

УДК 537.86:534-8

СТРУКТУРА И ФМР ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ($\text{CoFeB} + \text{SiO}_2$)

© 2023 г. Л. Н. Котов¹, *, В. А. Устюгов¹, В. С. Власов¹,
А. А. Уткин¹, Ю. Е. Калинин², А. В. Ситников²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Сыктывкарский государственный университет”, Сыктывкар, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный технический университет”, Воронеж, Россия

*E-mail: kotovln@mail.ru

Поступила в редакцию 28.09.2022 г.

После доработки 27.10.2022 г.

Принята к публикации 25.11.2022 г.

Выявлено, что композитные пленки ($\text{CoFeB} + \text{SiO}_2$) при низкой концентрации металлического сплава $x < 0.35$ имеют малый разброс возвышенностей поверхности пленки, а при больших $x > 0.53$ наблюдается большой разброс, но плавное их распределение. На концентрационной зависимости ширины линии ФМР наблюдается максимум при $x = 0.45$, который связан с перколяционной структурой в пленках.

DOI: 10.31857/S0367676522700776, EDN: HHYQNL

ВВЕДЕНИЕ

Материаловедение композиционных наноструктурных материалов является сегодня активно развивающейся областью. Экспериментальные исследования и моделирование структурных параметров, химического состава композитных пленок, поиск связи материальных параметров (толщина пленок, размер гранул) с магнитными и электрическими свойствами, позволят в будущем оптимизировать процессы промышленного синтеза подобных материалов для конкретных практических применений [1–5]. Интерес к синтезу и изучению композитных наноструктурированных пленок вызван наличием у таких структур ряда необычных свойств, таких как сильный магнито-оптический отклик, гигантское магнитосопротивление, туннельный аномальный эффект Холла и др. [1–3]. Ферромагнитный резонанс (ФМР) является эффективным методом для изучения микро- и наноструктуры и магнитных свойств пленок. По характеристикам спектров ФМР можно получать важную информацию об эффективных полях, форме и распределении зерен, константе обменной связи и т.д. [4–9]. В настоящей работе были исследованы структурные, магнитные и ФМР характеристики металл-диэлектрических композитных пленок ($\text{CoFeB} + \text{SiO}_2$).

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Напыление пленок осуществлялось методом ионной бомбардировки мишеней, состоящих из металлических сплавов $\text{Co}_{0.44}\text{Fe}_{0.36}\text{B}_{0.2}$ и диэлектрика SiO_2 на стеклянную пластину с размерами 48 мм на 64 мм [4]. После напыления каждая пластина разрезалась на 10 образцов шириной 10 мм и длиной 24 мм. Из них отрезались маленькие части $5 \times 3 \text{ мм}^2$ для исследования пленок методом ФМР, и $2 \times 2 \text{ мм}^2$ для исследований поверхности пленок методом магнито-силовой микроскопии. Элементный состав пленок определялся с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira-3 на основе электронно-зондового рентгеновского микроанализа с применением энергодисперсионного детектора. Приближенную формулу составов композитных пленок можно записать следующим образом $\{(\text{Co}_{0.44}\text{Fe}_{0.36}\text{B}_{0.2})_x + (\text{SiO}_2)_y\}$, $y = (1 - x)/3$, $0.22 < x < 0.62$, $x + y = 1$. Точный элементный состав 10 образцов (пленок на стеклянной подложке) приведен в табл. 1. Погрешность определения атомных долей составляла для Co, Fe – 0.02, B – 0.03. Если сравнить содержание ионов Fe, Co, B в мишенях и в полученных пленках, то можно видеть (табл. 1), что их относительная концентрация не одинакова и зависит от номера образца. Толщины композитных пленок определялись по электронным фотографиям торца пленок и стеклян-

Таблица 1. Толщины и составы композитных пленок (CoFeB + SiO₂)

№ образца	Толщина, нм	Co, ат. %	Fe, ат. %	B, ат. %	Si, ат. %	O, ат. %	x
1	211	9.62	9.12	464	25.54	51.08	0.23
2	278	12.78	11.38	6.04	23.31	46.49	0.30
3	367	15.33	12.62	6.96	21.70	43.40	0.35
4	410	18.00	14.63	8.21	19.68	39.47	0.41
5	409	18.60	15.03	8.41	19.29	38.67	0.42
6	366	20.67	16.75	9.40	17.73	35.46	0.47
7	392	22.09	18.16	10.09	16.52	33.14	0.50
8	382	31.00	17.69	12.15	13.08	26.08	0.61
9	380	23.22	19.20	10.63	15.69	31.27	0.53
10	307	23.03	18.67	10.37	15.98	31.95	0.52

ной подложки с помощью электронного микроскопа и составляли от 0.2 до 0.41 мкм (табл. 1). Малые толщины пленок с края стеклянной пластины, равные 0.2 и 0.31 мкм для образцов № 1 и № 10, соответственно, обусловлены методикой напыления пленок. Отметим, что противоположный край (образец 10) содержит металлический сплав с концентрацией, превышающей порог перколяции, что приводит к уменьшению пористости пленки и ее толщины.

Изображение рельефа и магнитного фазового контраста поверхности пленок осуществлялось с помощью атомно-силового микроскопа Интегра Prima (NT-MDT, Россия) с кантилевером MFM10 [9]. Кремниевый зонд был покрыт магнитным сплавом CoCr, толщиной 30 нм. Радиус закругления кончика зонда составлял 40 нм. Частота колебаний внешней силы, действующей на кантилевер с зондом, составляла 47–90 кГц. В микроскопе регистрировалась разность фаз $\Delta\phi$, которая изменялась в зависимости от силы магнитного взаимодействия зонда с поверхностью пленок. Притяжение и отталкивание зонда к участку поверхности, соответствовало разным знакам $\Delta\phi$. Полученная зависимость $\Delta\phi$ от координат поверхности пленок преобразовывалась в изображение рельефа или магнитного фазового контраста, отображающем размеры и форму областей с постоянным сдвигом фаз.

СВЧ магнитные резонансные характеристики композитных пленок определялись на основе снятых резонансных линий на радиоспектрометре РЭ 1306 [4, 6]. Во время снятия резонансных линий, постоянное магнитное поле и переменное поле с частотой 9.4 ГГц, лежали в плоскости пленки и были взаимно перпендикулярно между собой. Все исследования проводились при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для анализа топографической структуры поверхности пленок были построены распределения средних плотностей точек с различными высотами участков (далее точек) пленок относительно базового уровня (самой низкой точкой на изображении атомно-силовой микроскопии). Из полученных графиков распределения высот участков (или областей) поверхности пленок (рис. 1) видно, что при низкой концентрации металлического сплава $x = 0.35$ (образец № 3) атомной доли, поверхность пленки характеризуется более компактным характером. Максимальный перепад высот участков поверхности пленки не превышал 25 нм, при этом наибольшую плотность имели участки с высотой около 10 нм. Такая степень однородности поверхности может свидетельствовать о существовании диэлектрической матрицы, в которую вкраплены небольшие металлические гранулы. Как видно из графика зависимостей плотности распределения высот точек пленок, показанных на рис. 1, при большой концентрации металлического сплава $x = 0.53$ (образец № 10), наблюдаются более широкое и плавное распределение точек по высотам, что может быть связано со слиянием металлических наночастиц в крупные образования, возникающее при напылении пленок. Из приведенной табл. 1 видно, что содержание компоненты металлического сплава кобальта и концентрация металлического сплава x с ростом номера пленки растет до пленки № 8, а затем падает. Максимальное содержание кобальта составляет 31% для пленки № 8, и дальнейшее его уменьшение, возможно связано с началом формирования металлической матрицы в пленке. Для элементов кремния и кислорода диэлектрической матрицы ситуация обратная: минимальное содержание Si – 26.08% и O – 26.08% наблюдается для той же пленки № 8, а для пленок № 9 начинает расти. Уменьшение содержания элементов Si, O начиная с пленки № 1,

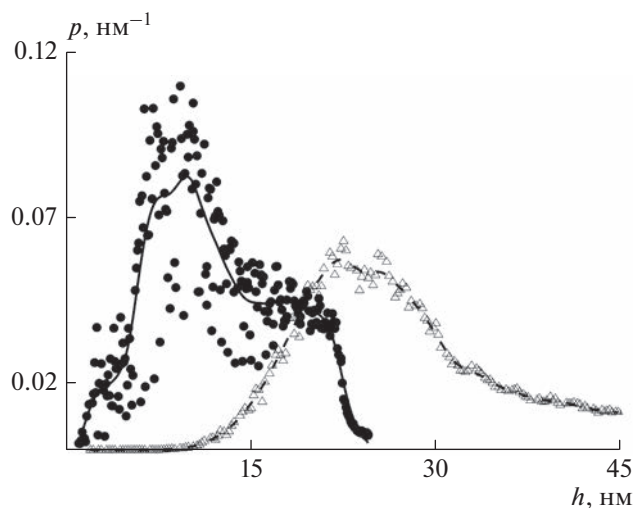


Рис. 1. Распределение плотности высот точек поверхности пленки, полученные из изображений рельефа поверхности пленок при $x = 0.23$ (черные круглые точки) и $x = 0.50$ (светлые треугольники).

и их рост с пленки № 9, скорее всего обусловлено применяемой методикой напыления.

Сопоставление изображений рельефа поверхности пленок и магнитного фазового контраста показывает (рис. 2), что топографические возвышенности хорошо ассоциируются с намагниченным веществом, т.е. магнитными металлическими гранулами. Из приведенных изображений можно видеть, что при низкой концентрации металла x самые крупные гранулы характеризуются большим размером 0.4–0.5 мкм, а частицы на по-

верхности пленки имеют достаточно высокий разброс высот возвышенностей по размерам. Сопоставляя размер гранул с толщиной пленки, приведенной в табл. 1, можно сделать предположение о том, что гранулы металлической фазы при данной концентрации имеют форму, близкую к слабо вытянутому эллипсоиду или форму нескольких контактирующих эллипсоидов. На изображении магнитного фазового контраста, показанного на рис. 2б, для пленок с большой концентрацией металлического сплава $x = 0.61$ появляются более крупные образования, размером 1 мкм и более, при меньшей толщине пленки $d = 0.382$ мкм (табл. 1), что позволяет при моделировании описывать такие гранулы как сильно сплюснутые эллипсоиды.

Магнитная структура пленок с обеими концентрациями характеризуется тем, что магнитное поле сосредоточено в основном в гранулах, причем в пленках не возникает четко выявляемой доменной структуры, что позволяет при моделировании описывать гранулы в составе пленки как суперпарамагнитные. Отсутствие доменной структуры можно связать с высоким градиентом концентрации металлического сплава x по ширине пленки, который создает существенную неоднородность материальной и магнитной структуры пленки.

На рис. 3 приведены графики зависимостей резонансного поля (а) и ширины линии ФМР для 10 композитных пленок (б). Из рис. 3 можно видеть, что при увеличении концентрации металлического сплава x , значение резонансного поля уменьшается, что может быть связано с изменением среднего размагничивающего фактора ме-

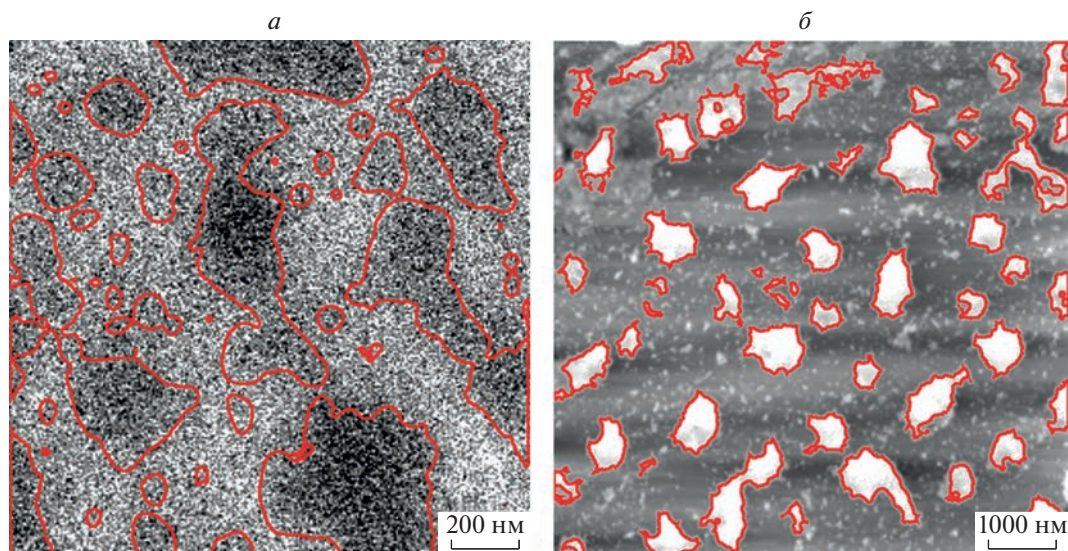


Рис. 2. Наложение границ топографических возвышенностей (выделенные области) на изображение магнитного фазового контраста для концентраций металлической фазы x : 0.35 (а) и 0.53 (б).

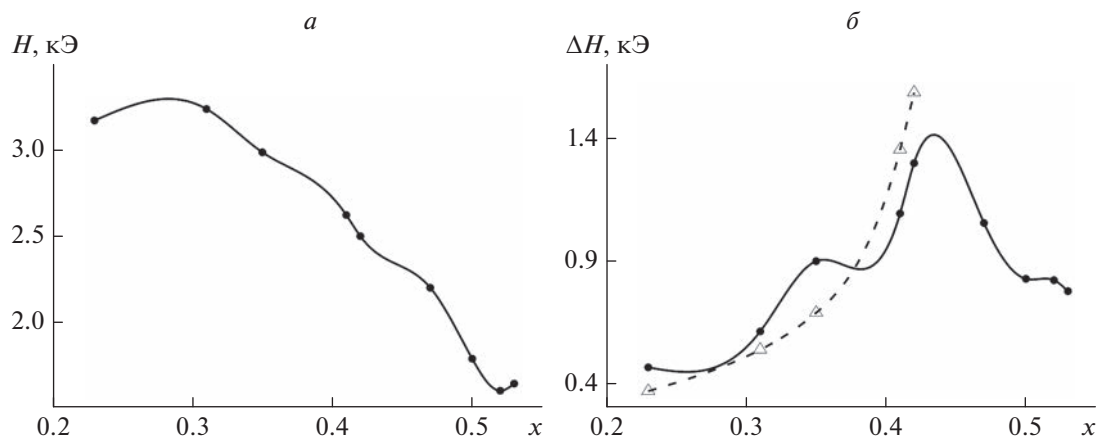


Рис. 3. Концентрационные зависимости резонансного поля (а) и ширины (б) резонансной линии ФМР (сплошная линия — эксперимент, штриховая — расчет).

таллических гранул, форма которых изменяется от слабо вытянутой к сильно сплюснутой. Увеличение ширины линии ферромагнитного резонанса при малых $x < 0.42$ (т.е. до порога перколяции) связано с увеличением дисперсии случайного распределения гранул по объему пленки и с увеличением разброса гранул по размерам и ориентациям, что приводит к наличию случайных локальных размагничивающих полей [10–12]. Увеличение атомной доли металлической фазы, начиная с $x = 0.41$ приводит к частичной регуляризации структуры за счет образования крупных агрегатов, путем слияния мелких гранул (или частиц), что снижает вклад в ширину линии ФМР случайных полей размагничивания. Для теоретической оценки вклада случайной гранулярной структуры в ширину резонансной линии воспользуемся базовой моделью, учитывающую данный фактор [11]. Характерный вклад в ширину линии ФМР можно рассчитать по формуле

$$\Delta H_{por} = 8\pi M_s \left(\frac{\lambda}{1 + \lambda} \right), \quad (1)$$

где M_s — намагниченность насыщения металлического сплава при температуре измерений (в нашем случае при комнатной температуре), λ — пористость композитной пленки, представляемая как отношение

$$\lambda = \frac{V_d}{V_d + V_m}, \quad (2)$$

где V_d — объем диэлектрика, V_m — объем металла в пленке.

Намагниченность однородных образцов можно оценить исходя из положения резонансной линии по формуле Киттеля [12]:

$$\omega_0 = \gamma \sqrt{H_{res} (H_{res} + 4\pi M_s)}, \quad (3)$$

где γ — гиромагнитное отношение для электрона. Результат оценки намагниченности насыщения M_s при комнатной температуре металлических гранул в рамках данной модели представлен на рис. 3б. Можно видеть, что данные модели достаточно хорошо согласуются с экспериментальными результатами для пленок с доперколяционной структурой $x < 0.42$, что говорит о возможности описания данных композитных пленок, как ансамблей независимых частиц эллипсоидальной формы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены толщины и концентрации элементов 10 композитных пленок составов $\{(\text{Co}_{0.44}\text{Fe}_{0.36}\text{B}_{0.2})_x + (\text{SiO}_2)_{(1-x)/3}\}$, $0.23 \leq x \leq 0.61$. Были получены изображения рельефа и магнитно-фазового контраста пленок с разной концентрацией металлической сплава и диэлектрика. Во время проводимых экспериментов, были сняты резонансные линии в зависимости от постоянного магнитного поля на радиоспектрометре РЭ 1306 и на их основе получены графики зависимостей резонансного поля и ширины линии ферромагнитного резонанса (ФМР) от концентрации металлического сплава x . Было выявлено, что композитные пленки ($\text{FeCoB} + \text{SiO}_2$) при низкой концентрации металлического сплава $x < 0.3$, имеют малый разброс по высотам возвышенностей поверхности пленки, а при больших $x > 0.53$ наблюдается их больший разброс при плавном распределении плотности. То есть при низкой концентрации металлического сплава $x < 0.35$ поверхность пленки более гладкая и характеризуется небольшим разбросом по высотам участков пленки, что свидетельствует о формировании диэлектрической матрицы, в которую вкраплены небольшие металлические гранулы. Напротив,

когда концентрация металлического сплава выше порога перколяции ($x > 0.5$), наблюдается более широкое и плавное распределение участков (точек) по высотам. На концентрационной зависимости ширины линии ФМР наблюдается максимум при $x = 0.45$, который связан с перколяционной структурой, возникающей за счет слияния малых гранул в большие области, во время напыления пленок ($\text{CoFeB} + \text{SiO}_2$).

Показано, что форма гранул для композитных пленок с высоким градиентом концентрации металлического сплава в интервале $x = 0.45\text{--}0.61$ с увеличением концентрации металла, изменяется от слабо вытянутой к сплюснутой эллипсоидальной форме гранул (или областей). Расчет ширины линии ферромагнитного резонанса был выполнен на основе формулы, учитывающей пористость композитной пленки. Получено хорошее согласие расчетных и экспериментальных результатов характеристик ФМР для композитных пленок с $x = 0.23\text{--}0.41$, которые характеризуются доперколяционной структурой.

Исследование выполнено за счет финансовой поддержки Российского научного фонда (проект № 21-72-20048).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sarychev A., Shalaev V.* Electrodynamics of metamaterials. World Scientific Publ. Co. Pte. Ltd. 2007. 260 p.
2. *Рыльков В.В., Николаев С.Н., Демин В.А. и др.* // ЖЭТФ. 2018. Т. 153. № 3. С. 424; *Rylkov V.V., Nikolaev S.N., Demin V.A. et al.* // J. Exp. Theor. Phys. 2018. V. 126. No. 3. P. 353.
3. *Drovoisekov A.B., Kreines N.M., Barkalova A.S. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 495. Art. No. 165875.
4. *Kotov L.N., Vlasov V.S., Ustyugov V.A. et al.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2017. V. 175. Art. No. 012021.
5. *Kotov L. N., Vlasov V. S., Turkov V. K. et al.* // J. Nanosci. Nanotech. 2012. V. 12. No. 2. P. 1696.
6. *Котов Л.Н., Ласек М.П., Турков В.К. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 9. С. 1255; *Kotov L.N., Lasek M.P., Turkov V.K. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 9. P. 1065.
7. *Турков В.К., Власов В.С., Котов Л.Н. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 10. С. 1414; *Turkov V.K., Vlasov V.S., Kotov L.N. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. No. 10. P. 1223.
8. *Котов Л.Н., Устюгов В.А., Асадуллин Ф.Ф. и др.* // Вест. Челяб. гос. универ. Физ. 2013. № 8. С. 23.
9. *Котов Л.Н., Ласек М.П., Власов В.С. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 5. С. 701; *Kotov L.N., Lasek M.P., Vlasov V.S. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 5. P. 588.
10. *García-Otero J., Porto M., Rivas J. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. No. 1. P. 167.
11. *Buffler C.R.* // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. No. 4. Art. No. 172S.
12. *Гуревич А.Г.* Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1973. 592 с.

Structure and FMR characteristics of magnetic composite films ($\text{CoFeB} + \text{SiO}_2$)

L. N. Kotov^{a, *}, V. A. Ustyugov^a, V. S. Vlasov^a, A. A. Utkin^a, Yu. E. Kalinin^b, A. V. Sitnikov^b

^a Syktyvkar State University, Syktyvkar, 167001 Russia

^b Voronezh State Technical University, Voronezh, 394026 Russia

*e-mail: kotovln@mail.ru

Composite films ($\text{FeCoB} + \text{SiO}_2$) with a low metal alloy concentration $x < 0.35$ have a small spread of film surface elevations. At large $x > 0.53$, a greater scatter of elevations and their smooth distribution in the films are observed. The concentration dependence of the FMR linewidth exhibits a maximum at $x = 0.45$, which is related to the percolation structure in the films.