

НЕОБЫЧНОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОЭРЦИТИВНОЙ СИЛЫ В НАНОКОМПОЗИТЕ $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МАГНИТНЫХ ИОНОВ В ИЗОЛИРУЮЩЕЙ МАТРИЦЕ

В. В. Рыльков^{a,е,г}, А. Б. Дровосек^{б**}, А. Н. Талденков^а, С. Н. Николаев^а,
О. Г. Удалов^с, А. В. Емельянов^а, А. В. Ситников^{а,д}, К. Ю. Черноглазов^а,
В. А. Демин^а, О. А. Новодворский^г, А. С. Веденеев^е, А. С. Бугаев^{е,г}*

^а Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», 123182, Москва, Россия

^б Институт физических проблем им. П. Л. Капицы Российской академии наук, 119334, Москва, Россия

^с Институт физики микроструктур Российской академии наук, 603950, Нижний Новгород, Россия

^д Воронежский государственный технический университет, 394026, Воронеж, Россия

^е Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской академии наук
141190, Фрязино, Московская обл., Россия

^г Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук
127412, Москва, Россия

^г Институт проблем лазерных и информационных технологий Российской академии наук — филиал ФНИЦ
«Кристаллография и фотоника» Российской академии наук
140700, Шатура, Московская обл., Россия

^г Московский физико-технический институт
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 10 июля 2018 г.,
после переработки 28 августа 2018 г.
Принята к публикации 28 августа 2018 г.

Методами магнитометрии и ферромагнитного резонанса изучены температурное поведение коэрцитивного поля $H_c(T)$ и особенности магнитной анизотропии в пленках нанокompозита $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ с содержанием ферромагнитного сплава $x = 33\text{--}48$ ат. % вблизи перехода металл–изолятор ($x_c \approx 42$ ат. %). Пленки представляли собой ансамбль сильно вытянутых (до 10–15 нм) в направлении роста нанокompозита гранул CoFe с поперечным размером 2–4 нм, находящихся в матрице LiNbO_y с высоким содержанием магнитных ионов Fe²⁺ и Co²⁺ (до $3 \cdot 10^{22}$ см⁻³). В образцах с $x < 42$ ат. % обнаружено немонотонное поведение $H_c(T)$ — резкий минимум при температуре $T_F \approx 50$ К, близкой к температуре блокировки ($T_b^* \approx 70$ К) магнитного момента гранул. Эффективное поле перпендикулярной ростовой анизотропии (0.4–0.8 кЭ) оказывается на порядок меньше, чем поле анизотропии формы отдельной гранулы (около 7 кЭ), и увеличивается с ростом x . Обнаруженные особенности объясняются тем, что в исследованных перколяционных нанокompозитах наряду с ферромагнитным межгранульным обменным взаимодействием в бесконечном кластере большую роль играют эффекты поверхностной анизотропии с участием магнитных ионов в тонком слое, примыкающем к кластеру и обуславливающим флуктуации поверхностного взаимодействия, усиливая размагничивание нанокompозита при $T \approx T_F \sim T_b^*$.

DOI: 10.1134/S0044451019010115

1. ВВЕДЕНИЕ

* E-mail: vvrylkov@mail.ru

** E-mail: drovosekov@kapitza.ras.ru

Металл-диэлектрические нанокompозитные системы с высоким содержанием магнитных атомов

в изолирующей матрице представляют собой класс пока еще слабо изученных гранулированных систем, для которых ниже порога перколяции x_p ожидается усиленное проявление межгранульного обменного взаимодействия ферромагнитного (ФМ) типа, сдвигающее переход к суперпарамагнитному (СПМ) поведению гранулированной системы в область более низкого содержания металла $x < x_p$ [1, 2]. Предполагается, что межгранульный магнитный обмен совместно с диполь-дипольным взаимодействием могут формировать так называемый суперферромагнитный (СФМ) порядок в ансамбле магнитных моментов отдельных гранул, который выше некоторой температуры $T = T_{SFM}$ разрушается, сопровождаясь переходом системы в СПМ-состояние.

В настоящее время имеется довольно много экспериментальных исследований (см. работы [2–4] и ссылки в них), свидетельствующих о проявлении СФМ-порядка в гранулированных системах. Хотя теоретическое описание СФМ-порядка, учитывающее помимо диполь-дипольного другие возможные каналы межгранульного взаимодействия, связанного, например, с конкуренцией прыжкового и кулоновского механизмов обмена [4] или с проявлением механизма туннельного суперобмена через диспергированные в изолирующей матрице атомарные кластеры [2, 5], в настоящее время отсутствует. Заметим также, что эффекты резонансного туннелирования через примесные состояния приводят, как правило, к антиферромагнитному (АФМ) знаку межгранульного обмена [6, 7]. Наше недавнее обнаружение туннельного аномального эффекта Холла в гранулированных пленках $(\text{CoFeB})_x(\text{AlO}_y)_{100-x}$ с большим содержанием ионов Co^{2+} и Fe^{2+} (порядка 10^{22} см^{-3}) [8, 9] указывает на существенное влияние этих примесей, выступающих в качестве центров спин-орбитального рассеяния для туннелирующих электронов [10].

В экспериментальных работах доказательством существования СФМ-упорядочения является наблюдение в гранулированной пленке с активационным характером проводимости (ниже перехода металл–изолятор) доменов с характерным размером, существенно превышающим размер гранул, формирование которых обычно изучают методами магнитооптического эффекта Керра, рентгеновского магнитного циркулярного дихроизма или магнитно-силовой микроскопии [1–3]. Интересная ситуация возникает в гранулированных системах с одинаково ориентированной одноосной магнитной анизотропией гранул (ансамбль стонер-вольфартовских гранул), коэрцитивное поле которых в отсут-

ствии межгранульного взаимодействия описывается известным соотношением Нееля – Броуна [11]:

$$H_c(T) = H_c(0) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_b}} \right), \quad (1)$$

где T_b — температура блокировки,

$$T_b = K_a V / 25 k_B, \quad (2)$$

K_a — константа анизотропии, V — объем гранулы, k_B — постоянная Больцмана, а $H_c(0)$ — коэрцитивное поле при $T \rightarrow 0 \text{ К}$, которое для ансамбля изолированных гранул равняется полю их анизотропии: $H_c(0) = H_a = 2K_a/M_s$ (M_s — намагниченность насыщения гранулы).

В работе [12] соотношение (1) обобщено на случай гранулированной системы с межгранульным обменным взаимодействием ФМ-типа. В этом случае на зависимости $H_c(\sqrt{T})$ при некотором значении $T_b^* \leq T_b$ наблюдается излом, после которого H_c следует с ростом T по тому же закону (1), $H_c(T) \propto \propto -\sqrt{T}$, но с меньшим наклоном вплоть до пересечения с осью абсцисс ($H_c = 0$) при $T \approx T_{SFM}$. В области $T < T_b^*$ коэрцитивность обусловлена как явлением блокирования, так и обменным взаимодействием, тогда как при $T_b^* < T < T_{SFM}$ только обменное взаимодействие приводит к конечной величине H_c .

Заметим, что значение T_b^* сдвигается в область более низких температур относительно T_b также вследствие диполь-дипольного взаимодействия (эффектов размагничивания) [13]; в зависимости от величины взаимодействия сдвиг может достигать 40 %.

В работах [3, 12] было показано, что изложенные выше особенности в поведении коэрцитивного поля хорошо наблюдаются экспериментально в случае пленочных нанокомпозитов (НК) с различным направлением локальной анизотропии гранул как поперек [3], так и вдоль пленки НК [12].

Нами недавно были изучены НК $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ с гранулами металла, сильно вытянутыми вдоль оси роста НК до 10–15 нм, имеющими латеральный размер 2–4 нм [9]. При этом сравнительные исследования намагничивания НК-слоев вдоль и перпендикулярно их плоскости не выявили заметной перпендикулярной магнитной анизотропии [14], что было связано нами с проявлением сильного межгранульного обменного взаимодействия ФМ-типа. Данная работа является продолжением работ [9, 14] и нацелена на изучение особенностей магнитной анизотропии и проявлений СФМ-порядка в НК $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$

путем изучения температурного поведения коэрцитивного поля и ферромагнитного резонанса (ФМР) в различной геометрии поля относительно пленки НК.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленочные НК $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{V}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ получены методом ионно-лучевого распыления составной мишени [15], представляющей собой пластину литого сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{V}_{20}$ размером $280 \times 80 \text{ мм}^2$, на которую крепились 14 прямоугольных навесок оксида LiNbO_3 . Осаждение НК осуществлялось одновременно на пять ситалловых подложек размером $60 \times 48 \text{ мм}^2$, которые располагались на держателе соосно относительно мишени на расстоянии 200 мм от нее в виде полоски длиной 240 мм. Неравномерное расположение на поверхности пластины $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{V}_{20}$ навесок из LiNbO_3 позволило в едином цикле формировать НК с различным соотношением металлической фазы по длине держателя в диапазоне $x = 6\text{--}48 \text{ ат. \%}$ [9, 14]. Детальные структурные исследования, выполненные с использованием методов высокоразрешающей электронной микроскопии, показали [9, 14], что НК представляет собой ансамбль нанокристаллитов сплава CoFe с ОЦК-структурой, находящихся в изолирующей матрице состава V-Li-Nb-O с меньшим средним атомным номером. Другими словами, значительная часть бора при росте НК оказывается в оксидной матрице, а его содержание в гранулах заметно меньше величины 20 ат. %, при которой существенна аморфизация сплава CoFeV . Поскольку существующими методами энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ) невозможно выявить какая часть бора при росте НК оказывается в металлических гранулах, а какая часть — в оксидной матрице [8], полученный НК невозможно записать в виде точной формулы, отражающей его состав. Для краткости в дальнейшем мы будем пользоваться приблизительной формулой НК $(\text{CoFeV})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ [9, 14]. Отметим, однако, что при нахождении x по данным ЭРМ мы пользовались для определенности формулой НК, отражающей состав мишени, т. е. $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{V}_{20})_x(\text{LiNbO}_3)_{1-x}$.

Другой структурной особенностью синтезированного НК $(\text{CoFeV})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ является явно выраженная ростовая анизотропия [9, 14]. Полученный НК состоит из удлинённых (до $c \approx 10\text{--}15 \text{ нм}$) в направлении роста НК кристаллических гранул

CoFe с латеральными размерами $a = 2\text{--}4 \text{ нм}$ в плоскости. При этом значительная часть атомов металла находится в матрице в виде магнитных ионов Fe^{2+} и Co^{2+} (до $3 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$) [9, 14].

Свойства НК изучались с помощью универсальных образцов, выполненных с использованием фотолитографии в форме двойного холловского креста с шириной проводящего канала $w = 1.2 \text{ мм}$, расстоянием между потенциальными зондами на боковых гранях $l = 1.4 \text{ мм}$ и толщиной пленок НК $d \approx 0.76 \text{ мкм}$. Образцы различались компактностью, и их можно было использовать для исследований проводимости, эффекта Холла, намагничённости и ФМР на имеющихся в распоряжении установках.

Исследования транспортных свойств проводились с помощью автоматизированной установки, снабженной вакуумированной вставкой со сверхпроводящим соленоидом, погружаемой в транспортный гелиевый сосуд Дьюара, в диапазоне температур 10–300 К в магнитном поле величиной до 1.5 Тл.

Магнитные свойства НК были изучены с помощью СКВИД-магнитометра Quantum Design MPMS-XL7. Измерения выполнены при температурах 1.9–350 К в полях до 70 кЭ, ориентированных как в плоскости, так и перпендикулярно плоскости образцов. Процедура измерений магнитного момента для определения коэрцитивного поля H_c была следующей: устанавливалось поле величиной 10 кЭ, чтобы достичь режима насыщения намагничённости. Затем поле уменьшалось до 200 Э и измерялась полевая зависимость магнитного момента от 200 до -200 Э с шагом 20 Э. После этого устанавливалось поле величиной -10 кЭ , затем -200 Э и далее снимались полевые зависимости магнитного момента от -200 до 200 Э, как описано выше. Время на задание поля в одной точке, задержку и измерение момента составляло 50 с. Общее время измерений от -200 до 200 Э равнялось около 17 мин. Точность измерений H_c была не хуже $\pm 5 \text{ Э}$ в области температур доминирования ФМ-компоненты в намагничённости ($T \geq 25 \text{ К}$; см. ниже).

Ферромагнитный резонанс (ФМР) образцов НК исследовался в широком диапазоне частот 7–37 ГГц и температур 4–300 К при различных ориентациях магнитного поля (до 10 кЭ) относительно плоскости пленок. Для регистрации сигнала ФМР на постоянной частоте измерялась зависимость СВЧ-мощности, прошедшей через полый резонатор с исследуемым образцом, от величины приложенного магнитного поля [16].

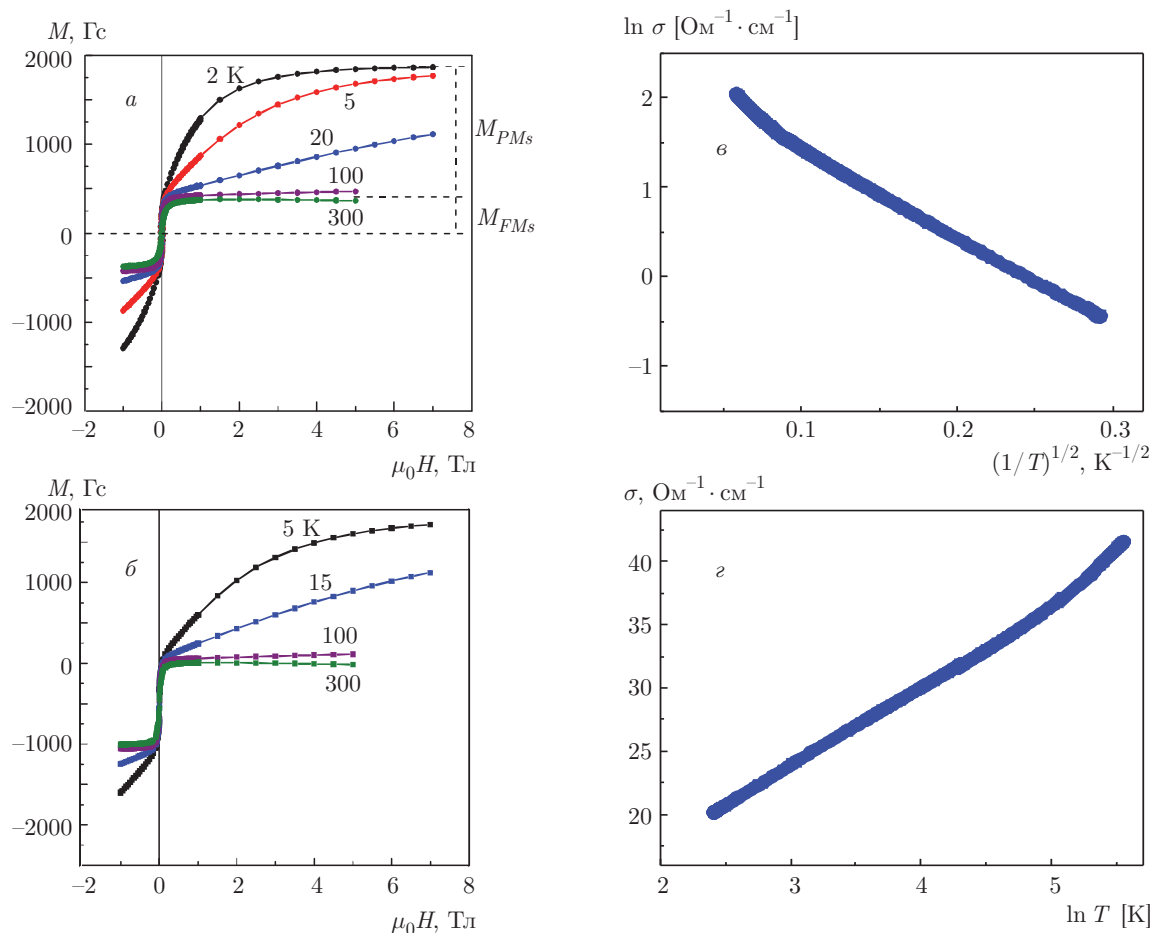


Рис. 1. (В цвете онлайн) *а,б*) Зависимости намагниченности M от магнитного поля H для пленок нанокompозита $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ с $x = 33$ ат. % (*а*) и $x = 48$ ат. % (*б*) при различных температурах в диапазоне $T = 2\text{--}300$ К (цифры около кривых). Магнитное поле при измерениях приложено вдоль пленки. *в,г*) Температурные зависимости проводимости σ НК в координатах $\ln \sigma - (1/T)^{1/2}$ (*в*) и $\sigma - \ln T$ (*г*)

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на специфические структурные особенности НК $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$, описанные выше, их температурные зависимости проводимости подчиняются общим закономерностям для гранулированных систем [17]. Данный факт иллюстрирует рис. 1*в,г*. На рис. 1*в,г* приведены температурные зависимости проводимости $\sigma(T)$ для образцов с $x \approx 33, 48$ ат. %. Видно, что ниже перехода металл-изолятор, наблюдаемого в данных НК при $x = x_c \approx 42$ ат. % [14], проводимость σ следует известному закону «1/2», $\ln \sigma \propto -(T_0/T)^{1/2}$ (см. рис. 1*в*), а на «металлической» стороне перехода при $x \geq x_c$ этот закон сменяется логарифмическим поведением проводимости, $\sigma(T) \propto \ln T$, предсказанным в работе [18]. В этих условиях в полевой зависи-

мости намагниченности $M(T)$ для обоих образцов при $T < 20$ К, в отличие от обычных НК, начинает достаточно сильно проявляться парамагнитный (ПМ) вклад, который при $T = 2\text{--}5$ К в условиях насыщения намагниченности существенно превышает ФМ-компоненту M_{FMs} : $M_{PMs}/M_{FMs} \approx 3.5, 3.2$ соответственно при $x \approx 33, 48$ ат. %, (рис. 1). Анализ температурного поведения ПМ-компоненты $M_{PM}(T)$ с использованием функции Бриллюэна показал, что в качестве ПМ-центров выступают магнитные ионы Fe^{2+} и Co^{2+} со средним магнитным моментом на ион $m = 5.1\mu_B$ и концентрацией, достигающей $N_i \approx (2.4\text{--}3) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ при $x = 33\text{--}47$ ат. % [14].

На рис. 2 представлены температурные зависимости магнитного момента m , полученные в слабом поле для образцов с различным содержанием метал-

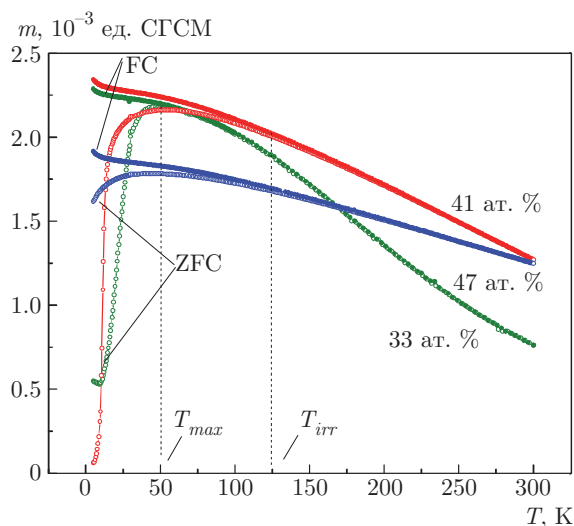


Рис. 2. (В цвете онлайн) Зависимости магнитного момента m от температуры для образцов $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ с $x = 33, 41, 47$ ат.%, измеренные при их нагреве в слабом поле 100 Э после охлаждения в нулевом поле (кривые ZFC) и после охлаждения в поле 100 Э (кривые FC)

ла (так называемые ZFC- и FC-кривые), которые демонстрируют эффекты блокировки магнитного момента гранул. Кривые ZFC (zero-field cooling) получены путем охлаждения образцов от 300 до 5 К в нулевом поле и последующего измерения их намагниченности в слабом поле 100 Э при нагреве до 300 К. После нагрева образцы снова охлаждались в поле 100 Э и повторно измерялась их намагниченность — кривые FC (field cooling). На рис. 2 видно, что для образцов с $x \approx 41$ ат.% и $x = 47$ ат.% при температуре ниже некоторой $T_{irr} \approx 125$ К (температура «необратимости») температурные зависимости намагниченности $M_{ZFC}(T)$ и $M_{FC}(T)$, измеренные в ZFC- и FC-режимах, расходятся, что связано с эффектами блокировки («замораживания») магнитного момента гранул. В этих условиях на зависимостях $M_{ZFC}(T)$ проявляется пологий максимум при $T_{max} \approx 50$ К. В случае образца с небольшим содержанием $x \approx 33$ ат.% значения T_{irr} и T_{max} практически совпадают. Сильные различия T_{irr} и T_{max} могут быть связаны с разбросом энергий блокировки гранул из-за разных их размеров, с флуктуациями межгранульного обмена и диполь-дипольного взаимодействия, а также с эффектами поверхностной анизотропии [2, 13, 19, 20]. В этих условиях эффективная температура блокирования T_b^* находится между T_{max} и T_{irr} . Оценим T_b^* с использованием соотношения (2), аппроксимируя гранулы вытянутыми эллипсоидами вращения с осями $c = 10$ нм и $a = 3$ нм

и объемом $V = (\pi/6)a^2c \approx 4.7 \cdot 10^{-20}$ см³. Для простоты пренебрежем вкладом кристаллической и поверхностной магнитных анизотропий. Константа анизотропии формы для вытянутого эллипсоида равна

$$K_a = (1/2)M_s^2(N_a - N_c), \quad (3)$$

где N_a, N_c — коэффициенты размагничивания. При $m = c/a \gg 1$, согласно работе [21], имеем

$$N_a - N_c \approx 2\pi \left[1 - \frac{3(\ln 2m - 1)}{m^2} \right] \approx 1.5\pi.$$

Для оценки K_a положим $M_s \approx 1.5 \cdot 10^3$ Гс как среднее значение M_s для сплавов $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ и $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ [22, 23]. Подставляя величины M_s и $N_a - N_c \approx 1.5\pi$ в выражение (3) и используя формулу (2), получим

$$T_b = K_a V / 25k_B \approx 70 \text{ К},$$

что согласуется с экспериментом (см. рис. 2).

На рис. 3 показаны температурные зависимости коэрцитивного поля $H_c(T)$ для образцов с содержанием металла ниже ПМИ ($x \approx 32.5$ ат.%) и на его металлической стороне ($x \approx 44$ ат.%) [14], измеренные в полях, параллельном и перпендикулярном пленке НК. В образце $(\text{CoFeB})_{33}(\text{LiNbO}_y)_{67}$ поведение $H_c(T)$ существенно отличается от предсказанного в работе [12]. Вместо монотонного роста H_c с понижением температуры наблюдается его резкое уменьшение в области $T \approx T_{max} \approx 50$ К до $H_c = 11\text{--}15$ Э и затем увеличение более чем на порядок при $T = 5$ К (рис. 3а). Еще одна особенность заключается в том, что, несмотря на заметную вытянутость гранул, значения H_c для поля вдоль и перпендикулярно плоскости НК в этом случае практически совпадают в диапазоне $T \approx 10\text{--}300$ К. При $T \leq 5$ К наблюдается тенденция к насыщению поля H_c , которое при 2 К достигает около 300 Э.

В образце $(\text{CoFeB})_{44}(\text{LiNbO}_y)_{56}$ коэрцитивное поле в обеих геометриях измерений растет с уменьшением температуры, демонстрируя в продольном поле насыщение при $T \lesssim 30$ К (рис. 3б). При этом в диапазоне $T \approx 10\text{--}200$ К величина H_c в поперечной геометрии измерений заметно превышает свое значение, полученное в продольном поле. Отметим, что ниже 10 К в поперечной геометрии наблюдается некоторое уменьшение H_c с уменьшением температуры, которое, как показывает наш анализ, отражает влияние ПМ-компоненты на определяемую величину H_c (после вычитания ПМ-компоненты из общей намагниченности значение H_c , наоборот, незначительно увеличивается с

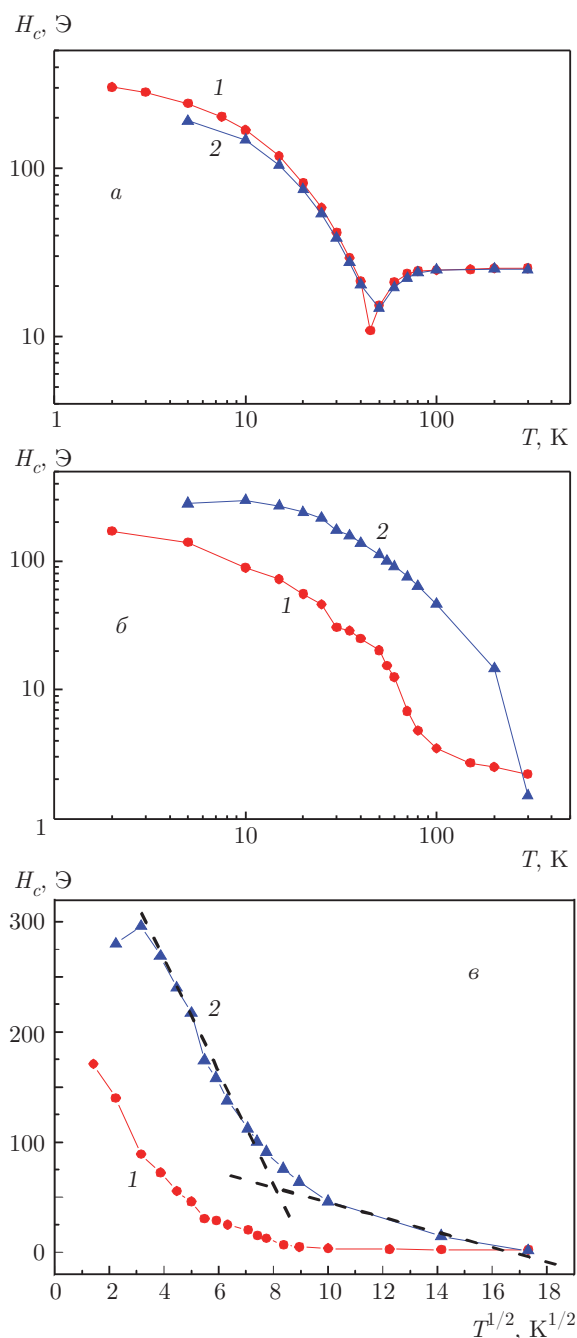


Рис. 3. (В цвете онлайн) Температурные зависимости коэрцитивного поля $H_c(T)$ для образцов $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ с содержанием металла ниже перехода металл-изолятор (*а*, $x \approx 33$ ат. %) и на его металлической стороне (*б*, $x \approx 44$ ат. %), измеренные в полях, параллельном (кривые 1) и перпендикулярном (кривые 2) пленке НК. *в*) Зависимости $H_c(T)$ для образца с $x \approx 44$ ат. % в координатах $H_c-T^{1/2}$

уменьшением T). Интересно также отметить, что для образца с $x \approx 44$ ат. % в области $T \approx 10-300$ К зависимость $H_c(T^{1/2})$ удается описать, согласно работе [12], двумя линейными функциями (рис. 3*в*). Точка пересечения этих функций дает температуру блокировки $T_b \approx 65$ К, совпадающую с полученной ранее оценкой этой величины ($T_b \approx 70$ К), а также измеренной в ZFC-экспериментах (см. рис. 2).

Согласно данным работ [12, 24], в случае НК $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ с ростовой перпендикулярной анизотропией последняя ослабляется при приближении к порогу перколяции из-за образования крупных кластеров из слипшихся гранул с размерами, заметно превышающими характерный размер отдельной гранулы. В нашем случае, судя по разнице в коэрцитивных полях, измеренных при намагничивании НК в направлениях, перпендикулярном и параллельном плоскости пленки, ростовая анизотропия сильнее проявляется при содержании металла $x \approx 44$ ат. %, чем при $x \approx 32.5$ ат. %. Данный факт коррелирует с результатами исследования особенностей магнитной анизотропии, полученными из измерений ФМР.

Как известно, частоты ФМР для тонкой однородной ФМ-пленки в случаях касательной и нормальной ориентаций внешнего магнитного поля описываются соответствующими формулами Киттеля:

$$\begin{aligned} \omega_{\parallel} &= \gamma[H(H + 4\pi M_{eff})]^{1/2}, \\ \omega_{\perp} &= \gamma(H - 4\pi M_{eff}). \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь γ — гиромагнитное отношение, $4\pi M_{eff}$ — эффективное поле, учитывающее для гранулярной пленки поля размагничивания как всего образца, так и отдельных гранул [25, 26], а также возможные анизотропные магнитные эффекты кристаллической природы [16]. Более того, наличие случайного распределения анизотропии индивидуальных гранул может приводить к искажению (асимметрии) линии ФМР и, строго говоря, к неприменимости простых формул (4) [27]. Тем не менее в случае относительной слабости этого эффекта положение максимума поглощения можно по-прежнему приближенно описывать формулами (4) с учетом дополнительного сдвига линии по магнитному полю, $H \rightarrow H + \delta H$, где δH характеризует величину разброса локальной анизотропии гранул [27]:

$$\begin{aligned} \omega_{\parallel} &= \gamma[(H + \delta H)(H + \delta H + 4\pi M_{eff})]^{1/2}, \\ \omega_{\perp} &= \gamma(H + \delta H - 4\pi M_{eff}). \end{aligned} \quad (5)$$

Анализ ФМР для двух ориентаций магнитного поля с помощью формул (5) позволяет определить

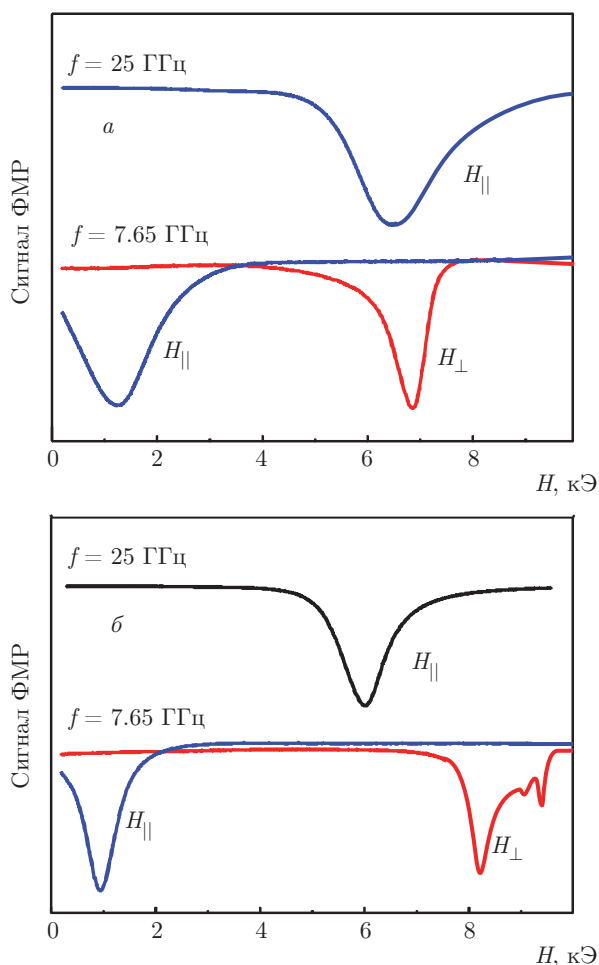


Рис. 4. (В цвете онлайн) Спектры ФМР-резонанса для пленок НК $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ с содержанием металла ниже (а, $x \approx 33.5$ ат. %) и выше (б, $x \approx 48$ ат. %) перехода металл-изолятор, измеренные на частотах 7.65 и 25 ГГц при ориентации магнитного поля вдоль и перпендикулярно плоскости пленки. Температура измерений $T = 300$ К

как величину $4\pi M_{eff}$, так и δH . В данной работе мы использовали такой подход для определения величины $4\pi M_{eff}$ для пленок. При этом полученные значения δH составляют не более 10% от величины $4\pi M_{eff}$ и здесь не анализируются. Заметим, что при наличии средней анизотропии гранул величина $4\pi M_{eff}$, определенная из данных ФМР, отличается от величины $4\pi M_s$, полученной из статических измерений (M_s — намагниченность насыщения ФМ-компоненты). Разность этих величин определяет эффективное поле наведенной перпендикулярной анизотропии пленки [28]:

$$H_a = 4\pi M_s - 4\pi M_{eff}. \quad (6)$$

На рис. 4 показаны спектры ФМР для пленок с концентрациями металлической фазы $x \approx 33.5$,

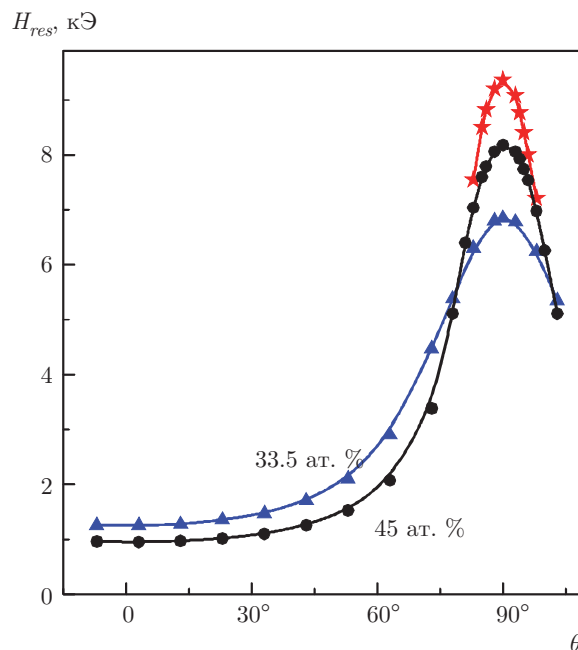


Рис. 5. (В цвете онлайн) Угловые зависимости положения линии ФМР — резонансного поля $H_{res}(\theta)$, для двух пленок НК с концентрациями $x \approx 33.5, 48$ ат. %, измеренного на частоте 7.65 ГГц при комнатной температуре. Звездочками показана зависимость $H_{res}(\theta)$ для узкого пика ФМР, наблюдаемого в образце с $x \approx 48$ ат. % (см. рис. 4)

48 ат. % (т. е. ниже и выше перехода металл-изолятор), а на рис. 5 — результирующие угловые зависимости резонансного поля H_{res} (положения линии ФМР) от угла θ между направлением поля и плоскостью пленки, полученные при комнатной температуре. Для обоих образцов угловые зависимости линии ФМР демонстрируют поведение, типичное для ФМ-пленки с анизотропией типа легкая плоскость (см., например, работу [29]).

Для образца с $x \approx 33.5$ ат. % линия поглощения сильно уширена в сравнении с линией для образца $(\text{CoFeB})_{48}(\text{LiNbO}_y)_{52}$, что можно объяснить более высокой степенью магнитной неоднородности пленки, например, из-за больших флуктуаций межгранульного обмена и большего разброса вследствие этого локальной анизотропии гранул. Расчетная величина эффективного поля размагничивания, $4\pi M_{eff} \approx 4.9$ кЭ, в этом случае оказывается несколько меньше значения $4\pi M_s \approx 5.3$ кЭ, полученного из измерений статической намагниченности (рис. 6а), что естественно связать с наличием дополнительной константы анизотропии K типа легкая ось, связанной с вытянутой формой гранул в направлении, перпендикулярном пленке. Со-

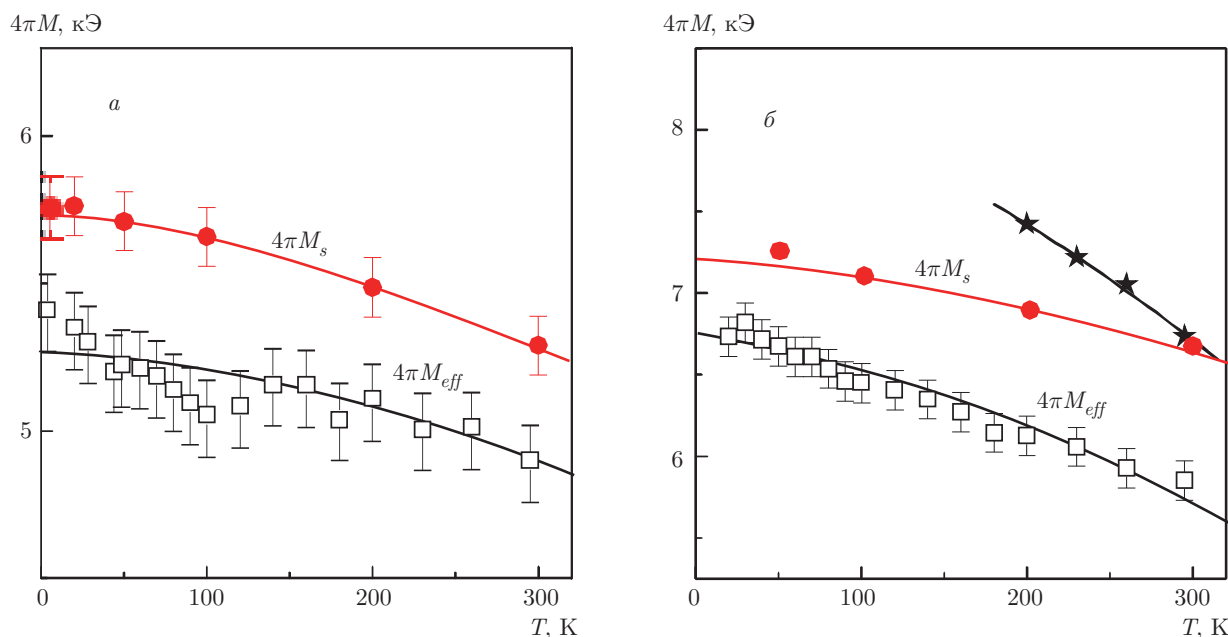


Рис. 6. (В цвете онлайн) Температурные зависимости поля размагничивания $4\pi M(T)$ для пленок НК $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ с содержанием металла $x \approx 33.5$ ат. % (а) и $x = 48$ ат. % (б), найденные из измерений статической намагниченности и ФМР. Сплошными линиями показаны расчетные зависимости $4\pi M(T)$, полученные подгонкой с использованием закона Блоха $\Delta M/M \propto -T^{3/2}$. Звездочками представлена зависимость $4\pi M(T)$, соответствующая слабому узкому пику ФМР, наблюдаемому в образце с $x = 48$ ат. % (б)

ответствующее поле анизотропии для этого образца составляет, согласно выражению (4), $H_a \approx 0.4$ кЭ при $T = 300$ К и почти не зависит от температуры (рис. 6а).

Ситуация заметно изменяется для образца $(\text{CoFeB})_{48}(\text{LiNbO}_y)_{52}$, в котором линия поглощения в касательном поле существенно сужается по сравнению с образцом с $x \approx 33.5$ ат. %. Этот эффект, очевидно, связан с усилением туннельной связи между гранулами на металлической стороне перехода металл–изолятор, сопровождаемым проявлением логарифмического поведения проводимости: $\sigma(T) \propto \ln T$ [18] (см. рис. 1з). Другая особенность связана с тем, что при приложении поля вдоль нормали к плоскости НК линия ФМР в этом случае расщепляется на несколько составляющих (см. рис. 4 и 5). Наиболее интенсивный, основной, пик соответствует значению $4\pi M_{eff} \approx 5.9$ кЭ при 300 К. Более слабый узкий пик справа от основного соответствует $4\pi M_{eff} \approx 6.7$ кЭ. Заметим, что значение $4\pi M_s$, полученное из статических измерений, составляет примерно 6.7 кЭ.

Таким образом, для образца с концентрацией металлической фазы выше, чем при переходе металл–изолятор ($x \approx 48$ ат. %), сохраняется существен-

ный вклад легкоосной анизотропии ФМ-гранул в эффективное поле $4\pi M_{eff}$. При этом узкий дополнительный пик поглощения с $4\pi M_{eff} \approx 4\pi M_s$, наблюдаемый в перпендикулярном поле, по-видимому, связан с формированием в пленке мезоскопических ФМ-кластеров с небольшой константой анизотропии K типа легкая плоскость, увеличивающейся с понижением температуры (при 300 К величина $K \approx 0$). Обратная ситуация наблюдается в отношении перпендикулярной ростовой анизотропии, вклад которой с понижением температуры уменьшается: $H_a \approx 0.8$ кЭ и $H_a \approx 0.65$ кЭ соответственно при $T = 300$ К и $T = 100$ К.

Заметим, что локальное поле анизотропии отдельных гранул в нашем случае существенно выше, чем эффективное поле H_a , найденное из измерений ФМР, а также из измерений коэрцитивного поля в пределе низких температур в предположении, что гранулы являются изолированными: $H_a = H_c(0) \approx 0.3$ кЭ (см. рис. 3). Так, для гранул, описанных выше ($c = 10$ нм, $a = 3$ нм, $M_s \approx 1.5 \cdot 10^3$ Гс), получим $H_a = 2K_a/M_s \approx 7$ кЭ. Заманчиво столь большое отличие локального поля H_a от эффективного связать с проявлением межгранульного обмена ФМ-типа, подавляющего маг-

нитную анизотропию отдельных гранул, обуславливая, тем самым, магнитную гомогенизацию гранулированной НК-системы [1–4]. Однако обнаруженная нами немонотонная температурная зависимость коэрцитивного поля $H_c(T)$ (см. рис. 3), отличная от наблюдаемой ранее в НК с СФМ-упорядочением [3, 12], вынуждает ввести в рассмотрение дополнительные возможные взаимодействия. В частности, поверхностное анизотропное взаимодействие, которое в случае тонких пленок сплава CoFe довольно велико и стремится выстроить магнитные моменты атомов перпендикулярно поверхности пленки [28]. Интересно также, что в случае аморфных магнитных наночастиц (размером около 3 нм) Fe–Ni–B и Co–Ni–B [19, 20], диспергированных в полимерной матрице, наблюдалась аномалия в поведении $H_c(T)$, подобная обнаруженной в наших экспериментах, а именно, минимум на зависимости $H_c(T)$ (см. рис. 3а). В работе [30] удалось количественно описать данную аномалию ансамбля аморфных наночастиц в рамках двухслойной модели гранулы, состоящей из ФМ-ядра с одноосной анизотропией и магнитно-неупорядоченной (спин-стекольной) оболочки с сильным поверхностным анизотропным взаимодействием.

В работах [19, 20, 30] минимум на зависимости $H_c(T)$ наблюдался при температуре $T = T_F \approx 8$ К, отвечающей температуре вымораживания спинов оболочки и ее переходу в стекольное кластерное состояние. Подтверждением тому служило наблюдение двух максимумов на температурной зависимости намагниченности $M_{ZFC}(T)$, измеренной в ZFC-режиме, один из которых при $T \approx 60$ К отвечал температуре блокирования ФМ-фазы (ядер) частиц, а другой при $T_F \approx 8$ К — температуре вымораживания спинов их оболочек. В нашем случае ситуация иная; минимум на зависимости $H_c(T)$ наблюдается при температуре $T_F \approx T_{max} \approx 50$ К, близкой к температуре блокировки магнитных моментов гранул. При этом низкотемпературный максимум на ZFC-кривых не проявляется. Вероятно, это обусловлено тем, что в нашем случае гранулы CoFe представляют собой напряженные кристаллиты [9, 14], заключенные в достаточно тонкую (порядка постоянной решетки) магнитно-неупорядоченную оболочку, в которой концентрация атомов Fe и Co уменьшается от объемного значения в грануле (порядка 10^{23} см $^{-3}$) до значения $N_i \approx (2-3) \cdot 10^{22}$ см $^{-3}$ в аморфной оксидной матрице LiNbO $_y$.

Определенным свидетельством в пользу наличия подсистемы из магнитно-неупорядоченных оболочек гранул является наблюдение в работе [14]

при $T \leq 20$ К небольших подъемов на температурных зависимостях намагниченности насыщения ФМ-компоненты $M_{FM}(T)$. Существенно, что такое поведение наблюдалось в случае образцов как (CoFeB) $_x$ (LiNbO $_y$) $_{100-x}$, так и (CoFeB) $_x$ (AlO $_y$) $_{100-x}$ с содержанием металла $x \approx 47$ ат.%, близким к тому, при котором происходит переход металл-изолятор (см. рис. 4а в работе [14]). Обнаруженные особенности были связаны нами с эффектами близости и с ФМ-упорядочением магнитных ионов, примыкающих к скелету бесконечного кластера, сформированного ФМ-упорядоченными гранулами. За ФМ-упорядочение данных гранул могут быть ответственны магнитные ионы, расположенные непосредственно в зазорах между гранулами (см. описание особенностей структуры кластера и рис. 8 в работе [8]). Другими словами, в нашем случае магнитные ионы, содержание которых достигает $N_i \approx (2-3) \cdot 10^{22}$ см $^{-3}$, разумно разделить на несколько частей — ионы, входящие в состав кластера, и ионы, находящиеся на его периферии, в том числе в переходном магнитно-неупорядоченном слое у его поверхности. Разумно предположить, что последние принимают активное участие в поверхностном анизотропном взаимодействии и при температурах $T_F \sim 50$ К способствуют пространственным флуктуациям поверхностной спиновой плотности, приводя к «размагничиванию» гранул и уменьшению коэрцитивного поля по аналогии с результатами работы [30]. Однако при дальнейшем понижении температуры магнитный момент гранул все сильнее блокируется, а флуктуации вымораживаются, приводя к подъему на зависимости $M_{FM}(T)$. Очевидно, что эффекты перпендикулярной поверхностной анизотропии наряду с межгранульным ФМ-обменом могут снижать роль ростовой анизотропии и уменьшать эффективное поле анизотропии H_a , измеренное методом ФМР или найденное из измерений H_c в пределе низких температур (см. рис. 3). Однако эти эффекты должны ослабляться при приближении к порогу перколяции с диэлектрической стороны из-за укрупнения металлических кластеров, что и наблюдается экспериментально.

Обратим внимание, что существование значительного обменного взаимодействия (ФМ-типа) между гранулами через парамагнитные атомы также может способствовать немонотонному температурному поведению коэрцитивного поля H_c . Действительно, обменное взаимодействие в этом случае может осуществляться сходным образом, как в задаче о взаимодействии магнитных поляронов [31]. Магнитный центр (гранула) намагничивает

парамагнитные примеси,

$$\mathbf{m}_{pm} \propto \chi(\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2),$$

где $\mathbf{M}_{1,2}$ — магнитные моменты двух взаимодействующих гранул, а χ — восприимчивость парамагнитных центров. В этих условиях энергия взаимодействия гранул пропорциональна $\chi(\mathbf{M}_1, \mathbf{M}_2)$. В области температур порядка 50 К может происходить вымораживание флуктуаций магнитных моментов части примесей, участвующих во взаимодействии, что означает эффективное снижение их магнитной восприимчивости и уменьшение величины взаимодействия, а значит, и коэрцитивного поля. В этом отношении данный механизм схож с рассмотренным выше и подобен механизму возникновения минимума на зависимости $H_c(T)$, описанному в работе [30].

Наконец отметим, что детальное описание поведения коэрцитивного поля в нашем случае, безусловно, требует микромагнитного моделирования распределения намагниченности в гранулах с использованием методов Монте-Карло, которое учитывает не только эффекты поверхностной анизотропии [30], но и наличие довольно сильного межгранульного обмена, а также диполь-дипольного взаимодействия. Решение данной задачи является весьма непростым и выходит за рамки данной работы.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием магнитометрии и ФМР исследованы температурное поведение коэрцитивного поля $H_c(T)$ и особенности магнитной анизотропии пленочных НК $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ с содержанием ФМ-сплава ($x = 33\text{--}48$ ат.%) вблизи перехода металл-изолятор ($x_c \approx 42$ ат.%). Пленки представляли собой ансамбль сильно вытянутых (до 10–15 нм) в направлении роста НК кристаллических ОЦК-гранул CoFe с поперечным размером 2–4 нм, находящихся в матрице LiNbO_y с высоким содержанием магнитных ионов Fe^{2+} и Co^{2+} (до $3 \cdot 10^{22}$ см $^{-3}$). Во всем исследованном диапазоне концентраций гистерезисный характер в намагниченности наблюдался до температур выше 300 К, заметно превосходящих характерную температуру блокирования магнитного момента гранул, $T_b^* \approx 70$ К. В образцах с содержанием сплава ниже перехода металл-изолятор обнаружено немонотонное поведение $H_c(T)$, не описываемое модифицированным законом Нееля–Броуна [3], а именно, резкий минимум на зависимости $H_c(T)$ при температуре $T_F \approx 50$ К, близкой к температуре блокировки магнитных моментов гранул.

Эффективное поле перпендикулярной ростовой анизотропии (0.4–0.8 кЭ), найденное из ФМР-измерений, оказывается на порядок меньше, чем поле анизотропии отдельной гранулы (около 7 кЭ), и увеличивается с ростом x . Обнаруженные особенности объясняются тем, что в исследованных перколяционных НК наряду с межгранульным обменным ФМ-взаимодействием в бесконечном кластере большую роль играют эффекты анизотропного поверхностного взаимодействия с участием магнитных ионов в тонком слое, примыкающем к бесконечному кластеру и обуславливающим пространственные флуктуации его поверхностной спиновой плотности, приводя к размагничиванию НК при $T \approx T_F - T_b^*$.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-03-2018-415) в части «синтеза пленок $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_y)_{100-x}$ » и грантов РФФИ (№№ 16-07-00657, 18-07-00772, 18-07-00756, 18-07-00729, 17-47-500273, 16-07-00798, 18-37-00267, 15-29-01171) в части «исследования намагниченности и электрофизических свойств полученных нанокomпозитных пленок».

Прецизионные исследования коэрцитивности выполнены при поддержке НИЦ «Курчатовский институт» (приказ № 1713) с использованием оборудования ресурсного центра электрофизических методов.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Bedanta, T. Eimüller, W. Kleemann, J. Rhensius, F. Stromberg, E. Amaladass, S. Cardoso, and P. P. Freitas, Phys. Rev. Lett. **98**, 176601 (2007).
2. S. Bedanta and W. Kleemann, J. Phys. D **42**, 013001 (2009).
3. A. A. Timopheev, I. Bdkin, A. F. Lozenko, O. V. Stognei, A. V. Sitnikov, A. V. Los, and N. A. Sobolev, J. Appl. Phys. **111**, 123915 (2012).
4. O. G. Udalov and I. S. Beloborodov, Phys. Rev. B **95**, 045427 (2017).
5. V. N. Kondratyev and H. O. Lutz, Phys. Rev. Lett. **81**, 4508 (1998).
6. M. Ye. Zhuravlev, E. Y. Tsymbal, and A. V. Vedyayev, Phys. Rev. Lett. **94**, 026806 (2005).
7. J. P. Velev, M. Ye. Zhuravlev, K. D. Belashchenko, S. S. Jaswal, E. Y. Tsymbal, T. Katayama, and S. Yuasa, IEEE Trans. Magn. **43**, 2770 (2007).

8. V. V. Rylkov, S. N. Nikolaev, K. Yu. Chernoglazov, V. A. Demin, A. V. Sitnikov, M. Yu. Presnyakov, A. L. Vasiliev, N. S. Perov, A. S. Vedeneev, Yu. E. Kalinin, V. V. Tugushev, and A. B. Granovsky, *Phys. Rev. B* **95**, 144202 (2017).
9. V. V. Rylkov, A. V. Sitnikov, S. N. Nikolaev, V. A. Demin, A. N. Taldenkov, M. Yu. Presnyakov, A. V. Emelyanov, A. L. Vasiliev, Yu. E. Kalinin, A. S. Bugaev, V. V. Tugushev, and A. B. Granovsky, *J. Magn. Magn. Mater.* **459**, 197 (2018).
10. A. V. Vedyayev, N. V. Ryzhanova, N. Strelkov, and B. Dieny, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 247204 (2013).
11. L. Neel, *Ann. Geophys.* **5**, 99 (1949); *J. Phys. Soc. Jpn. (Suppl. B1)* **17**, 676 (1961).
12. A. A. Timopheev, S. M. Ryabchenko, V. M. Kalita, A. F. Lozenko, P. A. Trotsenko, V. A. Stephanovich, A. M. Grishin, and M. Munakata, *J. Appl. Phys.* **105**, 083905 (2009).
13. В. М. Калита, А. А. Тимофеев, С. М. Рябченко, *ЖЭТФ* **139**, 508 (2011).
14. В. В. РЫЛЬКОВ, С. Н. НИКОЛАЕВ, В. А. ДЕМИН, А. В. ЕМЕЛЬЯНОВ, А. В. СИТНИКОВ, К. Э. НИКИРУЙ, В. А. ЛЕВАНОВ, М. Ю. ПРЕСНЯКОВ, А. Н. ТАЛДЕНКОВ, А. Л. ВАСИЛЬЕВ, К. Ю. ЧЕРНОГЛАЗОВ, А. С. ВЕДЕНЕЕВ, Ю. Е. КАЛИНИН, А. Б. ГРАНОВСКИЙ, В. В. ТУГУШЕВ, А. С. БУГАЕВ, *ЖЭТФ* **153**, 424 (2018).
15. С. А. Гриднев, Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников, О. В. Стогней, *Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах*, БИНОМ, Лаборатория знаний, Москва (2012).
16. A. B. Drovosekov, N. M. Kreines, A. O. Savitsky, S. V. Kapelnitsky, V. V. Rylkov, V. V. Tugushev, G. V. Prutskov, O. A. Novodvorskii, E. A. Cherebilo, E. T. Kulatov, Y. Wang, and S. Zhou, *Europhys. Lett.* **115**, 37008 (2016).
17. I. S. Beloborodov, A. V. Lopatin, V. M. Vinokur, and K. B. Efetov, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 469 (2007).
18. K. B. Efetov and A. Tschersich, *Phys. Rev. B* **67**, 174205 (2003).
19. E. De Biasi, C. A. Ramos, and R. D. Zysler, *Phys. Rev. B* **65**, 144416 (2002).
20. R. D. Zysler, H. Romero, C. A. Ramos, E. De Biasi, and D. Fiorani, *J. Magn. Magn. Mater.* **266**, 233 (2003).
21. J. A. Osborn, *Phys. Rev.* **67**, 351 (1945).
22. Y.-T. Chen and S. M. Xie, *J. Nanomater.* **2012**, DOI: 10.1155/2012/486284 (2012).
23. *Handbook of Magnetic Measurements*, ed. by S. Tumanski, CRC Press (2011), p. 382.
24. А. А. Тимофеев, С. М. Рябченко, В. М. Калита, А. Ф. Лозенко, П. А. Троценко, О. В. Стогней, А. В. Ситников, *ФТТ* **53**, 463 (2011).
25. J. Dubowik, *Phys. Rev. B* **54**, 1088 (1996).
26. С. А. Вызулин, Е. В. Лебедева, Д. А. Лысак, Н. Е. Серьев, *Изв. РАН, сер. физ.* **74**, 1757 (2010).
27. А. Г. Гуревич, *Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках*, Наука, Москва (1973).
28. M. A. W. Schoen, J. Lucassen, H. T. Nembach, T. J. Silva, B. Koopmans, C. H. Back, and J. M. Shaw, *Phys. Rev. B* **95**, 134410 (2017).
29. А. А. Тимофеев, С. М. Рябченко, А. Ф. Лозенко, П. А. Троценко, О. В. Стогней, А. В. Ситников, С. Ф. Авдеев, *ФНТ* **33**, 1282 (2007).
30. E. De Biasi, R. D. Zysler, C. A. Ramos, H. Romero, and D. Fiorani, *Phys. Rev. B* **71**, 104408 (2005).
31. A. Kaminski and S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 247202 (2002).