by

**Abstract.** Granular films containing  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}\text{Zr}_{10}$  alloy nanoparticles inside the ferroelectric matrix  $\text{Pb}_{0.81}\text{Sr}_{0.04}(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.15}(\text{Zr}_{0.575}\text{Ti}_{0.425})\text{O}_3$  (PZT) are characterized by a complex of functional magnetic and electrical characteristics that can be effectively controlled by an external electric or magnetic field. The formation of the necessary granular structure in the case of a PZT matrix is possible only during synthesis in an oxygen-containing atmosphere, leading to significant oxidation of metal nanoparticles. In this regard, an urgent task is to study the degree of oxidation of metal nanoparticles depending on the synthesis conditions, as well as the influence of the forming phases on the electrical properties of films.

The relationship of the phase composition and electrical characteristics of granular films  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{100-x}$  ( $30 \leq x \leq 85$ , at.%) obtained in an oxygen-containing atmosphere at a pressure of  $P_{\text{O}}$  in the range  $(2.4-5.0) \cdot 10^{-3}$  Pa was studied by X-ray diffraction analysis, EXAFS spectroscopy (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) and four-probe electrical resistivity measurements.

A comparative complex analysis of the structural-phase composition and local atomic order in films  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{100-x}$  for the first time showed the fundamental influence of oxygen pressure during synthesis on the oxidation of nanoparticles and their phase composition. It is shown that in the case of oxygen pressure up to the values of  $P_{\text{O}} = 3.2 \cdot 10^{-3}$  Pa, a transition from nanoparticles of complex  $\text{Fe}(\text{Co,Zr})$  oxides occurs with increasing  $x$  to the superposition of complex oxides and ferromagnetic nanoparticles  $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$  (or their agglomerations). At a higher oxygen pressure  $P_{\text{O}} = 5.0 \cdot 10^{-3}$  Pa, complete oxidation of nanoparticles is observed with the formation of a complex oxide  $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{1-\delta}\text{O}$  with a wustite structure.

The observed structural-phase composition allows us to explain the measured temperature dependences of the electrical resistance of granular films, characterized by a negative temperature coefficient of electrical resistance (TKR) in the entire range of film compositions at high oxygen pressure ( $P_{\text{O}} = 5.0 \cdot 10^{-3}$  Pa), and the transition to positive TKR at lower oxygen pressure ( $P_{\text{O}} = 3.2 \cdot 10^{-3}$  Pa) in the synthesis atmosphere and the value  $x \leq 69$  at.% in films. The transition from negative to positive TKR, indicating the presence of a metallic contribution to conductivity, is fully correlated with the detection by XRD and EXAFS methods of non-oxidized ferromagnetic nanoparticles  $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$  or their agglomerations.

**Keywords:** granular nanocomposition films, ferroelectrics, X-ray diffraction analysis, electrical conductivity, EXAFS spectroscopy

**Acknowledgments:** The author is grateful to M. Sikora (AGH) and J.V. Kasiuk (BSU) for participation in EXAFS spectroscopy experiments and the Belarusian Republic Foundation for Fundamental Research, Project F21V-008, for financial support of the study.

**For citation:** Fedotov J.A. Influence of preparation regimes and composition on structure, phase state and electric properties of nanogranular  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{100-x}$  ( $30 \leq x \leq 85$  at.%) films. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2021; 24(3): 143–152. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2021-3-143-152>

## Введение

Гранулированные пленки металл—диэлектрик, представляющие собой наночастицы металлов или сплавов (Co, FeCo, FeNi и др.) внутри диэлектрической матрицы ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), характеризуются уникальным сочетанием электрических, магниторезистивных, магнитных, оптических и других свойств [1—8]. Например, они обладают высокой намагниченностью насыщения ( $M_S$  до 1800 кА/м), низкими значениями коэрцитивной силы при комнатной температуре ( $H_C < 4$  кА/м), высокой действительной частью магнитной проницаемости  $\mu'$  (до 200 на частотах до 50 МГц) и возможностью изменения удельного электросопротивления  $\rho$  в широких пределах ( $10^{-2}$ — $10$  Ом·м). Дополнительным преимуществом гранулированных наноконпозиционных пленок с учетом их технического применения, включая электронику, являются приемлемые механические характеристики и высокая коррозионная стойкость.

К числу практически значимых гранулированных материалов относятся пленки, содержащие наночастицы на основе сплава  $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$  внутри матрицы сегнетоэлектрика  $\text{Pb}_{0,81}\text{Sr}_{0,04}(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,15}(\text{Zr}_{0,575}\text{Ti}_{0,425})\text{O}_3$  (ЦТС). Сегнетоэлектрическая природа матрицы ЦТС, очевидно, позволяет управлять магнитными и электрическими свойствами пленки  $\text{FeCoZr}$ —ЦТС посредством воздействия не только магнитного, но и электрического поля.

Экспериментальные исследования [2] убедительно доказывают, что формирование пленок металл—неметалл с гранулированной структурой основано на процессе самоорганизации двух указанных фаз при условии их взаимной нерастворимости, отсутствии в этих системах химических соединений и различии соответствующих поверхностных энергий. Вместе с тем, необходимый комплекс условий формирования гранулированной структуры в пленках выполняется не для всех сочетаний металла и неметалла (диэлектрика). Другими словами, использование в качестве матрицы таких сложных оксидов, как ЦТС, не всегда позволяет синтезировать пленки с необходимой структурой при осаждении в инертной атмосфере Ar, даже в области составов до порога перколяции  $x_C$ . Добавление кислорода в атмосферу синтеза в этом случае является единственной известной экспериментально доказанной возможностью стабилизировать их наногранулированную структуру, благодаря формированию наночастиц со структурой типа «металлическое ядро — оксидная оболочка» [9, 10].

Ниже представлены результаты исследования взаимосвязи структурно—фазового состояния и электрических характеристик пленок  $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$  ( $30 \leq x \leq 85$  % (ат.)), полученных

в кислородсодержащей атмосфере ( $P_O = (2,4—5,0) \times 10^{-3}$  Па). Изучены пленки  $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$  в трех основных диапазонах составов: до порога перколяции ( $x_{\text{FeCoZr}} < x_C$ , 45 % (ат.)), вблизи  $x_C$  и за порогом перколяции ( $x_{\text{FeCoZr}} > x_C$ ) [11].

## Экспериментальная часть

Осаждение пленок толщиной 1—3 мкм осуществлялось методом ионно—лучевого распыления при парциальном давлении аргона в камере  $P_{\text{Ar}} = 1,1 \cdot 10^{-1}$  Па, токе плазмы 170 мА при напряжении ~3500 В. Рабочим газом при распылении мишеней являлся аргон чистотой 99,992 %. Диапазон парциальных давлений кислорода  $P_O$  составлял  $(2,0—5,0) \cdot 10^{-3}$  Па. В качестве подложек были использованы ситалловые пластины и фольга алюминия. Перед осаждением пленки проводилось предварительное распыление мишени (30 мин.). Далее для улучшения адгезии осаждаемой пленки к подложке в течение 20—30 мин. проводилась ионная очистка подложки. Составная мишень для распыления представляет собой пластины ЦТС, расположенные поверх сплошной пластины из металлического сплава  $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10}$  (в % (ат.)). При распылении подобной мишени соотношение концентраций металлической и диэлектрической фракций, осаждаемых на подложке, оказывается пропорциональным соотношению площадей металлического сплава и диэлектрика на противолежащей области мишени. Таким образом, изменяя число пластин диэлектрика и расстояние между ними, возможно в одном технологическом цикле напыления изменять соотношение объемов напыляемых металлических и диэлектрических слоев от ~20 до ~80 % (ат.) [1, 2].

Рентгеноструктурный анализ пленок, осажденных на подложки ситалла и алюминиевой фольги, выполнялся на дифрактометре марки Empyrean PANalytical с использованием характеристического рентгеновского излучения  $\text{CuK}\alpha$ , графитового монохроматора и линейного детектора X'Celerator. Дифрактограммы записывались при угле падения  $5^\circ$  относительно поверхности образца и сканировании в диапазоне углов отражения  $2\theta = 10\div 120^\circ$ .

Локальное окружение ионов кобальта, железа и циркония в пленках изучалось методами анализа околопороговой структуры рентгеновского спектра поглощения (*X-ray Near Edge Structure*, XANES—спектроскопия) и протяженной тонкой структурой рентгеновского спектра поглощения (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*, EXAFS—спектроскопия). Спектры XANES и EXAFS получены на пучке ID26 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF) и на ускорителе Petra III Немецкого электронного синхротрона (DESY). Разрешение, с которым определялась энергия поглощения, составляло ~1,0 эВ.

Измерения электросопротивления проводились с помощью четырехконтактного потенциометрического метода на линейном участке вольт–амперной характеристики (**ВАХ**) с помощью предназначенной для криогенных электрофизических измерений системы **HFMS** (*High Field Measurement System, Cryogenic Limited*) в диапазоне температур 10–300 К. Температура в криостате в окрестности измеряемого образца определялась с точностью не менее 0,001 К. Для измерений использовались образцы на ситалловой подложке шириной 2 мм и длиной 10 мм с омическими контактами, нанесенными по краям с помощью ультразвуковой пайки индия. Расстояние между контактами составляло  $7 \pm 0,5$  мм. Источником постоянного тока и измерителем напряжения служил прибор Sub-Femtoamp Remote SourceMeter 6430 фирмы Keithley, позволяющий с высокой точностью измерять сопротивление в диапазоне от 100 мкОм до 20 ГОм.

### Результаты и их обсуждение

**Рентгеноструктурный анализ.** На рис. 1 приведены рентгенограммы пленок  $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$  ( $35 \leq x \leq 81$  % (ат.)), синтезированных в кислородсодержащей атмосфере при двух давлениях кислорода ( $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$  и  $3,7 \cdot 10^{-3}$  Па) на подложках из фольги алюминия. Дифракционная линия, наблюдаемая на рентгенограммах 3–6 при углах  $2\Theta = 44,2 \div 44,4^\circ$ , может быть идентифицирована, как отражение от плоскости (110) ОЦК решетки сплава  $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$  [9, 12]. Интенсивность этой линии отражения пренебрежимо мала для пленки  $(\text{FeCoZr})_{35}(\text{ЦТС})_{65}$  и постепенно увеличивается с ростом  $x$ . Данная линия отражения характеризуется значительным уширением  $\Delta(2\Theta) = 6,0^\circ$ , обусловленным наноразмерностью частиц. На всех рентгенограммах наблюдается также уширенная линия в области малых углов отражения, которая характеризует суперпозицию вкладов матрицы ЦТС [13] и оксидов железа и/или ферритов кобальта [14, 15]. Как следует из сопоставления рентгенограмм 1 и 6 на рис. 1, с увеличением  $x$  наблюдается смещение этой линии в сторону больших углов отражения  $2\Theta$ . Подобная тенденция свидетельствует об увеличении содержания в пленках окисленных

наночастиц (присутствие оксидов железа и/или ферритов кобальта) на фоне снижающегося вклада матрицы ЦТС. Уменьшение интенсивности линий, соответствующих матрице ЦТС, и возрастание интенсивности линии  $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$  с увеличением  $x$  находится в полном соответствии с изменением соотношения металлической и неметаллической фракций в пленках. Узкие рефлекссы, наблюдаемые на рентгенограммах в области высоких углов отражения, соответствуют подложке алюминия (см. рис. 1, рентгенограмма 11).

На рентгенограммах 7–10 (см. рис. 1), полученных на пленках  $\text{FeCoZr}$ –ЦТС, синтезированных при большем давлении ( $P_{\text{O}} = 3,7 \cdot 10^{-3}$  Па), наблюдается одна доминирующая линия отражения при  $2\Theta \approx 33^\circ$ , близкая по параметрам к оксидам железа [14]. В то же время дифракционная линия (110)  $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$  полностью отсутствует. Последнее

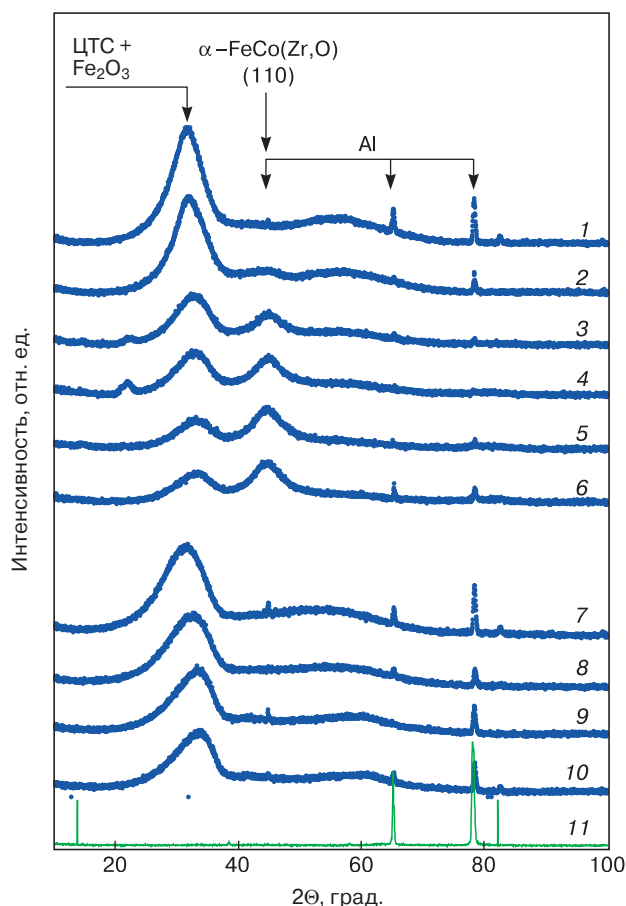


Рис. 1. Типичные экспериментальные рентгенограммы (точки), аппроксимированные функцией Ритвелда (сплошная линия) пленок  $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$  ( $35 \leq x \leq 81$  % (ат.)), синтезированных в атмосфере  $\text{Ar}+\text{O}_2$ , на подложках фольги алюминия: 1 —  $(\text{FeCoZr})_{35}(\text{ЦТС})_{65}$ ,  $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$  Па; 2 —  $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{ЦТС})_{50}$ ,  $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$  Па; 3 —  $(\text{FeCoZr})_{63}(\text{ЦТС})_{37}$ ,  $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$  Па; 4 —  $(\text{FeCoZr})_{67}(\text{ЦТС})_{33}$ ,  $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$  Па; 5 —  $(\text{FeCoZr})_{77}(\text{ЦТС})_{23}$ ,  $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$  Па; 6 —  $(\text{FeCoZr})_{81}(\text{ЦТС})_{19}$ ,  $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$  Па; 7 —  $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{ЦТС})_{50}$ ,  $P_{\text{O}} = 3,7 \cdot 10^{-3}$  Па; 8 —  $(\text{FeCoZr})_{67}(\text{ЦТС})_{33}$ ,  $P_{\text{O}} = 3,7 \cdot 10^{-3}$  Па; 9 —  $(\text{FeCoZr})_{77}(\text{ЦТС})_{23}$ ,  $P_{\text{O}} = 3,7 \cdot 10^{-3}$  Па; 10 —  $(\text{FeCoZr})_{81}(\text{ЦТС})_{19}$ ,  $P_{\text{O}} = 3,7 \cdot 10^{-3}$  Па; 11 — фольга алюминия

Fig. 1. Typical experimental X-ray patterns (dots) and Rietveld approximations (solid line) for  $(\text{FeCoZr})_x(\text{ZTL})_{100-x}$  films ( $35 \leq x \leq 81$  at.% synthesized in an  $\text{Ar}+\text{O}_2$  atmosphere on aluminum foil substrates: (1)  $(\text{FeCoZr})_{35}(\text{ZTL})_{65}$ ,  $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$  Па; (2)  $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{ZTL})_{50}$ ,  $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$  Па; (3)  $(\text{FeCoZr})_{63}(\text{ZTL})_{37}$ ,  $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$  Па; (4)  $(\text{FeCoZr})_{67}(\text{ZTL})_{33}$ ,  $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$  Па; (5)  $(\text{FeCoZr})_{77}(\text{ZTL})_{23}$ ,  $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$  Па; (6)  $(\text{FeCoZr})_{81}(\text{ZTL})_{19}$ ,  $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$  Па; (7)  $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{ZTL})_{50}$ ,  $P_{\text{O}} = 3,7 \cdot 10^{-3}$  Па; (8)  $(\text{FeCoZr})_{67}(\text{ZTL})_{33}$ ,  $P_{\text{O}} = 3,7 \cdot 10^{-3}$  Па; (9)  $(\text{FeCoZr})_{77}(\text{ZTL})_{23}$ ,  $P_{\text{O}} = 3,7 \cdot 10^{-3}$  Па; (10)  $(\text{FeCoZr})_{81}(\text{ZTL})_{19}$ ,  $P_{\text{O}} = 3,7 \cdot 10^{-3}$  Па; (11) aluminum foil



подтверждает предположение о полном окислении металлических гранул FeCoZr в указанных пленках в процессе осаждения в кислородсодержащей атмосфере при  $P_O = 3,7 \cdot 10^{-3}$  Па. С учетом этого вывода следует обратить внимание на хорошее совпадение расположения линии, соответствующей полностью окисленным наночастицам FeCoZr на рентгенограммах пленок  $(\text{FeCoZr})_{81}(\text{ЦТС})_{19}$ , осажденных при двух различных давлениях  $P_O = 2,4 \cdot 10^{-3}$  и  $3,7 \cdot 10^{-3}$  Па.

**Локальное окружение ионов железа и кобальта в окисленных пленках FeCoZr-ЦТС.** Для более полного понимания полученных результатов далее представлен детальный анализ ближнего порядка в окисленных пленках  $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$ , изученного методами Fe-, Co- и Zr-EXAFS-спектроскопии. На рис. 2 показаны типичные модули EXAFS-функции после преобразования Фурье (ПФ) для железа и кобальта, полученные для наиболее характерных пленок с составами  $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{ЦТС})_{50}$  и  $(\text{FeCoZr})_{79}(\text{ЦТС})_{21}$  ( $P_O = 2,4 \cdot 10^{-3}$  Па), синтезированных

в атмосфере Ar + O<sub>2</sub> на подложках из алюминиевой фольги, а также пленок  $(\text{FeCoZr})_{56}(\text{ЦТС})_{44}$  и  $(\text{FeCoZr})_{84}(\text{ЦТС})_{16}$  ( $P_O = 3,2 \cdot 10^{-3}$  Па) и пленки  $(\text{FeCoZr})_{56}(\text{ЦТС})_{44}$  ( $P_O = 5,0 \cdot 10^{-3}$  Па), осажденных на подложки из ситалла. Для идентификации ближайшего окружения ионов железа и кобальта на рис. 2 представлены также кривые, характерные для эталонной пленки сплава FeCoZr и кристаллических эталонных образцов CoO, FeO,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Как следует из рис. 2, а, практически для всех составов пленок и значений давления  $P_O$  при синтезе вне зависимости от вида подложки ионы железа находятся в окружении ионов кислорода. Единственным исключением является окисленная пленка с максимальной достигнутой величиной  $x$  —  $(\text{FeCoZr})_{84}(\text{ЦТС})_{16}$  — на подложке ситалла, осажденная при  $P_O = 3,2 \cdot 10^{-3}$ . В этом случае ионы железа, как и ионы кобальта, находятся в окружении металлических ионов. Напротив, ионы кобальта находятся в основном в металлическом окружении. Согласно значениям  $R$ , соответствующим максимумам на

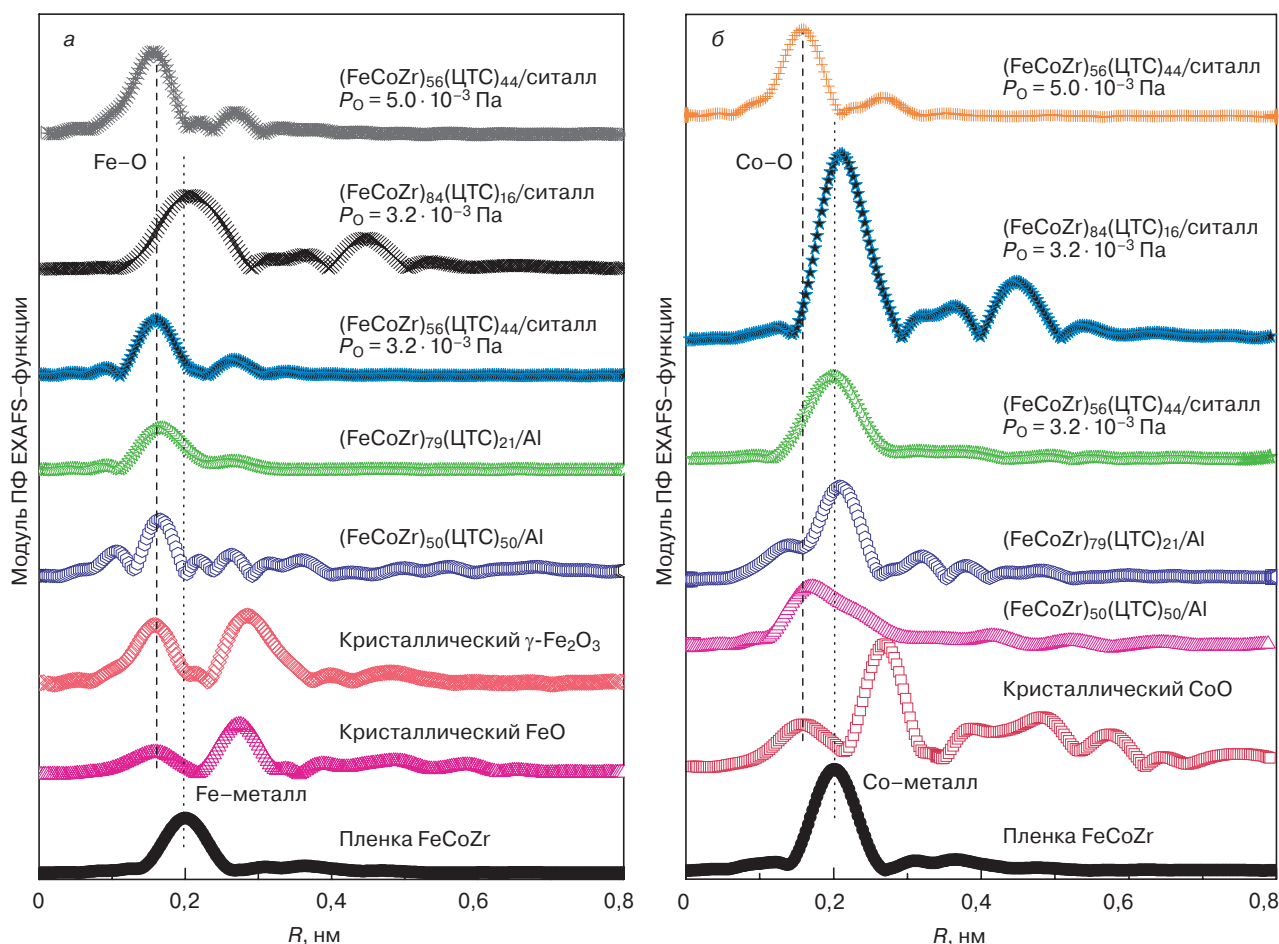


Рис. 2. Модули EXAFS-функции после Фурье-преобразования  $K$ -края поглощения железа (а) и кобальта (б), полученные для эталонной пленки сплава FeCoZr, окисленных пленок  $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{ЦТС})_{50}$  и  $(\text{FeCoZr})_{79}(\text{ЦТС})_{21}$  на Al подложке ( $P_O = 2,4 \cdot 10^{-3}$  Па),  $(\text{FeCoZr})_{56}(\text{ЦТС})_{44}$  и  $(\text{FeCoZr})_{84}(\text{ЦТС})_{16}$  на подложке ситалла ( $P_O = 3,2 \cdot 10^{-3}$  Па),  $(\text{FeCoZr})_{56}(\text{ЦТС})_{44}$  на подложке ситалла ( $P_O = 5,0 \cdot 10^{-3}$  Па), а также кристаллических эталонных образцов CoO, FeO,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Fig. 2. EXAFS function modules after Fourier transformation for absorption  $K$  edge of (a) iron and (b) cobalt for the FeCoZr alloy reference film and the oxidized films:  $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{ZTL})_{50}$  and  $(\text{FeCoZr})_{79}(\text{ZTL})_{21}$  on an Al substrate ( $P_O = 2,4 \cdot 10^{-3}$  Па),  $(\text{FeCoZr})_{56}(\text{ZTL})_{44}$  and  $(\text{FeCoZr})_{84}(\text{ZTL})_{16}$  on a sital substrate ( $P_O = 3,2 \cdot 10^{-3}$  Па), and  $(\text{FeCoZr})_{56}(\text{ZTL})_{44}$  on a sital substrate ( $P_O = 5,0 \cdot 10^{-3}$  Па), and CoO, FeO and  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  reference crystalline specimens

линии поглощения кобальта, ионы кислорода являются их ближайшими соседями только для пленок вблизи порога перколяции  $x_C$  ( $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{ЦТС})_{50}$ ) при  $P_O = 2,4 \cdot 10^{-3}$  Па.

Следует отдельно отметить окисленную пленку  $(\text{FeCoZr})_{56}(\text{ЦТС})_{44}$ , осажденную при давлении  $P_O = 5,0 \cdot 10^{-3}$  Па. Для данной пленки ближайшее окружение ионов железа и кобальта составляют ионы кислорода, то есть наночастицы полностью окислены.

Локальное окружение ионов железа и кобальта ионами кислорода при  $x \approx x_C$  ( $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{ЦТС})_{50}$ ) хорошо коррелирует с отсутствием (либо чрезвычайно малым вкладом) линии рентгеновского отражения, соответствующей сплаву  $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$  (см. рис. 1, кривые 1 и 2). Это свидетельствует о практически полном окислении наночастиц  $\text{FeCoZr}$  в пленках, соответствующих составам до порога перколяции. За порогом перколяции локальное окружение ионов железа типично для его оксидов, в то время как ионы кобальта находятся в металлическом окружении (рис. 2, а и б, для пленки  $(\text{FeCoZr})_{79}(\text{ЦТС})_{21}$ ). В сочетании с интенсивной линией отражения, соответствующей сплаву  $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$  на рентгенограммах пле-

нок  $(\text{FeCoZr})_{77}(\text{ЦТС})_{23}$  и  $(\text{FeCoZr})_{81}(\text{ЦТС})_{19}$  (см. рис. 1, кривые 5 и 6), различие в локальном окружении железа и кобальта можно объяснить одновременным присутствием металлического сплава  $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$ , обогащенного кобальтом, и разупорядоченных оксидов железа. Подобное селективное окисление ранее подробно обсуждалось для окисленных пленок  $\text{FeCoZr}\text{—Al}_2\text{O}_3$  [16, 17].

В целом, изменение структурно-фазового состава, а именно: окисление наночастиц при различных давлениях  $P_O$  в зависимости от вклада металлической фракции  $x$ , можно проинтерпретировать следующим образом. Согласно данным ЯГР-спектроскопии для гранулированных нанокмозитов [10, 17, 18], при более низком давлении кислорода в камере при осаждении пленок ( $P_O = (2,4\text{—}3,2) \cdot 10^{-3}$  Па) при  $x < 67$  % (ат.) пленки, как правило, содержат суперпарамагнитные наночастицы сложного оксида  $\text{Fe}^{3+}(\text{Co},\text{Zr})\text{O}$  (на основе магнетита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  или магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и  $\text{Fe}^{2+}(\text{Co},\text{Zr})\text{O}$  (на основе вюститита  $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$  или сложного оксида  $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{1-\delta}\text{O}$ ). Для пленок с  $x \geq 67$  % (ат.) дополнительно наблюдается формирование ферромагнитных наночастиц  $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$  или их ферромаг-

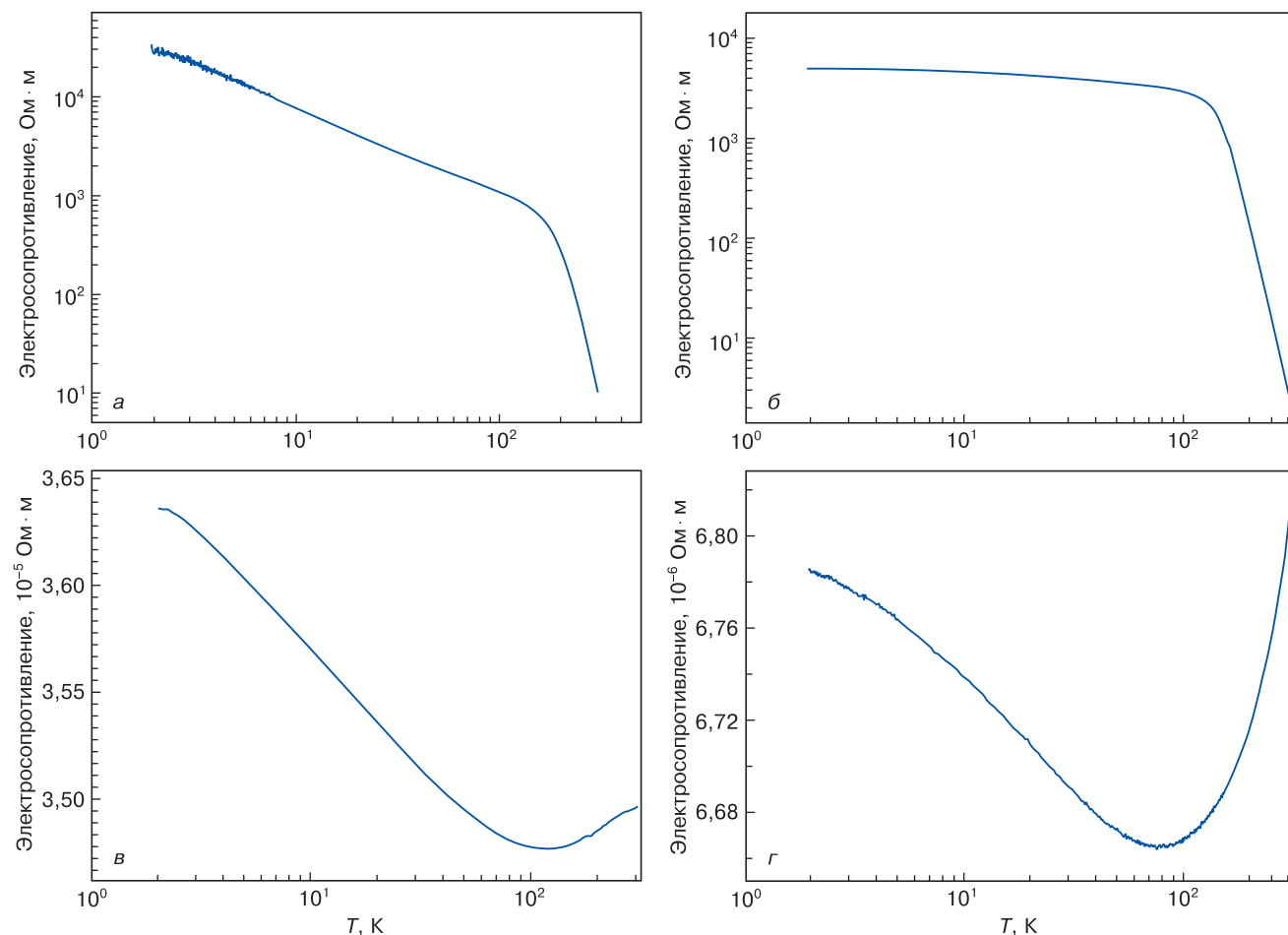


Рис. 3. Температурные зависимости электросопротивления для окисленных пленок  $(\text{FeCoZr})_{40}(\text{ЦТС})_{60}$  (а),  $(\text{FeCoZr})_{54}(\text{ЦТС})_{46}$  (б),  $(\text{FeCoZr})_{69}(\text{ЦТС})_{31}$  (в),  $(\text{FeCoZr})_{85}(\text{ЦТС})_{15}$  (г), синтезированных при  $P_O = 3,2 \cdot 10^{-3}$  Па

Fig. 3. Thermal coefficients of electrical resistivity of oxidized films: (a)  $(\text{FeCoZr})_{40}(\text{ZTL})_{60}$ , (б)  $(\text{FeCoZr})_{54}(\text{ZTL})_{46}$ , (в)  $(\text{FeCoZr})_{69}(\text{ZTL})_{31}$  and (г)  $(\text{FeCoZr})_{85}(\text{ZTL})_{15}$  synthesized at  $P_O = 3,2 \cdot 10^{-3}$  Па

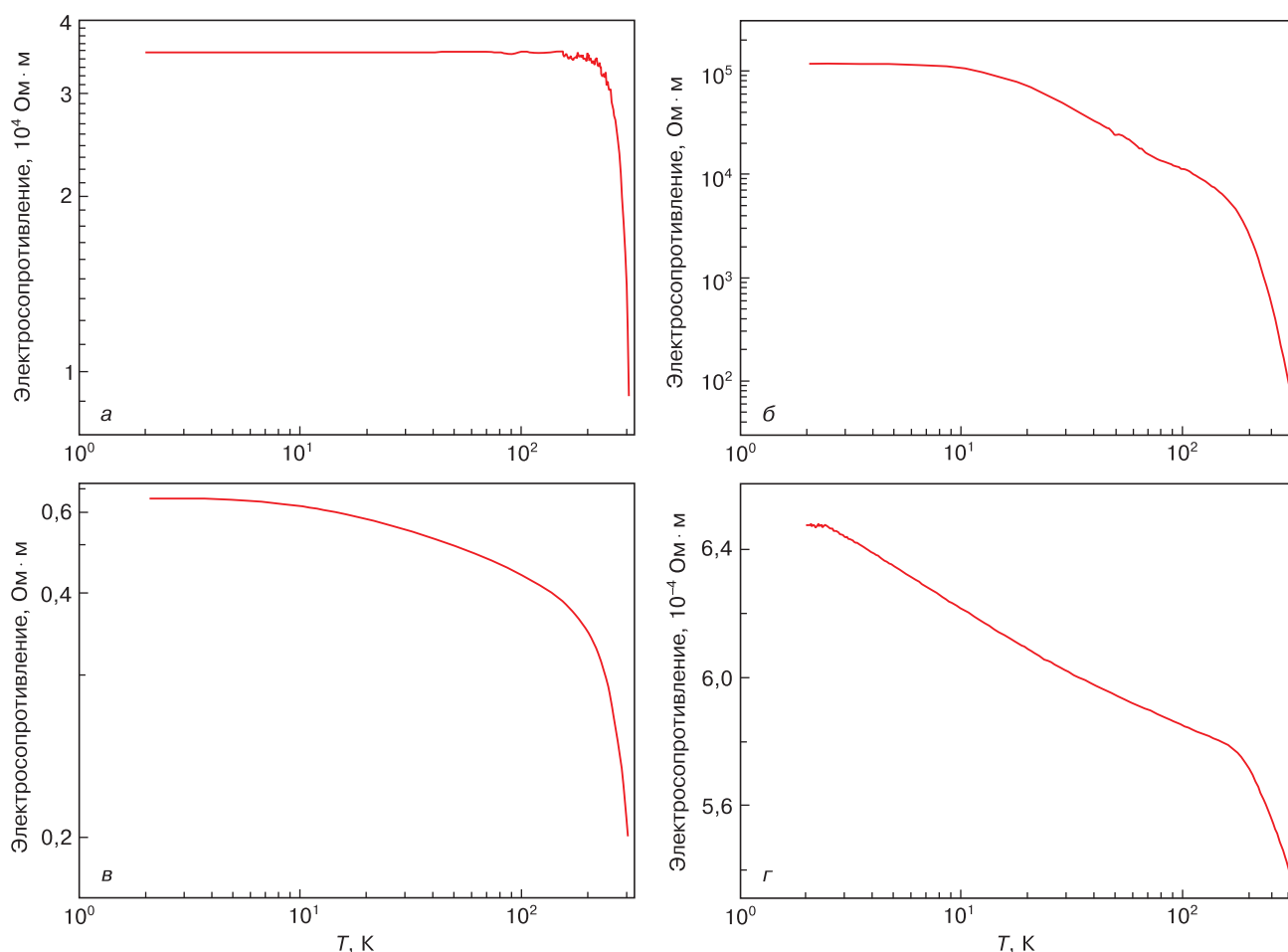


Рис. 4. Температурные зависимости электросопротивления для окисленных пленок  $(\text{FeCoZr})_{30}(\text{ЦТС})_{70}$  (а),  $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{ЦТС})_{50}$  (б),  $(\text{FeCoZr})_{64}(\text{ЦТС})_{36}$  (в),  $(\text{FeCoZr})_{81}(\text{ЦТС})_{19}$  (г), синтезированных при  $P_{\text{O}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$  Па

Fig. 4. Thermal coefficients of electrical resistivity of oxidized films: (a)  $(\text{FeCoZr})_{30}(\text{ZTL})_{60}$ , (б)  $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{ZTL})_{50}$ , (в)  $(\text{FeCoZr})_{64}(\text{ZTL})_{36}$  and (г)  $(\text{FeCoZr})_{81}(\text{ZTL})_{19}$  synthesized at  $P_{\text{O}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$  Pa

нитно-взаимодействующих агломераций, вклад которых возрастает с увеличением  $x$ . С повышением давления кислорода ( $P_{\text{O}} = (3,7 \div 5,0) \cdot 10^{-3}$  Па) при синтезе наблюдается формирование только суперпарамагнитных наночастиц сложного оксида  $\text{Fe}^{3+}(\text{Co}, \text{Zr})\text{O}$  во всем диапазоне исследованных составов [10, 17—19].

**Температурные и полевые зависимости электросопротивления окисленных пленок FeCoZr-ЦТС.** Типичные температурные зависимости электросопротивления окисленных пленок FeCoZr-ЦТС, синтезированных при  $P_{\text{O}} = 3,2 \cdot 10^{-3}$  и  $5,0 \cdot 10^{-3}$  Па, показаны на рис. 3 и 4. Для пленок, синтезированных при меньшем давлении, кривые характеризуются отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС) для составов с содержанием  $x < x_{\text{C}}$ , а также относится и к пленкам за порогом перколяции в интервале температур ниже  $\approx 100$  К, что может указывать на активационный механизм электропроводности в рассматриваемых пленках.

Вместе с тем, наблюдаемые кривые не удается аппроксимировать линейной зависимостью в координатах Мотта ( $T^{-0,25}$ ) или Шкловского—Эф-

роса ( $T^{-0,5}$ ), что свидетельствует об усложнении механизма электропроводности в пленках с матрицей ЦТС, по сравнению с близкими по составу гранулированными пленками [11, 12, 20—24]. На температурных зависимостях электросопротивления для окисленных пленок FeCoZr-ЦТС с содержанием  $x > x_{\text{C}}$  при температурах выше 100 К наблюдается резкий переход к положительному ТКС, указывающему на наличие вклада механизма проводимости, типичного для металлов. Кроме того, как видно из рис. 3, смена знака ТКС наблюдается для пленок  $(\text{FeCoZr})_{69}(\text{ЦТС})_{31}$  и  $(\text{FeCoZr})_{85}(\text{ЦТС})_{15}$ , характеризующихся резким снижением электросопротивления, по сравнению с пленками  $(\text{FeCoZr})_{40}(\text{ЦТС})_{60}$ ,  $(\text{FeCoZr})_{54}(\text{ЦТС})_{46}$ . При увеличении давления кислорода при синтезе температурные зависимости характеризуются отрицательным ТКС во всем диапазоне исследованных составов (рис. 4). Увеличение  $x$  сопровождается ростом электропроводности, хотя и не столь заметным, как в случае менее окисленных пленок FeCoZr-ЦТС, рассмотренных выше (см. рис. 3). Причиной указанных особенностей поведения, очевидно, является полное окисление

наночастиц, подтвержденное результатами спектроскопии EXAFS (см. рис. 2) и ЯГР-спектроскопии [10, 17, 18].

### Заключение

Методом PCA показано, что в результате синтеза при  $P_O = 2,4 \cdot 10^{-3}$  Па пленки  $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$  содержат полностью окисленные наночастицы для составов  $x < 50$  % (ат.) и сочетание неокисленных наночастиц  $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$  и полностью окисленных наночастиц для  $x > 50$  % (ат.). Пленки, осажденные при  $P_O = 3,7 \cdot 10^{-3}$  Па, содержат лишь полностью окисленные наночастицы во всем диапазоне исследованных составов. На основании анализа изменения протяженной тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения железа и кобальта в пленках  $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$ , окисленных при  $P_O = 2,4 \cdot 10^{-3}$  Па, установлено, что при  $x \approx x_C$  локальное окружение ионов железа и кобальта соответствует практически полностью окисленным наночастицам  $\text{FeCoZr}$ , в то время, как при  $x > x_C$  оно свидетельствует об одновременном присутствии металлического сплава  $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$ , обогащенного кобальтом, и оксидов железа. Изменение расположения максимумов EXAFS-функции после ПФ для железа и кобальта в пленках  $\text{FeCoZr}$ -ЦТС, окисленных при  $P_O = 3,2 \cdot 10^{-3}$  Па, указывает на переход локального окружения ионов железа от типичного для оксидов к характерному для металлического окружения

с ростом  $x$ . Локальное окружение кобальта в этом случае является типично металлическим для всех исследованных составов. В случае наибольшего давления кислорода ( $P_O = 5,0 \cdot 10^{-3}$  Па) при синтезе пленок ближайшее окружение ионов железа и кобальта составляют ионы кислорода, что указывает на полное окисление наночастиц.

Температурные зависимости электропроводности окисленных пленок  $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$ ,  $40$  % (ат.)  $\leq x < 85$  % (ат.), синтезированных при  $P_O = 3,2 \cdot 10^{-3}$  Па, свидетельствуют об отрицательном ТКС в диапазоне температур  $2\text{--}300$  К при  $x \leq 54$  % (ат.) и смене знака ТКС на положительный в диапазоне температур  $100\text{--}300$  К при  $x \geq 69$  % (ат.). Наблюдаемый переход от отрицательного к положительному ТКС может быть объяснен изменением фазового состава, в частности степенью окисления наночастиц  $\text{FeCoZr}$ . Так, до порога перколяции (при  $x \geq 69$  % (ат.)) пленки, как правило, содержат наночастицы сложных оксидов  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{Co},\text{Zr})\text{O}$ , а при более высоких значениях  $x$  наблюдается формирование как сложных оксидов  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{Co},\text{Zr})\text{O}$ , так и ферромагнитных наночастиц  $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$ , обеспечивающих металлический механизм проводимости.

Для пленок  $(\text{FeCoZr})_x(\text{ЦТС})_{100-x}$ , синтезированных при более высоких давлениях кислорода  $P_O = 5,0 \cdot 10^{-3}$  Па, отрицательный знак ТКС характерен во всем диапазоне исследованных составов, что обусловлено полным окислением наночастиц с образованием сложных оксидов  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{Co},\text{Zr})\text{O}$ .

### Библиографический список

1. Золотухин И.В., Стогней О.В. Физика наносистем: графены и гранулированные наноконпози́ты: учеб. пособие. Воронеж: Воронежский государственный технический университет; 2011. 226 с.
2. Ситников А.В. Электрические и магнитные свойства наногетерогенных систем металл-диэлектрик: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Воронеж; 2009. 280 с.
3. Blinov M.I., Shakhov M.A., Rylkov V.V., Lähderant E., Prudnikov V.N., Nikolaev S.N., Sitnikov A.V., Granovsky A.B. Magnetoresistance of  $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$  and  $(\text{Co}_{84}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$  nanocomposites below the percolation threshold in pulsed magnetic fields. *J. Magn. Mater.* 2019; 469: 155—160. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.08.023>
4. Kalinin Yu.E., Makagonov V.A., Sitnikov A.V., Granovsky A.B. Electrical properties of ferromagnetic-insulator nanocomposites. *Eur. Phys. J. Web Conf.* 2018; 185: 03001. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201818503001>
5. Antonets I.V., Kotov L.N., Golubev E.A., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V. The structure, conductive properties, and reflective properties of amorphous granulated  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{ZrO})_{1-x}$  composite films. *Tech. Phys.* 2017; 62: 261—269. <https://doi.org/10.1134/S1063784217020025>
6. Kulyk M.M., Kalita V.M., Lozenko A.F., Ryabchenko S.M., Stognei O.V., Sitnikov A.V., Korenivski V. Magnetic properties and anisotropic coercivity in nanogranular films of  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  above the percolation limit. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2014; 47(34): 345002. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/34/345002>
7. Antonets I.V., Kotov L.N., Golubev E.A., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V. Nanostructure and electrical conductivity of amorphous granulated  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  composite films. *Tech. Phys.* 2016; 61(3): 416—423. <https://doi.org/10.1134/S1063784216030038>
8. Mikhailovskii Yu.O., Prudnikov V.N., Ryl'kov V.V., Chernoglazov K.Yu., Sitnikov A.V., Kalinin Yu.E., Granovskii A.B. Logarithmic temperature dependence of electrical resistivity of  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{AlO})_{100-x}$  nanocomposites. *Phys. Solid State.* 2016; 58(3): 444—446. <https://doi.org/10.1134/S1063783416030227>
9. Касюк Ю.В., Федотова Ю.А., Marszalek M., Karczmarzka A., Mitura-Nowak M., Калинин Ю.Е., Ситников А.В. Влияние давления кислорода на фазовый состав и магнитную структуру наноконпози́тов  $\text{FeCoZr}$ — $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ . *Физика твердого тела.* 2012; 54(1): 166—172. <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/497>
10. Koltunowicz T.N., Fedotova J.A., Zhukowski P., Saad A., Fedotov A., Kasiuk J.V., Larkin A.V. Negative capacitance in  $(\text{FeCoZr})$ — $(\text{PZT})$  nanocomposite films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013; 46(12): 125304. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/12/125304>
11. Saad A., Fedotova J., Nechaj J., Szilagy E., Marszalek M. Tuning of magnetic properties and structure of granular  $\text{FeCoZr}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposites by oxygen incor-



poration. *J. Alloys Compd.* 2009; 471(1–2): 357–363. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.120>

12. Fedotova J.A., Przewoznik J., Kapusta Cz., Milosavljević M., Kasiuk J.V., Zukrowski J., Sikora M., Maximenko A.A., Szepietowska D., Homewood K.P. Magnetoresistance in FeCoZr–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite films containing “metal core–oxide shell” nanogranules. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011; 44(49): 495001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/49/495001>

13. Gridnev S.A., Kalgin A.V. Phase transitions in xPbZr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>O<sub>3–(1–x)</sub>Mn<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetoelectric composites. *Phys. Solid State.* 2009; 51: 1458–1461. <https://doi.org/10.1134/S1063783409070324>

14. Найден Е.П., Журавлев В.А., Итин В.И., Терехова О.Г., Магаева А.А., Иванов Ю.Ф. Магнитные свойства и параметры структуры наноразмерных порошков оксидных ферромагнетиков, полученных методом механохимического синтеза из солевых систем. *Физика твердого тела.* 2008; 50(5): 857–863. <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/2643>

15. Shi Y., Ding J., Yin H. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared by the mechanochemical method. *J. Alloys Compd.* 2000; 308(1–2): 290–295. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00921-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00921-X)

16. Fedotova J., Kasiuk J., Przewoznik J., Kapusta Cz., Svito I., Kalinin Yu., Sitnikov A. Effect of oxide shells on the magnetic and magnetotransport characteristics of oxidized FeCoZr nanogranules in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Alloys Compd.* 2011; 509(41): 9869–9875. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.07.066>

17. Kasiuk J., Fedotova J., Przewoznik J., Kapusta Cz., Sikora M., Żukrowski J., Grce A., Milosavljević M. Oxidation controlled phase composition of FeCo(Zr) nanoparticles in CaF<sub>2</sub> matrix. *Mater. Character.* 2016; 113: 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.01.010>

18. Koltunowicz T.N., Zukowski P., Boiko O., Saad A., Fedotova J.A., Fedotov A.K., Larkin A.V., Kasiuk J. AC hopping conductance in nanocomposite films with ferromagnetic alloy nanoparticles in a PbZrTiO<sub>3</sub> matrix. *J. Electron. Mater.* 2015; 44(7): 2260–2268. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3685-9>

19. Kumar H., Olivi L., Aquilanti G., Ghosh S., Srivastava P., Kabiraj D., Avasthi D. K. Stabilization of FeCo alloy phase in FeCo–SiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Adv. Mater. Lett.* 2013; 4(6): 390–397. <https://doi.org/10.5185/amlett.2012.ib.101>

20. Zukowski P., Koltunowicz T.N., Boiko O., Bondariev V., Czarnacka K., Fedotova J.A., Fedotov A.K., Svito I.A. Impedance model of metal–dielectric nanocomposites produced by ion–beam sputtering in vacuum conditions and its experimental verification for thin films of (FeCoZr)<sub>x</sub>(PZT)<sub>(100–x)</sub>. *Vacuum.* 2015; 120(B): 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.04.035>

21. Zukowski P., Koltunowicz T.N., Bomdaryev V., Fedotov A.K., Fedotova J.A. Determining the percolation threshold for (FeCoZr)<sub>x</sub>(CaF<sub>2</sub>)<sub>(100–x)</sub> nanocomposites produced by pure argon ion–beam sputtering. *J. Alloys Compd.* 2016; 683: 62–66. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.070>

22. Fujiwara Y., Matsuda H., Sato K., Jimbo M., Kobayashi T. Magnetoresistance and electronic structure of granular films with MgO or MgF<sub>2</sub> matrices. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2011; 266(1): 012087. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/266/1/012087>

23. Peng D.L., Wang J.B., Wang L.S., Liu X.L., Wang Zh.W., Chen Y.Zh. Electron transport properties of magnetic granular films. *Sci. China Phys. Mech. Astron.* 2013; 56: 15–28. <https://doi.org/10.1007/s11433-012-4969-1>

24. Gerke M.N., Istratov A.V., Bukharov D.N., Novikova O.A., Skryabin I.O., Arakelian S.M. Studying the structure and electrical conductivity of thin granulated bimetallic films. *Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics.* 2017; 81: 1387–1390. <https://doi.org/10.3103/S1062873817120127>

## References

1. Zolotukhin I.V., Stognei O.V. Physics of nanosystems: graphenes and granular nanocomposites. Voronezh: Voronezh State Technical University; 2011. 226 p. (In Russ.)

2. Sitnikov A.V. *Electrical and magnetic properties of nanoheterogeneous metal–dielectric systems*: Dis. Dr. Sci. (Phys.–Math.). Voronezh; 2009. 280 p. (In Russ.)

3. Blinov M.I., Shakhov M.A., Rylkov V.V., Lähderant E., Prudnikov V.N., Nikolaev S.N., Sitnikov A.V., Granovsky A.B. Magnetoresistance of (Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>100–x</sub> and (Co<sub>84</sub>Nb<sub>14</sub>Ta<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>100–x</sub> nanocomposites below the percolation threshold in pulsed magnetic fields. *J. Magn. Mater.* 2019; 469: 155–160. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.08.023>

4. Kalinin Yu.E., Makagonov V.A., Sitnikov A.V., Granovsky A.B. Electrical properties of ferromagnetic–insulator nanocomposites. *Eur. Phys. J. Web Conf.* 2018; 185: 03001. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201818503001>

5. Antonets I.V., Kotov L.N., Golubev E.A., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V. The structure, conductive properties, and reflective properties of amorphous granulated (Co<sub>45</sub>Fe<sub>45</sub>Zr<sub>10</sub>)<sub>x</sub>(ZrO)<sub>1–x</sub> composite films. *Tech. Phys.* 2017; 62: 261–269. <https://doi.org/10.1134/S1063784217020025>

6. Kulyk M.M., Kalita V.M., Lozenko A.F., Ryabchenko S.M., Stognei O.V., Sitnikov A.V., Korenivski V. Magnetic properties and anisotropic coercivity in nanogranular films of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> above the percolation limit. *J. Phys. D:*

*Appl. Phys.* 2014; 47(34): 345002. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/34/345002>

7. Antonets I.V., Kotov L.N., Golubev E.A., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V. Nanostructure and electrical conductivity of amorphous granulated (Co<sub>45</sub>Fe<sub>45</sub>Zr<sub>10</sub>)<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1–x</sub> composite films. *Tech. Phys.* 2016; 61(3): 416–423. <https://doi.org/10.1134/S1063784216030038>

8. Mikhailovskii Yu.O., Prudnikov V.N., Ryl'kov V.V., Chernoglazov K.Yu., Sitnikov A.V., Kalinin Yu.E., Granovskii A.B. Logarithmic temperature dependence of electrical resistivity of (Co<sub>41</sub>Fe<sub>39</sub>B<sub>20</sub>)<sub>x</sub>(AlO)<sub>100–x</sub> nanocomposites. *Phys. Solid State.* 2016; 58(3): 444–446. <https://doi.org/10.1134/S1063783416030227>

9. Kasiuk J.V., Fedotova J.A., Marszalek M., Karczmarska A., Mitura–Nowak M., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V. Effect of oxygen pressure on phase composition and magnetic structure of FeCoZr–Pb(ZrTi)O<sub>3</sub> nanocomposites. *Phys. Solid State.* 2012; 54: 178–184. <https://doi.org/10.1134/S1063783412010179>

10. Koltunowicz T.N., Fedotova J.A., Zhukowski P., Saad A., Fedotov A., Kasiuk J.V., Larkin A.V. Negative capacitance in (FeCoZr)–(PZT) nanocomposite films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013; 46(12): 125304. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/12/125304>

11. Saad A., Fedotova J., Nechaj J., Szilagy E., Marszalek M. Tuning of magnetic properties and structure of granular FeCoZr–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites by oxygen incor-

poration. *J. Alloys Compd.* 2009; 471(1–2): 357–363. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.120>

12. Fedotova J.A., Przewoznik J., Kapusta Cz., Milosavljević M., Kasiuk J.V., Zukrowski J., Sikora M., Maximenko A.A., Szepletowska D., Homewood K.P. Magnetoresistance in FeCoZr–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite films containing “metal core–oxide shell” nanogranules. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011; 44(49): 495001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/49/495001>

13. Gridnev S.A., Kalgin A.V. Phase transitions in  $x\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_{3-(1-x)}\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$  magnetoelectric composites. *Phys. Solid State.* 2009; 51: 1458–1461. <https://doi.org/10.1134/S1063783409070324>

14. Naiden E.P., Zhuravlev V.A., Itin V.I., Terekhova O.G., Magaeva A.A., Ivanov Yu.F. Magnetic properties and structural parameters of nanosized oxide ferrimagnet powders produced by mechanochemical synthesis from salt solutions. *Phys. Solid State.* 2008; 50: 894–900. <https://doi.org/10.1134/S1063783408050156>

15. Shi Y., Ding J., Yin H. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared by the mechanochemical method. *J. Alloys Compd.* 2000; 308(1–2): 290–295. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00921-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00921-X)

16. Fedotova J., Kasiuk J., Przewoznik J., Kapusta Cz., Svito I., Kalinin Yu., Sitnikov A. Effect of oxide shells on the magnetic and magnetotransport characteristics of oxidized FeCoZr nanogranules in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Alloys Compd.* 2011; 509(41): 9869–9875. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.07.066>

17. Kasiuk J., Fedotova J., Przewoznik J., Kapusta Cz., Sikora M., Żukrowski J., Grce A., Milosavljević M. Oxidation controlled phase composition of FeCo(Zr) nanoparticles in CaF<sub>2</sub> matrix. *Mater. Character.* 2016; 113: 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.01.010>

18. Koltunowicz T.N., Zukowski P., Boiko O., Saad A., Fedotova J.A., Fedotov A.K., Larkin A.V., Kasiuk J. AC hopping conductance in nanocomposite films with ferromagnetic alloy nanoparticles in a PbZrTiO<sub>3</sub> matrix. *J. Electron. Mater.* 2015; 44(7): 2260–2268. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3685-9>

19. Kumar H., Olivi L., Aquilanti G., Ghosh S., Srivastava P., Kabiraj D., Avasthi D. K. Stabilization of FeCo alloy phase in FeCo–SiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Adv. Mater. Lett.* 2013; 4(6): 390–397. <https://doi.org/10.5185/amlett.2012.ib.101>

20. Zukowski P., Koltunowicz T.N., Boiko O., Bondariev V., Czarnacka K., Fedotova J.A., Fedotov A.K., Svito I.A. Impedance model of metal–dielectric nanocomposites produced by ion–beam sputtering in vacuum conditions and its experimental verification for thin films of (FeCoZr)<sub>x</sub>(PZT)<sub>(100–x)</sub>. *Vacuum.* 2015; 120(B): 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.04.035>

21. Zukowski P., Koltunowicz T.N., Bomdariev V., Fedotov A.K., Fedotova J.A. Determining the percolation threshold for (FeCoZr)<sub>x</sub>(CaF<sub>2</sub>)<sub>(100–x)</sub> nanocomposites produced by pure argon ion–beam sputtering. *J. Alloys Compd.* 2016; 683: 62–66. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.070>

22. Fujiwara Y., Matsuda H., Sato K., Jimbo M., Kobayashi T. Magnetoresistance and electronic structure of granular films with MgO or MgF<sub>2</sub> matrices. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2011; 266(1): 012087. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/266/1/012087>

23. Peng D.L., Wang J.B., Wang L.S., Liu X.L., Wang Zh.W., Chen Y.Zh. Electron transport properties of magnetic granular films. *Sci. China Phys. Mech. Astron.* 2013; 56: 15–28. <https://doi.org/10.1007/s11433-012-4969-1>

24. Gerke M.N., Istratov A.V., Bukharov D.N., Novikova O.A., Skryabin I.O., Arakelian S.M. Studying the structure and electrical conductivity of thin granulated bimetallic films. *Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics.* 2017; 81: 1387–1390. <https://doi.org/10.3103/S1062873817120127>

### Информация об авторе / Information about the author

**Федотова Юлия Александровна** — доктор физ.–мат. наук, главный научный сотрудник, заместитель директора; Научно-исследовательский институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, ул. Бобруйская, д. 11, Минск, 220006, Беларусь; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4471-0552>, e-mail: Julia@hep.by

**Julia A. Fedotova** — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Chief Researcher, Deputy-Director; Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University, 11 Bobruiskaya Str., Minsk 220006, Belarus; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4471-0552>, e-mail: Julia@hep.by

Поступила в редакцию 03.09.2021; поступила после доработки 20.09.2021; принята к публикации 21.09.2021

Received 3 September 2021; Revised 20 September 2021; Accepted 21 September 2021

\* \* \*