

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА

УДК 669.854'892'74'787:669.017.3

МАГНИТООПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ
(CoFeV)_x(LiNbO₃)_{100-x} ДО ПОРОГА ПЕРКОЛЯЦИИ:
ОТ СУПЕРПАРАМАГНЕТИЗМА И СУПЕРФЕРРОМАГНЕТИЗМА
ДО ФЕРРОМАГНЕТИЗМА

© 2023 г. Е. А. Ганьшина^{а, *}, И. М. Припеченков^а, Н. Н. Перова^а, Е. С. Каназакова^а,
С. Н. Николаев^б, А. С. Ситников^{б, с}, А. Б. Грановский^{а, д}, В. В. Рыльков^{б, д}

^аФизический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^бНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

^сВоронежский государственный технический университет, Московский просп., 14, Воронеж, 394026 Россия

^дИнститут теоретической и прикладной электродинамики РАН, ул. Ижорская, 13, Москва, 125412 Россия

*e-mail: eagan@mail.ru

Поступила в редакцию 21.09.2022 г.

После доработки 02.12.2022 г.

Принята к публикации 05.12.2022 г.

Распылением составной мишени Co₄₀Fe₄₀B₂₀ и LiNbO₃ ионным пучком на подложки из кремния получены наноконпозиты (CoFeV)_x(LiNbO₃)_{100-x} с $x = 17-48$ ат. % и магнитооптическими методами исследован переход от суперпарамагнитного состояния к суперферромагнитному и ферромагнитному при повышении концентрации магнитной компоненты. Магнитооптические свойства исследованы в геометрии экваториального (поперечного) эффекта Керра (ТКЕ). Получены магнитооптические спектры в диапазоне 0.5–4.0 эВ в полях до 2.5 кЭ при 20–300 К, полевые и температурные зависимости ТКЕ при определенных длинах волн, визуализирована доменная структура при перемагничивании с помощью магнитооптического Керровского микроскопа. Показано, что при $x = 17$ ат. % образец суперпарамагнитный при температуре выше температуры блокировки ≈ 30 К, взаимодействие между гранулами существенно уже при 20 ат. %, переход к суперферромагнитному состоянию осуществляется при $\approx 32-36$ ат. %, а к ферромагнитному при ≈ 44 ат. % вблизи перехода металл–диэлектрик, то есть при концентрации, меньшей транспортного порога перколяции.

Ключевые слова: наноконпозиты, магнитооптика, суперпарамагнетизм, суперферромагнетизм

DOI: 10.31857/S0015323022601313, EDN: НКТУСР

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные наноконпозиты или наногранулированные магнитные пленки “ферромагнитный металл–диэлектрик”, представляют собой ансамбли однодоменных ферромагнитных частиц металла в матрице диэлектрика. В зависимости от содержания металла, и особенно вблизи порога перколяции, они проявляют интересные магнитные, магнитотранспортные, оптические, магнитооптические и высокочастотные свойства. Магнитные наноконпозиты широко используются в технике, как например, в магнитной записи информации или для высокочастотных отражающих покрытий. Они также перспективны для применений в системах записи и хранения ин-

формации, создания магнитных сенсоров, разработки материалов оптоэлектроники и др. [1]. Недавно показано, что магнитные наноконпозиты также проявляют эффекты обратимого резистивного переключения, что перспективно для создания мемристорных устройств, имитирующих сигналы в нейроморфных системах [2]. Мемристорный эффект наиболее ярко выражен в наноконпозитах (CoFeV)_x(LiNbO₃)_{100-x} при концентрации металла до порога перколяции. В силу высокой чувствительности магнитооптических методик, магнитные наноконпозиты можно рассматривать как оптимальную платформу для изучения разнообразных свойств неупорядоченных систем магнитооптическими методами.

При малой концентрации магнитных наночастиц, много меньшей порога перколяции $x_{\text{пер}}$, они слабо взаимодействуют между собой посредством диполь-дипольного или обменного взаимодействия, тогда наноккомпозит представляет собой ансамбль однодоменных частиц при температурах ниже температуры блокировки T_b и ансамбль суперпарамагнитных частиц при $T_b < T < T_C$, где T_C – температура Кюри отдельной частицы. При повышении x взаимодействие между магнитными частицами при $T < T_s$, где T_s определяется интенсивностью взаимодействия, приводит к суперферромагнитному состоянию [3], которое при более высоких температурах $T_s < T < T_C$ сменяется на суперпарамагнитное поведение. В идеальном случае суперферромагнетизм характерен для ансамбля, в котором магнитные моменты всех наночастиц преимущественно ориентированы в одном направлении. В неидеальном случае система состоит из суперферромагнитных областей и суперпарамагнитных частиц. Наконец, при дальнейшем повышении концентрации до $x_{\text{ферро}}$ происходит переход в ферромагнитное состояние. Ферромагнитный порог перколяции $x_{\text{ферро}}$ отнюдь не совпадает с транспортным порогом перколяции $x_{\text{пер}}$. При $x > x_{\text{пер}}$ композит является металлом, но переход в диэлектрическое состояние с прыжковым типом проводимости происходит при $x = x_{\text{MI}}$, а в диапазоне $x_{\text{MI}} < x < x_{\text{пер}}$ композит характеризуется туннельным типом проводимости [4]. Следует также отметить, что наличие магнитных ионов в межгранульных зазорах существенно влияет на значения критических параметров $x_{\text{ферро}}$, x_{MI} , $x_{\text{пер}}$, что усложняет возможные сценарии магнитного поведения [1].

В данной работе метод магнитооптической (МО) спектроскопии применен для анализа магнитных свойств наноккомпозитов $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ с содержанием металлической фазы меньшей транспортного порога перколяции. В работах [1, 2, 5–9] для оптимизации мемристорных свойств исследованы структурные, магнитные, транспортные свойства наноккомпозитов $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, изготовленных в разных технологических условиях и на разных подложках. Магнитооптические методики для исследования магнитных свойств этих наноккомпозитов, и в том числе для изучения перехода от суперпарамагнитного поведения к суперферромагнитному и ферромагнитному, ранее не использовали. Целью настоящей работы является изучение особенностей магнитных свойств наноккомпозитов методами магнитооптической спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы наногранулированных пленок $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ с $x = 17$ –48 ат. % были получены распылением составной мишени из $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ и LiNbO_3 ионным пучком на подложки из кремния. Толщина пленок составляла 0.16 мкм. Детали получения образцов и их структурная характеристика аналогичны описанным ранее [1, 2].

Электронно-микроскопические исследования с нанометровым разрешением, выполненные с помощью растрового электронного микроскопа (ТЕМ/STEM) TITAN 80–300 (FEI, США), показали, что наноккомпозитные пленки состоят из металлических гранул в аморфной нестехиометрической матрице LiNbO_3 . При этом гранулы имеют размер $d \sim 2$ –5 нм и форму, близкую к сферической с небольшой вытянутостью вдоль направления роста.

Измерения сопротивления показали, что для образца с $x = 48$ ат. % температурная зависимость проводимости описывается логарифмическим законом, характерным для сильной туннельной связи, а для образца с $x = 42$ ат. % законом, характерным для прыжковой проводимости. Это означает, что транспортный порог перколяции $x_{\text{пер}} \geq 48$ ат. %, все исследованные образцы по составу находятся ниже транспортного порога перколяции, а переход металл–диэлектрик осуществляется в окрестности $x = 42$ –44 ат. %.

Магнитные измерения выполнены с использованием СКВИД-магнитометра QuantumDesign MPMS-XL7. Измерения выполнены при температурах 1.9–350 К в полях, ориентированных в плоскости образцов. Были исследованы температурные зависимости магнитного момента структур $M(T)$ при нагревании в поле 100 Э, полученные при предварительном остывании в различных условиях: в отсутствие поля (ZFC), в поле 100 Э (FC1) и 10 кЭ (FC2).

На рис. 1 представлены температурные зависимости $M(T)$ для образцов с содержанием металла $x = 17$ ат. % и $x = 42$ ат. %. Видно, что в обоих образцах ниже ~ 30 –40 К намагниченность оказывается значительно выше в случае охлаждения в магнитном поле, то есть температура блокировки при $x = 17$ ат. % составляет ~ 30 –40 К.

Магнитооптические (МО) исследования проводили в геометрии экваториального эффекта Керра (Transverse Kerr effect (ТКЕ)) при $T = 20$ –300 К в спектральном диапазоне 0.5–3.8 эВ в магнитном поле до 2.5 кЭ. Использовали p -поляризованный свет при угле падения 69.5° . Для каждой концентрации измеряли спектральную зависимость в максимальном магнитном поле, темпера-

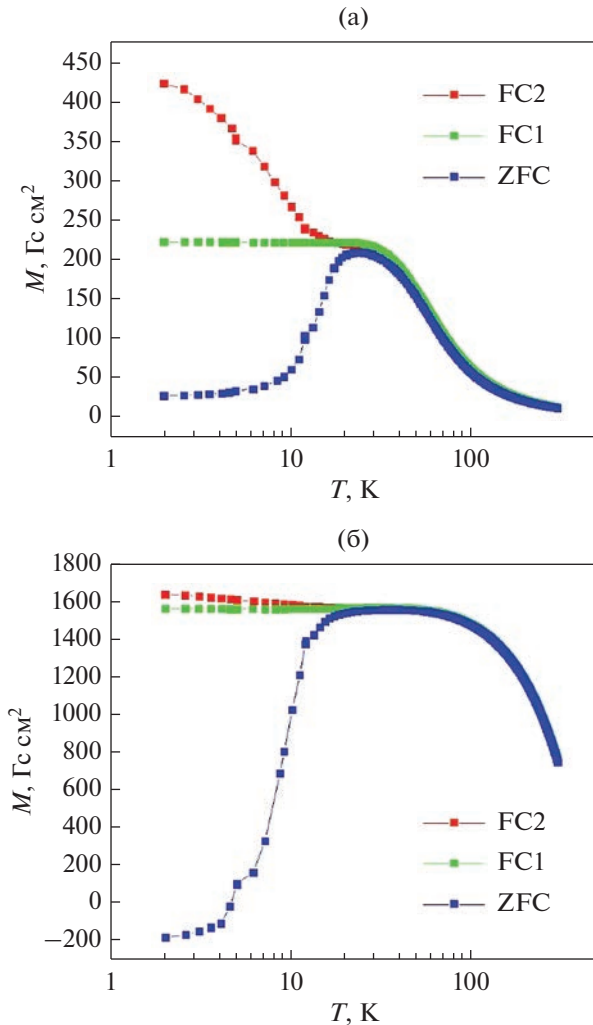


Рис. 1. Температурные зависимости магнитного момента структур с $x = 17$ ат. % (а) и $x = 42$ ат. % (б), измеренные при их нагреве в поле 100 Э после охлаждения в нулевом поле (ZFC), в поле 100 Э (FC1) и 10 кЭ (FC2).

турные и полевые зависимости МО-сигнала для ряда выбранных длин волн. Измерения выполнены динамическим методом, при котором параметр ТКЕ есть относительное изменение интенсивности отраженного света при намагничивании образца переменным магнитным полем частотой 40 Гц. Кроме этого, с помощью МО Керр микроскопа Eviscomagnetics GmbH, Германия [10] визуализировали доменную структуру образцов в процессе перемагничивания и определяли петли гистерезиса приповерхностной области. Измерения были выполнены при комнатной температуре в высоком разрешении (область пятна ~ 500 мкм). Обработка изображений проведена программой

KerrLab, предоставляемой изготовителями оборудования.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Полевая зависимость МО сигнала для образца с $x = 17$ ат. % стремится к насыщению в сильном поле при низких температурах и строго линейна при комнатной температуре (рис. 2).

Температурная зависимость выше 40 К описывается законом $1/T$. Это означает, что этот образец является суперпарамагнитным при $T < T_b \sim 30\text{--}40$ К. Это значение температуры блокировки хорошо согласуется с данными магнитных измерений (рис. 1). Здесь следует отметить, что МО-сигнал на отражении формируется на глубине $\lambda/4\pi k$, где λ — длина волны излучения, k — мнимая часть коэффициента преломления композита (коэффициент затухания) [11]. Эта глубина порядка 15–20 нм и заведомо меньше толщины пленки. Таким образом, МО определение T_b может отличаться от определения T_b магнитными методами, характеризующими усредненную по всей толщине величину. Согласно структурным данным [9], в пленках $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ на ситалловых подложках вблизи подложки образуется колончатая структура, которая при приближении к поверхности сменяется образующимися гранулами сферической формы. Практическое совпадение определенных значений T_b МО и магнитными методами говорит о том, что высота колончатой структуры в исследуемых образцах на подложках из кремния незначительна по сравнению с толщиной пленки и нет существенных изменений константы магнитной анизотропии по толщине пленки.

Полевые зависимости МО-сигнала при энергии фотона 1.97 эВ приведены на рис. 3. Выбор данной энергии фотона был сделан так, чтобы ярче показать выявленные особенности МО свойств в суперферромагнитном состоянии.

Уже при $x = 20$ ат. % сигнал ТКЕ становится нелинейным по полю (рис. 3а). Это однозначно свидетельствует о возникновении взаимодействия между гранулами. С увеличением x полевая зависимость ТКЕ становится все более нелинейной и похожей на аналогичную для ферромагнетика.

Для составов с $x = 48$ и 44 ат. % с помощью Керр-магнитометра визуализируется доменная структура, а по изменению контраста при перемагничивании детектируются петли гистерезиса (рис. 4). При $x = 36$ ат. % нам не удалось визуализировать доменную структуру. Таким образом, ферромагнитный порог перколяции приходится на окрестность ≈ 44 ат. %, он меньше транспорт-

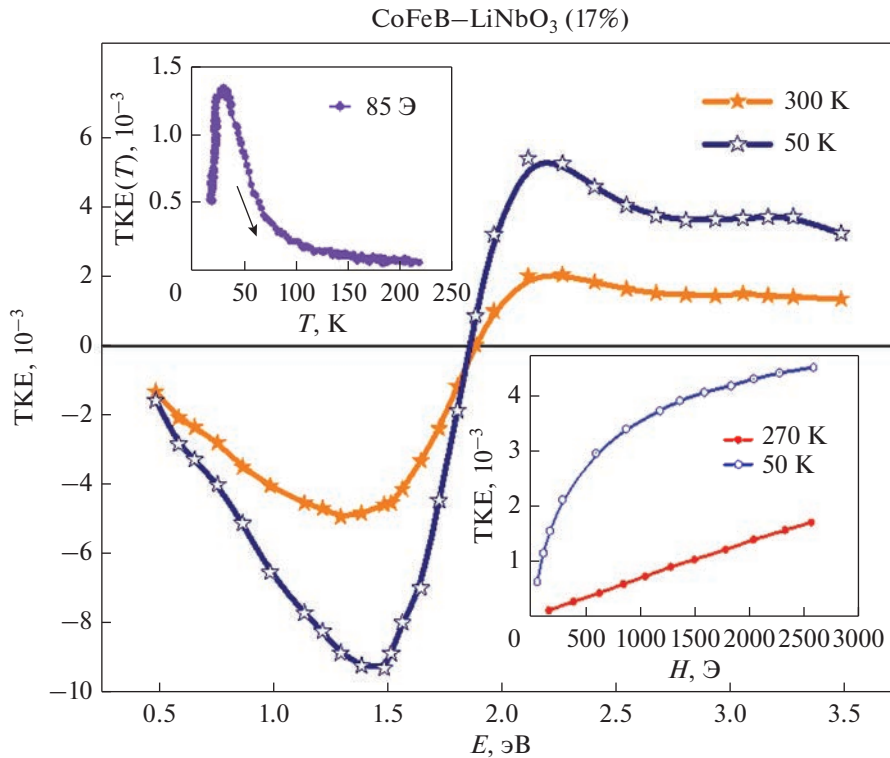


Рис. 2. Спектральные зависимости ТКЕ при двух температурах для нанокompозита при $x = 17$ ат. %. На вставках температурная и полевые зависимости ТКЕ.

ного порога перколяции и близок к переходу металл-диэлектрик. Т. е. дальний ферромагнитный порядок уже появляется, когда в образце еще не образован перколяционный кластер для проводимости и существуют туннельные зазоры между ферромагнитными частицами. Обменное взаимодействие между гранулами осуществляется через тонкие диэлектрические прослойки.

Следует отметить две особенности магнитного поведения образца с $x = 44$ ат. %: образец легко намагничивается и перемагничивается в слабых магнитных полях, демонстрируя магнитную мягкость, но температурная зависимость МО сигнала не характерна для намагниченности ферромагнетика с высокой температурой Кюри, соответствующей CoFeB (рис. 5). Возможны следующие причины такого поведения. Во-первых, состав гранул не тождественен составу мишени при ионно-лучевом распылении. Во-вторых, температура Кюри наночастиц может значительно отличаться от температуры Кюри объемного материала. В-третьих, температура Кюри для образца вблизи ферромагнитной перколяции определяется не обменным взаимодействием внутри гранул, а обменным взаимодействием между гранулами, которое меньше при туннельном режиме. Мы считаем, что именно последний механизм играет

главную роль, а первые два механизма не могут существенно изменить температуру Кюри.

Наличие доменной структуры и коэрцитивной силы характерно как в ферромагнитном, так и в суперферромагнитном состоянии [3], что препятствует нахождению строго определенного порога перехода между этими состояниями. Что касается образца с $x = 36$ ат. %, то можно констатировать, что он находится в промежуточном состоянии, когда существуют макрообласти с преимущественной ориентацией магнитных моментов наночастиц (суперферромагнитные области) и изолированные суперпарамагнитные частицы.

Это следует не только из вида петли гистерезиса (рис. 6а), но и из аномальной полевой зависимости МО-сигнала. При энергии кванта света 1.97 эВ сигнал сначала увеличивается в поле, а затем начинает уменьшаться в сильных полях, тогда как намагниченность растет. Для других длин волн (например, при 2.81 эВ) ТКЕ увеличивается с полем, как и намагниченность. (рис. 6).

Это означает, что существуют две фракции в образце с разными магнитными свойствами. Конкуренция вкладов в МО-сигнал, а именно, отклика от суперферромагнитных макрообластей и суперпарамагнитных частиц, приводит к появлению аномальной полевой зависимости ТКЕ в

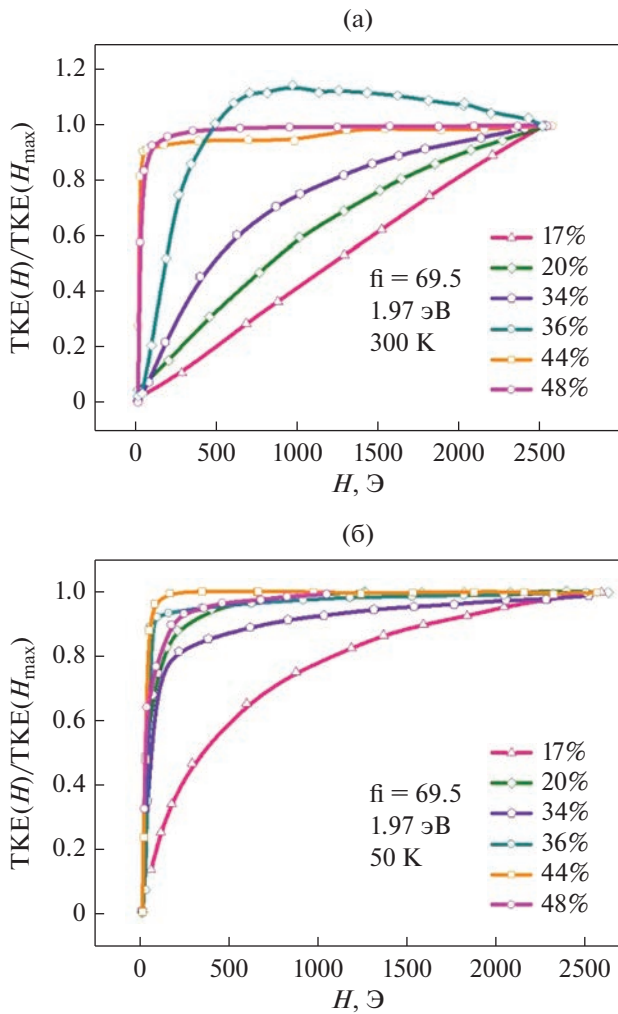


Рис. 3. Нормированные полевые зависимости $TKE(H)/TKE(H_{max})$ нанокompозитов $(CoFeB)_x(LiNbO_3)_{100-x}$ при комнатной (а) и низкой 50 К (б) температурах.

области спектра, где эти вклады имеют разные знаки [12]. Таким образом, МО-методы позволяют определить наличие суперферромагнитного состояния.

МО-спектры нанокompозитов представлены на рис. 7. Сильные изменения в положениях характерных пиков происходят именно при переходе от суперпарамагнитного поведения ($x = 17-20$ ат. %) к суперферромагнитному. Форма спектра существенно отличается от спектра пленок с тем же ферромагнитным материалом $(CoFeB)_x(Al_2O_3)_{100-x}$ [12], но другим диэлектриком. Вид спектра нанокompозитов зависит от многих факторов, таких как материал матрицы, размер и форма магнитных наночастиц, однако доминирующую роль играет материал ферромагнитных включений [13]. По-видимому, состав гранул зависит не только от

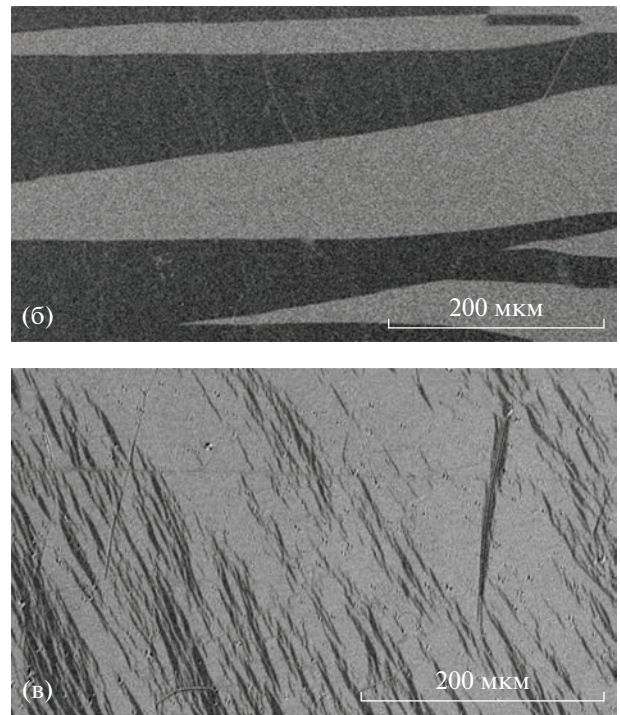
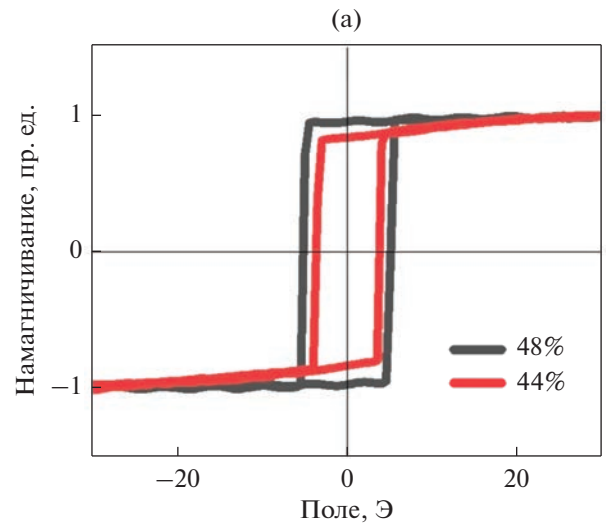


Рис. 4. Нормированные петли гистерезиса для нанокompозитов (а) и изображения доменной структуры 44 ат. % легкая ось (б) и трудная (в), полученные на МО-микроскопе.

состава мишени, но и от технологических условий получения пленок.

ВЫВОДЫ

Магнитооптическими методиками показано, что при $x = 17$ ат. % нанокompозиты $(CoFeB)_x(LiNbO_3)_{100-x}$ проявляют суперпарамагнитное поведение при температуре выше температуры блокировки 30 К.

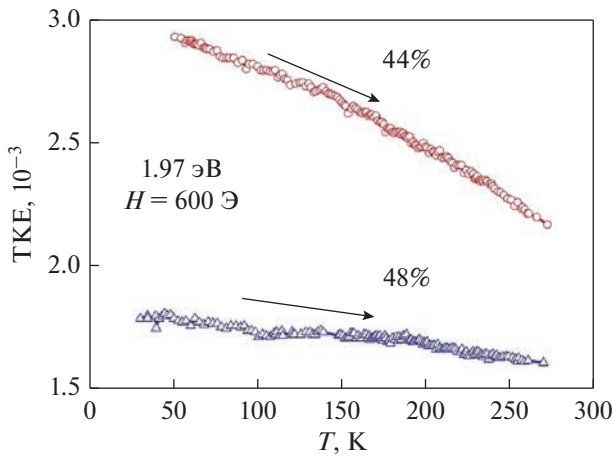


Рис. 5. Температурные зависимости ТКЕ(T) наноконкомпозитов $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$.

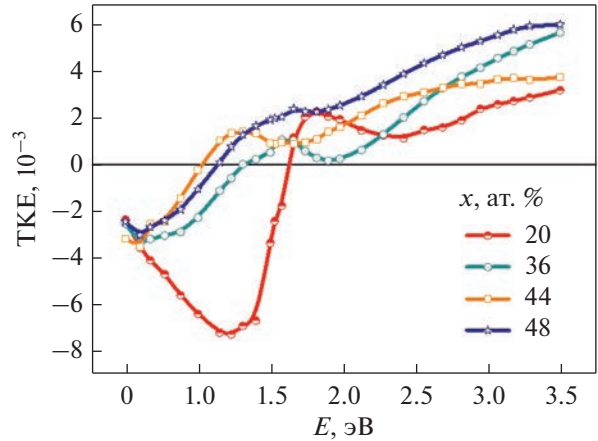


Рис. 7. Спектральные зависимости ТКЕ наноконкомпозитов $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ при комнатной температуре, угол падения света 69.5° .

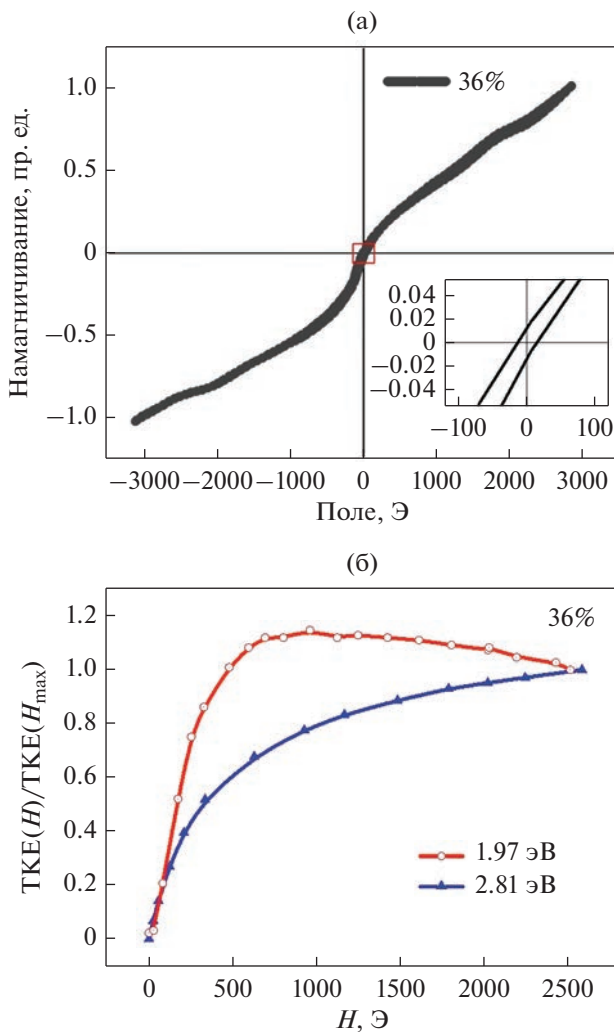


Рис. 6. Петля гистерезиса, полученная на МО микроскопе (а) и нормированные полевые зависимости $\text{TKE}(H)/\text{TKE}(H_{\text{max}})$ наноконкомпозитов с $x = 36$ ат. % (б).

При повышении концентрации металла обменное и диполь-дипольное взаимодействие между гранулами начинает играть все большую роль, что приводит к нелинейным полевым зависимостям ТКЕ при комнатной температуре без раскрытия петли гистерезиса при $x = 36$ ат. %. Аномальное поведение полевых зависимостей МО-сигнала при 36 ат. % доказывает образование суперферромагнитного состояния.

Дальний ферромагнитный порядок возникает в окрестности 44 ат. %, т.е. при концентрации, когда еще осуществляется туннельный режим проводимости, следовательно, ферромагнитный порог перколяции меньше транспортного.

Работа поддержана РФФ (грант № 22-29-00392) и выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рылков В.В., Емельянов А.В., Николаев С.Н., Никуриу К.Э., Ситников А.В., Фадеев Е.А., Демин В.А., Грановский А.Б. Транспортные свойства магнитных наногранулированных композитов с диспергированными ионами в изолирующей матрице // ЖЭТФ. 2020. Т. 158. № 1(7). С. 164–183.
2. Martyshov M. N., Emelyanov A.V., Demin V.A., Nikiryu K.E., Minnekhanov A.A., Nikolaev S.N., Taldenkov A.N., Ovcharov A.V., Presnyakov M.Yu., Sitenkov A.V., Vasiliev A.L., Forsh P.A., Granovsky A.B., Kashkarov P.K., Kovalchuk M.V., Rylkov V. V. Multifilamentary character of anticorrelated capacitive and resistive switching in memristive structures based on $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ nanocomposite // Phys. Rev. Appl. 2020. V. 14. № 3. Art. No. 034016.
3. Bedanta S., Kleemann W. Supermagnetism // J. Phys. D: Applied Physics. 2008. V. 42. № 1. Art. No. 013001.

4. *Beloborodov I. S., Lopatin A.V., Vinokur V.M., Efetov K.B.* Granular electronic systems // *Rev. Modern Physics*. 2007. V. 79. № 2. Art. No. 469.
5. *Рыльков В.В., Николаев С.Н., Демин В.А., Емельянов А.В., Ситников А.В., Никируй К.Э., Леванов В.А., Пресняков М.Ю., Талденков А.Н., Васильев А.Л., Черноглазов К.Ю., Веденеев А.С., Калинин Ю.Е., Грановский А.Б., Тугушев В.В., Бугаев А.С.* Транспортные, магнитные и мемристивные свойства наногранулированного композита $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ // *ЖЭТФ*. 2018. Т. 153. № 3. С. 424–441.
6. *Рыльков В.В., Дровосеков А.Б., Талденков А.Н., Николаев С.Н., Удалов О.Г., Емельянов А.В., Ситников А.В., Черноглазов К.Ю., Демин В.А., Новодворский О.А., Веденеев А.С., Бугаев А.С.* Необычное поведение коэрцитивной силы в нанокompозите $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ с высоким содержанием магнитных ионов в изолирующей матрице // *ЖЭТФ*. 2019. Т. 155. № 1. С. 127–137.
7. *Николаев С.Н., Емельянов А.В., Чумаков Р.Г., Рыльков В.В., Ситников А.В., Пресняков М.Ю., Кукучева Е.В., Демин В.А.* Свойства мемристивных структур на основе нанокompозита $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ синтезированных на SiO_2/Si -подложках // *ЖЭТФ*. 2020. Т. 90. № 2. С. 257–263.
8. *Никируй К.Э., Емельянов А.В., Мацукатова А.Н., Кукучева Е.В., Васильев А.Л., Ситников А.В., Демин В.А., Рыльков В.В.* Влияние эффекта перколяции на резистивные переключения структур на базе нанокompозита $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ // *ФТТ*. 2022. Т. 64. № 11. С. 1693–1694.
9. *Rylkov V. V., Sitnikov A.V., Nikolaev S.N., Demin V.A., Taldenkov A.N., Presnyakov M.Yu., Emelyanov A.V., Vasiliev A.L., Kalinin Yu.E., Bugaev A.S., Tugushev V.V., Granovsky A.B.* Properties of granular $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ and $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ nanocomposites: Manifestation of superferromagnetic ordering effects // *J. Magn. Magn. Mater.* 2018. V. 459. P. 197–201.
10. <http://evicomagnetics.com/productss/magneto-optical-kerr-microscope-magnetometer>.
11. *Traeger G., Wenzel L., Hubert A.* Computer experiments on the information depth and the figure of merit in magneto-optics // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1992. V. 131. № 1. P. 201–227.
12. *Gan'shina E. A., Granovsky A.B., Sitnikov A.V., Lahderanta E., Rylkov V.V.* Magneto-optical spectroscopy of $(\text{CoFeB})_x(\text{Al-O})_{100-x}$ nanocomposites: evidence of superferromagnetism // *IEEE Magnetics Letters*. 2020. V. 11. P. 1–4.
13. *Ганьшина Е.А., Вашук М.В., Виноградов А.Н., Грановский А.Б., Гуцин В.С., Щербак П.Н., Калинин Ю.П., Ситников А.В.* Эволюция оптических и магнитооптических свойств в нанокompозитах аморфный металл–диэлектрик // *ЖЭТФ*. 2004. Т. 125. № 5. С. 1172–1183.