

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ СПЕКТРОВ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОГРАНУЛЯРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПАРАМАГНИТНЫМИ ИОНАМИ В ИЗОЛИРУЮЩЕЙ МАТРИЦЕ

А. Б. Дровосеков^{a}, Н. М. Крейнс^a, О. А. Ковалев^{a,b}, А. В. Ситников^{c,d},
С. Н. Николаев^d, В. В. Рыльков^{d,e}*

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

^b *Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»
101000, Москва, Россия*

^c *Воронежский государственный технический университет
394026, Воронеж, Россия*

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

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

Поступила в редакцию 30 мая 2022 г.,
после переработки 30 мая 2022 г.
Принята к публикации 31 мая 2022 г.

Пленки металл-диэлектрических наногранулярных композитов $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ и $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ с различным содержанием ферромагнитной (ФМ) металлической фазы x исследованы методом магнитного резонанса в широком диапазоне температур 4.2–360 К. Особенностью изучаемых систем является высокая концентрация парамагнитных ионов Fe и Co, диспергированных в диэлектрической среде между ФМ-гранулами CoFeB. Экспериментальные спектры исследуемых структур содержат линию ферромагнитного резонанса от массива ФМ-гранул, а также дополнительный более слабый пик поглощения, связанный с электронным парамагнитным резонансом ионов Fe^{3+} , присутствующих в матрице изолятора. Обнаружено, что положение и интенсивность этого пика зависят от состава нанокompозита и температуры. Наблюдаемое поведение объясняется наличием обменного взаимодействия магнитных ионов и ФМ-гранул.

DOI: 10.31857/S0044451022090164

EDN: ELPNRY

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитные металл-диэлектрические нанокompозиты (НК) M_xD_{100-x} представляют собой массив ферромагнитных (ФМ) наногранул, хаотически расположенных в диэлектрической матрице. В настоящей работе изучаются пленочные НК на основе

металлического ФМ-сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ (далее для краткости CoFeB) и диэлектриков LiNbO_3 и Al_2O_3 , характеризующиеся высокой концентрацией парамагнитных (ПМ) ионов Fe и Co, диспергированных в изолирующей матрице [1]. Ранее было показано, что наличие таких ионов в диэлектрических зазорах между ФМ-гранулами способствует проявлению необычных электрических, магнитных и магниторезонансных свойств НК, что обусловлено усилением межгранулярного электронного туннелирования и обменного взаимодействия [2–8].

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

В нашей предыдущей работе [8] пленочные НК $(\text{CoFeV})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ и $(\text{CoFeV})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ исследовались методом магнитного резонанса при комнатной температуре. Было обнаружено, что экспериментальные спектры, помимо обычного сигнала ферромагнитного резонанса (ФМР), содержат дополнительный более слабый пик поглощения. Этот пик наиболее ярко проявляется при продольном возбуждении резонанса в магнитном поле, ориентированном в плоскости пленки. Наблюдаемая особенность была связана нами с проявлением электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) ионов Fe^{3+} , присутствующих в диэлектрической матрице. Частотно-полевая зависимость $f(H)$ для дополнительного пика описывается линейной функцией

$$f(H) = \gamma H + f_0, \quad (1)$$

где гиромагнитное отношение $\gamma \approx 6.0$ ГГц/кЭ соответствует эффективному g -фактору $g \approx 4.3$, характерному для ЭПР ионов Fe^{3+} в аморфных твердых телах [9–11]. При этом спектральная щель в нулевом поле f_0 зависит от состава НК и объясняется наличием обменного взаимодействия ПМ-ионов с ФМ-гранулами. Согласно [8], величина f_0 определяется формулой

$$f_0 = \gamma JM, \quad (2)$$

где M — средняя намагниченность массива ФМ-гранул, а J — обменная константа в безразмерных единицах (величина JM представляет собой эффективное обменное поле, действующее на ПМ-ионы со стороны ФМ-гранул). Положительные значения f_0 , наблюдаемые в [8], соответствуют ФМ-знаку обменного взаимодействия.

В настоящей работе спектры магнитного резонанса пленок $(\text{CoFeV})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ и $(\text{CoFeV})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ исследуются в широком диапазоне температур с целью установления особенностей температурного поведения обмена между ФМ-гранулами и ПМ-ионами, диспергированными в диэлектрической среде.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки НК M_xD_{100-x} толщиной ~ 1 мкм синтезированы методом ионно-лучевого распыления на ситалловых подложках с использованием составных мишеней из литой пластины сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{V}_{20}$ с навесками из оксидов Al_2O_3 либо LiNbO_3 (подробности см. в работах [1, 2]).

Структурные исследования пленок, выполненные методами электронной микроскопии, показали, что НК представляет собой ансамбль кристаллических наногранул сплава CoFe с ОЦК-структурой, находящихся в аморфной оксидной матрице [3, 4]. В случае НК $(\text{CoFeV})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ гранулы имеют округлую форму диаметром 2–4 нм, тогда как в НК $(\text{CoFeV})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ гранулы оказываются вытянутыми в направлении роста НК до 10–15 нм при поперечных размерах 2–4 нм.

Отметим, что согласно результатам [3, 4] значительная часть Co , Fe и V присутствует в диэлектрической матрице в виде отдельных атомов. В этой ситуации используемое значение x для концентрации ФМ-фазы CoFeV лишь отражает номинальный атомарный состав НК [2, 3]. При этом количество изолированных магнитных ионов, находящихся вне ФМ-гранул, сопоставимо с числом таких ионов в самих гранулах.

Магнитный резонанс НК $(\text{CoFeV})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ ($x \approx 32$ и 41 ат.%) и $(\text{CoFeV})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ ($x \approx 47$ и 51 ат.%) исследовался в диапазоне температур 4.2–360 К на частотах 20–25 ГГц в магнитных полях до 10 кЭ на лабораторном спектрометре проходного типа [8].

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны экспериментальные спектры при различных температурах для трех из четырех исследуемых образцов (результаты для пленок $(\text{CoFeV})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ с $x \approx 32$ и 41 ат.% очень близки между собой, поэтому приведены данные только для случая $x \approx 32$ ат.%). Спектры демонстрируют интенсивную линию ФМР, а также более слабый пик поглощения, связанный с ЭПР ионов Fe^{3+} ($g \approx 4.3$). Для всех пленок температурное поведение резонансных пиков на качественном уровне выглядит одинаково. С понижением температуры пик ЭПР ($g \approx 4.3$) постепенно уширяется и сдвигается в слабые поля. При этом его интенсивность уменьшается, и ниже $T \lesssim 60$ К он перестает наблюдаться (маленький пик, возникающий в слабом поле при низкой температуре $T = 4.2$ К, связан с ЭПР-сигналом от подложки).

Согласно формулам (1), (2) сдвиг пика ЭПР ($g \approx 4.3$) в слабые поля при понижении температуры означает усиление обмена между ПМ-ионами и ФМ-гранулами. Разброс величин этого обмена из-за различных положений ионов относительно

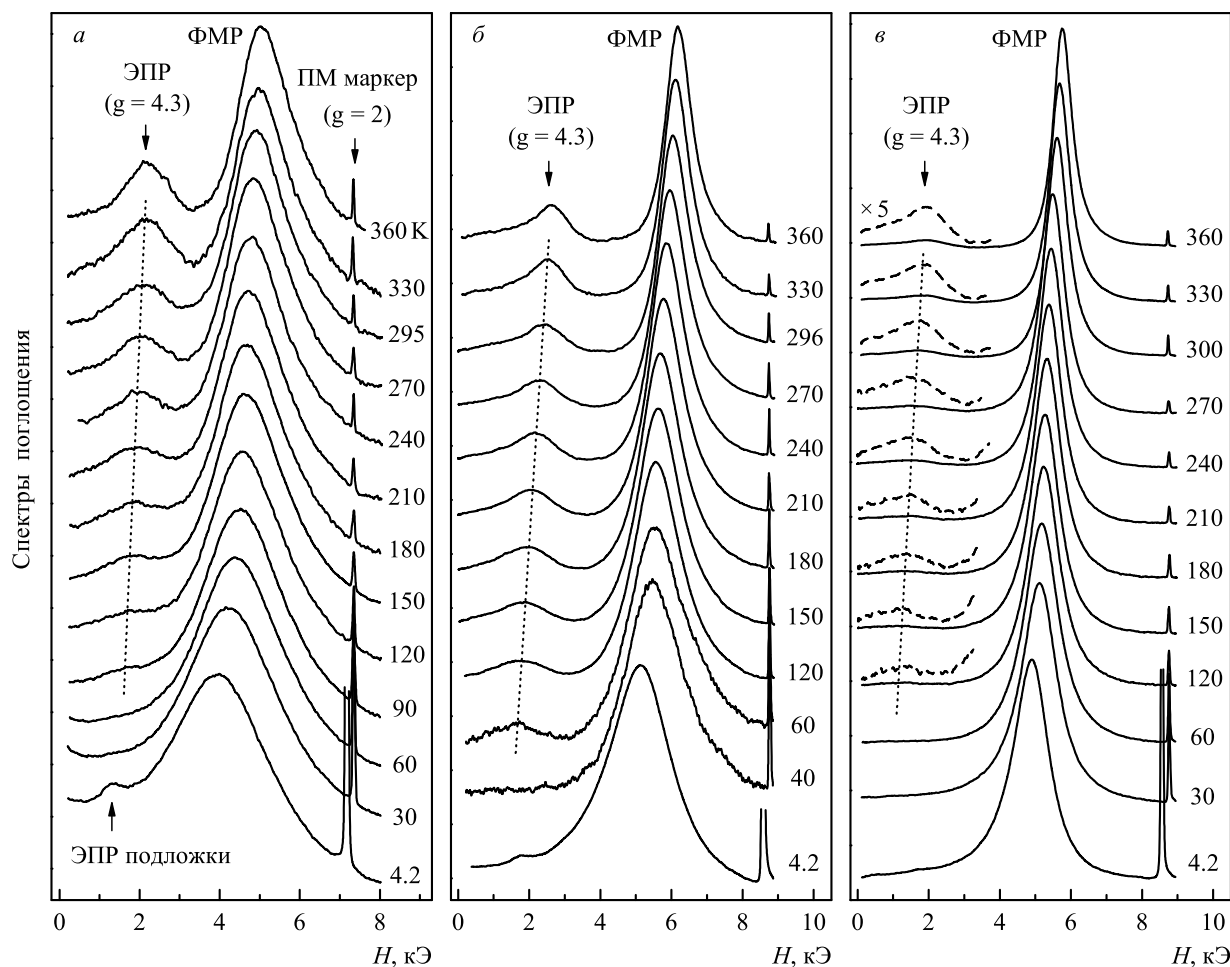


Рис. 1. Температурная эволюция спектров магнитного резонанса для образцов $(\text{CoFeV})_{32}(\text{LiNbO}_3)_{68}$ (а), $(\text{CoFeV})_{47}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{53}$ (б) и $(\text{CoFeV})_{51}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{49}$ (в). Спектры получены в поле, приложенном в плоскости пленки при продольном возбуждении резонанса на частотах 20.6 ГГц (а) и 24.5 ГГц (б, в). При температуре жидкого гелия $T = 4.2$ К частоты возбуждения резонанса чуть ниже — 20.1 ГГц (а) и 24.0 ГГц (б, в)

гранул также увеличивается, что объясняет уширение пика. Кроме того, рост магнитной восприимчивости ПМ-ионов при понижении температуры должен приводить к усилению беспорядочных магнитодипольных взаимодействий между ними. Этот эффект также может объяснить уширение линии ЭПР и ее исчезновение в области низких температур (см., например, [12]).

Заметим, что по данным [2–4] существенный рост ПМ-восприимчивости исследуемых образцов начинается ниже $T \lesssim 50$ К, т.е. именно в той области температур, где пик ЭПР перестает наблюдаться. Как показано в работе [5] для пленок $(\text{CoFeV})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, ниже $T \lesssim 50$ К возникает эффект блокировки ФМ-гранул, который, по видимому, сопровождается формированием коллективного связанного состояния в системе ФМ-гранул

и примыкающих к ним ПМ-ионов. Можно предположить, что в этой ситуации происходит подавление сигнала ЭПР индивидуальных ионов Fe^{3+} .

Подобно пику ЭПР, линия ФМР при понижении температуры также смещается в слабые поля. Это смещение в основном обусловлено ростом величины размагничивающего фактора $4\pi M$ пленок в соответствии с формулой Киттеля для частотно-полевой зависимости ФМР:

$$f_{\text{FMR}}(H) = \gamma_{\text{FMR}} \sqrt{H(H + 4\pi M)}, \quad (3)$$

где гиромагнитное отношение $\gamma_{\text{FMR}} \approx 2.95$ ГГц/кЭ ($g \approx 2.1$) [6–8]. Заметим, что для образцов НК $(\text{CoFeV})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ в области низких температур $T \lesssim 50$ К возникает дополнительный динамический сдвиг пика ФМР δH , связанный с так называемым «эффектом медленной ионной релаксации» [7].

Этот эффект приводит к поправке в формуле (3), которая сводится к замене $H \rightarrow H + \delta H$. Влияние медленной ионной релаксации на поведение линии ФМР детально обсуждается в нашей предыдущей работе [7]. Здесь мы опускаем подробности. Заметим только, что для пленок $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ этот эффект оказался пренебрежимо мал.

Результирующие температурные зависимости величины $4\pi M$ и спектральной щели f_0 , определенные по положению пиков ФМР и ЭПР соответственно, показаны на рис. 2. Для всех образцов величина f_0 имеет положительный знак, что соответствует ФМ-обменному взаимодействию ПМ-ионов и ФМ-гранул. Интересно отметить некоторое сходство между рис. 2а и 2б. Подобие этих рисунков, очевидно, является следствием формулы (2), согласно которой $f_0 \propto M$. При этом константа обмена J , по-видимому, относительно слабо зависит от температуры и мало изменяется от образца к образцу.

На рис. 3 приведены зависимости $J(T)$ исследуемых пленок, полученные с помощью формулы (2) из экспериментальных данных по $4\pi M(T)$ и $f_0(T)$. Как видим, действительно, обменная константа J достаточно слабо изменяется в изученном температурном интервале и не очень сильно отличается для разных образцов, независимо от используемой диэлектрической матрицы. Все изменения константы J укладываются в диапазон $\approx 30\%$, в то время как f_0 может отличаться приблизительно в 2.5 раза в зависимости от исследуемой пленки и температуры (ср. рис. 2б и рис. 3).

Экспериментальные значения f_0 находятся в пределах 7.5–18.5 ГГц, что соответствует обменной энергии 0.03–0.08 мэВ на один ПМ-ион Fe^{3+} . По порядку величины эта энергия согласуется с теоретическими оценками, полученными в работе [13] для обменного взаимодействия магнитных центров, разделенных туннельными барьерами с характерной высотой ~ 1 эВ и толщиной ~ 1 нм. Количество экспериментальных работ, посвященных обмену через диэлектрические прослойки, невелико. Достаточно систематически изучен обмен через туннельные прослойки MgO в эпитаксиальных слоистых структурах $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$ [14, 15]. В таких структурах энергия взаимодействия слоев железа на единицу площади достигает значений ~ 0.01 – 0.1 эрг/см² при толщинах прослойки ≈ 0.5 – 0.7 нм. В пересчете на один атом Fe на границе MgO/Fe эта энергия соответствует ~ 0.01 – 0.1 мэВ, что совпадает по порядку величины с полученными нами значениями. Заметим однако, что

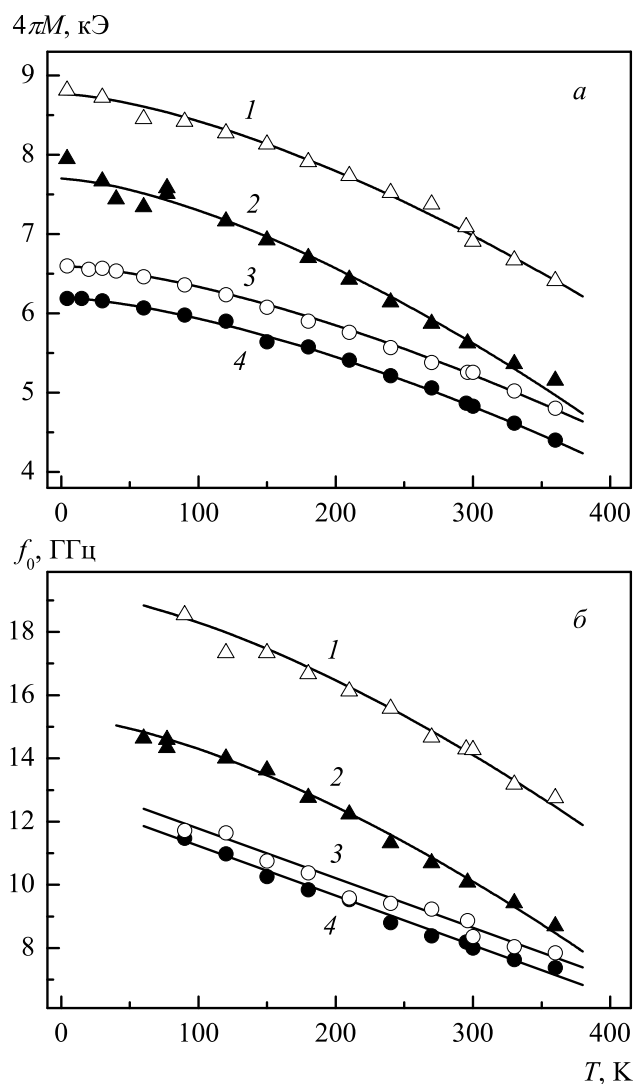


Рис. 2. Температурные зависимости поля размагничивания $4\pi M$ (а) и спектральной щели f_0 (б) для пленок $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ с $x \approx 51$ ат. % (1), 47 ат. % (2) и $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ с $x \approx 41$ ат. % (3), 32 ат. % (4). Точки — эксперимент, линии проведены для наглядности

в структурах $\text{Fe}/\text{MgO}/\text{Fe}$ при указанных толщинах прослойки реализуется антиферромагнитное упорядочение слоев Fe , в то время как в нашем случае наблюдается ФМ-знак взаимодействия ПМ-ионов с гранулами.

Как видно из рис. 2б и рис. 3, увеличение содержания ФМ-фазы в пленках приводит к усилению обмена ПМ-ионов с ФМ-гранулами. Такое поведение вполне ожидаемо. Оно обусловлено ростом размеров и намагниченности ФМ-гранул, сужением диэлектрических зазоров между ними и уменьшением расстояний между ПМ-примесями и гранулами.

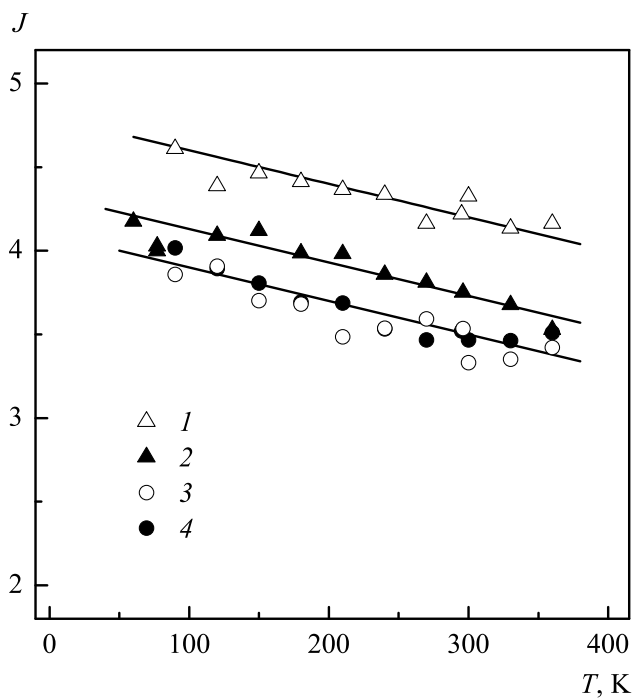


Рис. 3. Температурные зависимости обменной константы J для пленок $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ с $x \approx 51$ ат. % (1), 47 ат. % (2) и $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ с $x \approx 41$ ат. % (3), 32 ат. % (4). Точки — эксперимент, линии проведены для наглядности

С повышением температуры обменное взаимодействие ПМ-ионов и ФМ-гранул ослабевает. При этом наблюдаемое уменьшение константы J в интервале 60–360 К составляет всего $\approx 10\%$. Величина этого эффекта приблизительно одинакова для всех исследуемых образцов (рис. 3). Слабость экспериментальной зависимости $J(T)$ объясняется в рамках теоретических моделей обменного взаимодействия в магнитных туннельных контактах [16, 17]. Согласно этим моделям характерный масштаб температур T^* , при которых происходит существенное изменение обмена, определяется параметрами туннельного барьера между взаимодействующими ФМ-моментами. Для типичных значений высоты таких барьеров $\sim 0.1\text{--}1$ эВ при толщинах ~ 1 нм характерная температура T^* составляет $\sim 10^3\text{--}10^4$ К, что находится далеко за пределами экспериментального диапазона. Это объясняет слабость наблюдаемой зависимости $J(T)$.

Вместе с тем простые теории, рассматривающие обменное взаимодействие через идеализированные сплошные туннельные прослойки, предсказывают возрастающую зависимость $J(T)$ [16, 17]. Это противоречит экспериментально наблюдаемому умень-

шению J с увеличением температуры. Такое поведение может быть объяснено аморфной структурой диэлектрических матриц в исследуемых НК и, как следствие, высоким содержанием в межгранульных прослойках электронных дефектов [18]. Действительно, как показано в работе [19], учет дефектов прослойки в магнитных туннельных контактах может приводить к убывающей зависимости $J(T)$.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В широком диапазоне температур 4.2–360 К исследованы спектры магнитного резонанса пленок металл-диэлектрических наногранулярных композитов $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ и $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$. Помимо обычной линии ФМР, экспериментальные спектры демонстрируют дополнительный более слабый пик поглощения, связанный с ЭПР ионов Fe^{3+} , присутствующих в диэлектрической матрице. Линия ЭПР характеризуется эффективным g -фактором $g = 4.3$ и наличием спектральной щели в нулевом поле, обусловленной ФМ-обменным взаимодействием ПМ-ионов с ФМ-гранулами.

Исследования спектров резонанса при различных температурах позволили получить данные о температурных зависимостях этого взаимодействия для пленок различного состава. Оказалось, что обменная константа J несильно зависит от содержания ФМ-фазы x нанокompозита. Рост концентрации x в интервале $\approx 32\text{--}51$ ат. % приводит к усилению обменного взаимодействия приблизительно на 20%. Кроме того, выяснилось, что изменение температуры также слабо влияет на величину константы J . Для всех исследуемых пленок повышение температуры в диапазоне 60–360 К приводит к уменьшению J приблизительно на 10%. Наблюдаемое поведение $J(T)$ в целом укладывается в рамки существующих представлений об обменном взаимодействии через туннельные прослойки. Вместе с тем достаточно неожиданным результатом является слабая зависимость величины J от типа используемой диэлектрической матрицы.

Отметим еще один обнаруженный необычный эффект, который заключается в наблюдаемом ослаблении интенсивности пика ЭПР с понижением температуры, вплоть до его полного исчезновения при $T \lesssim 60$ К. Предположительно такое поведение может быть обусловлено ростом магнитной восприимчивости ПМ-ионов и блокировкой намагниченности ФМ-гранул в области низких тем-

ператур, что сопровождается усилением обменных и магнитодипольных взаимодействий в системе и формированием сильно связанного коллективного магнитного состояния. В этих условиях можно ожидать подавления ЭПР индивидуальных ионов Fe^{3+} и вместе с тем проявления дополнительных аномалий в поведении линии ФМР, связанных с эффектом медленной ионной релаксации [7].

Финансирование. Работа выполнена при поддержке государственного задания и Российского научного фонда (проект № 22–29–00392) в части исследования магниторезонансных и электрофизических свойств НК-образцов, а также Российского фонда фундаментальных исследований в части синтеза НК-пленок (проект № 19–29–03022).

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Рыльков, А. В. Емельянов, С. Н. Николаев, К. Э. Никируй, А. В. Ситников, Е. А. Фадеев, В. А. Демин, А. Б. Грановский, *ЖЭТФ* **158**, 164 (2020).
2. 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. Веденев, Ю. Е. Калинин, А. Б. Грановский, В. В. Тугушев, А. С. Бугаев, *ЖЭТФ* **153**, 424 (2018).
3. 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. Vedenev, Yu. E. Kalinin, V. V. Tugushev, and A. B. Granovsky, *Phys. Rev. B* **95**, 144202 (2017).
4. 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).
5. В. В. Рыльков, А. Б. Дровосеков, А. Н. Талденков, С. Н. Николаев, О. Г. Удалов, А. В. Емельянов, А. В. Ситников, К. Ю. Черноглазов, В. А. Демин, О. А. Новодворский, А. С. Веденев, А. С. Бугаев, *ЖЭТФ* **155**, 127 (2019).
6. A. B. Drovosekov, N. M. Kreines, A. S. Barkalova, S. N. Nikolaev, V. V. Rylkov, and A. V. Sitnikov, *J. Magn. Magn. Mater.* **495**, 165875 (2020).
7. А. Б. Дровосеков, Н. М. Крейнес, А. С. Баркалова, С. Н. Николаев, А. В. Ситников, В. В. Рыльков, Письма в *ЖЭТФ* **112**, 88 (2020).
8. А. Б. Дровосеков, Н. М. Крейнес, О. А. Ковалев, А. В. Ситников, С. Н. Николаев, В. В. Рыльков, *ЖЭТФ* **161**, 853 (2022).
9. T. Castner, Jr., G. S. Newell, W. C. Holton, and C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **32**, 668 (1960).
10. H. H. Wickman, M. P. Klein, and D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.* **42**, 2113 (1965).
11. Я. Г. Клява, *ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел*, Зинатне, Рига (1988).
12. I. Ardelean, M. Peteanu, V. Simon, S. Filip, F. Ciorcas, and I. Todor, *J. Magn. Magn. Mater.* **196–197**, 257 (1999).
13. V. N. Kondratyev and H. O. Lutz, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4508 (1998).
14. J. Faure-Vincent, C. Tiusan, C. Bellouard, E. Popova, M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 107206 (2002).
15. T. Katayama, S. Yuasa, J. Velev, M. Ye. Zhuravlev, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsymbal, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 112503 (2006).
16. P. Bruno, *Phys. Rev. B* **52**, 411 (1995).
17. J. C. Slonczewski, *J. Magn. Magn. Mater.* **150**, 13 (1995).
18. Ю. Е. Калинин, А. Н. Ремизов, А. В. Ситников, *ФТТ* **46**, 2076 (2004).
19. M. Ye. Zhuravlev, E. Y. Tsymbal, and A. V. Vedyayev, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 026806 (2005).