

МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОГРАНУЛЯРНЫХ КОМПОЗИТАХ С ПАРАМАГНИТНЫМИ ИОНАМИ В ИЗОЛИРУЮЩЕЙ МАТРИЦЕ

А. Б. Дровосеков ^{a*}, Н. М. Крейнес ^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 обл., Россия

Поступила в редакцию 9 марта 2022 г.,
после переработки 9 марта 2022 г.
Принята к публикации 10 марта 2022 г.

Методом магнитного резонанса при комнатной температуре исследованы спектры пленок металл-диэлектрических наногранулярных композитов $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ и $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ с различным содержанием ферромагнитной металлической фазы x вблизи порога перколяции. Особенностью изучаемых систем является высокая концентрация парамагнитных ионов, диспергированных в матрице изолятора между ферромагнитными гранулами. Обнаружено, что в таких пленках помимо обычного сигнала ферромагнитного резонанса, в более слабых полях наблюдается дополнительный пик поглощения. В отличие от обычного ферромагнитного резонанса, возбуждаемого поперечным высокочастотным магнитным полем, дополнительный пик демонстрирует слабую зависимость амплитуды от геометрии возбуждения резонанса. Положение этого пика зависит от состава нанокompозита, а также от частоты возбуждения резонанса ($f = 7\text{--}38$ ГГц) и ориентации магнитного поля относительно плоскости пленки. Наблюдаемая особенность связывается с парамагнитным резонансом ионов Fe^{3+} , присутствующих в матрице изолятора и взаимодействующих с ферромагнитными гранулами.

DOI: 10.31857/S0044451022060098

EDN: DUMVIC

1. ВВЕДЕНИЕ

Магнитные металл-диэлектрические нанокompозиты (НК) M_xD_{100-x} представляют собой массив ферромагнитных (ФМ) наногранул, хаотически расположенных в диэлектрической матрице. Такие системы интересны возможностью реализации в них

различных типов магнитного упорядочения в зависимости от содержания ФМ-фазы x . Так, выше порога перколяции, $x > x_p$, сильное обменное взаимодействие между гранулами приводит к ФМ-упорядочению НК. Ниже порога перколяции, $x < x_p$, межгранулярный обмен, как правило, резко падает и НК начинает проявлять суперпарамагнитные свойства. При этом наличие беспорядочных магнитодипольных взаимодействий между гранулами может приводить к возникновению эффектов спинового стекла в области низких температур [1].

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

Особый интерес представляют НК, для которых существенная часть металлической фазы оказывается «растворенной» в виде отдельных атомов в изолирующем пространстве между ФМ-гранулами. Наличие таких диспергированных атомов может приводить к существенному усилению электронного туннелирования между гранулами ниже порога перколяции x_p . В этой ситуации можно ожидать роста межгранульных обменных взаимодействий, проявления эффектов суперферромагнитного упорядочения и сдвига перехода к суперпарамагнитному поведению гранулированной системы в область более низких содержаний металла, $x < x_p$ [1, 2].

Примером подобных систем являются наногранулярные композиты $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ и $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$, свойства которых изучались нами в последние несколько лет [2] (здесь и далее сокращение CoFeB обозначает ФМ-сплав $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$). Наличие высокой концентрации парамагнитных (ПМ) ионов в тонких пленках таких НК подтверждалось резким ростом их магнитной восприимчивости в области низких температур. Исследования электропроводности пленок показали, что с увеличением содержания в них металлической ФМ-фазы x переход изолятор–металл происходит при концентрациях x_c заметно ниже порога перколяции x_p . При этом в области концентраций $x_c < x < x_p$ НК демонстрируют необычную логарифмическую температурную зависимость проводимости, $\sigma \propto \ln T$, что можно объяснить в рамках модели [3] наличием сильной туннельной связи между гранулами. Для системы $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ такое поведение наблюдалось при концентрациях $x \approx 43\text{--}48$ ат.%, а для системы $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ — при $x \approx 49\text{--}56$ ат.%

В работе [4] методом ферромагнитного резонанса (ФМР) при комнатной температуре исследовались свойства пленок $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ с различной концентрацией x . Оказалось, что существенное изменение формы линии ФМР пленок происходит при переходе через границу $x_c \approx 43$ ат.%, которая соответствует переходу изолятор–металл в изучаемой системе. Было показано, что при $x < x_c$ форма линии ФМР определяется неоднородностью пленок из-за разброса магнитной анизотропии гранул. При $x > x_c$ поведение ширины линии ФМР описывалось в рамках модели двухмагнетонного рассеяния, свидетельствуя о формировании магнитно-однородной пленки.

Наблюдаемые особенности можно объяснить высокой концентрацией ионов Fe и Co, диспергированных в матрице LiNbO_3 . Наличие таких ионов при-

водит к существенному усилению межгранульного туннелирования выше $x_c \approx 43$ ат.%, что сопровождается также значительным ростом обменных взаимодействий между гранулами и изменением механизмов магнитной релаксации НК при переходе через границу $x_c \approx 43$ ат.%

Косвенное подтверждение наличия ПМ-ионов, диспергированных в матрице диэлектрика и обменно-связанных с ФМ-подсистемой, было также обнаружено в работе [5] при исследовании температурной зависимости ФМР пленок $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$. В области низких температур пик ФМР демонстрировал особенности поведения, характерные для так называемого эффекта медленной ионной релаксации, проявляющегося при наличии в системе взаимодействующих ФМ- и ПМ-подсистем.

В настоящей работе проводятся детальные исследования магнитного резонанса при комнатной температуре для НК-систем $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ и $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$. Помимо обычного сигнала ФМР мы сообщаем о наблюдении дополнительного более слабого резонансного пика, который может являться прямым свидетельством наличия ПМ-ионов в матрице изолятора и их обменного взаимодействия с ФМ-гранулами.

2. ОБРАЗЦЫ

Пленки НК $\text{M}_x\text{D}_{100-x}$ толщиной около 1 мкм синтезированы методом ионно-лучевого распыления на ситалловых подложках с использованием составных мишеней из литых пластин сплава $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20}$ и оксидов Al_2O_3 , либо LiNbO_3 (подробности см. в [2, 6]).

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 [7, 8]. В случае НК $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ гранулы имеют округлую форму с диаметром 2–4 нм, тогда как в НК $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ гранулы оказываются вытянутыми в направлении роста НК до 10–15 нм при поперечных размерах 2–4 нм.

Отметим, что согласно результатам [7, 8] значительная часть Co, Fe и B присутствует в диэлектрической матрице в виде отдельных атомов. В этой ситуации используемое значение x для концентрации ФМ-фазы CoFeB лишь отражает номинальный ато-

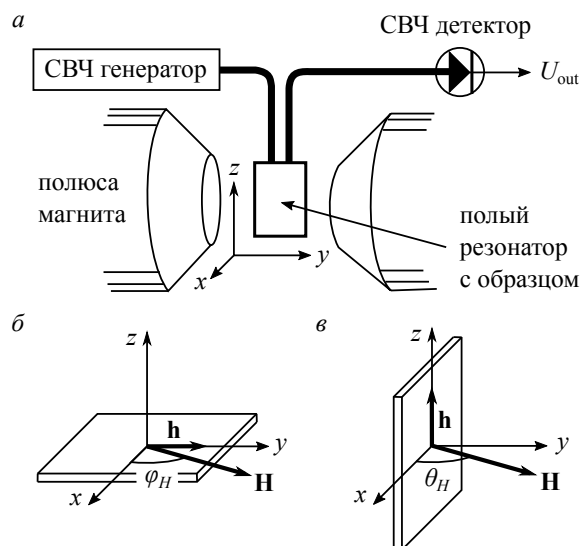


Рис. 1. Схема измерения (а) и два вида используемой геометрии возбуждения резонанса в пленке (б, в)

марный состав НК. При этом количество изолированных магнитных ионов, находящихся вне ФМ-гранул, сопоставимо с числом таких ионов в самих гранулах.

Магнитный резонанс НК $(\text{CoFeV})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ изучался в диапазоне концентраций ФМ-фазы $x = 32\text{--}48$ ат. %, а для НК $(\text{CoFeV})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ — в диапазоне концентраций $x = 47\text{--}56$ ат. %. Исследуемые образцы пленок имели прямоугольную форму размером около 5×5 мм², либо форму двойного холловского креста на подложках размером около 4×6 мм² [6].

3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Магнитный резонанс исследовался при комнатной температуре в диапазоне частот 7–38 ГГц на лабораторном спектрометре проходного типа (рис. 1а). Образец размещался внутри полого резонатора между полюсами электромагнита, создающего горизонтальное магнитное поле до 17 кЭ. При этом поворотом магнита вокруг вертикальной оси можно было менять направление поля в горизонтальной плоскости (xy).

В качестве резонансной полости в области низких частот до 15 ГГц использовался прямоугольный резонатор, в котором возбуждалась одна из собственных мод E_{011} , E_{012} , E_{013} с частотами соответственно 7.65, 10.2 и 13.5 ГГц. На более высоких частотах применялся перестраиваемый цилиндрический резонатор, позволяющий непрерывно менять

собственную частоту от 15 ГГц. При этом в диапазоне частот 15–27 ГГц в резонаторе возбуждалась одна из собственных мод H_{01n} ($n = 1\text{--}4$). На более высоких частотах ($f > 27$ ГГц) использовались высшие моды колебаний, идентификация которых была затруднена.

При указанных условиях имелась возможность проводить эксперименты в двух геометриях (рис. 1б, в). В первом случае (рис. 1б) образец размещался в горизонтальной плоскости на дне резонатора вблизи пучности магнитного СВЧ-поля \mathbf{h} . При этом внешнее поле \mathbf{H} лежало в плоскости пленки, и поворотом магнита можно было изменять его ориентацию относительно \mathbf{h} , т. е. непрерывно менять геометрию возбуждения резонанса от $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$ (при $\varphi_H = 0$) до $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$ (при $\varphi_H = 90^\circ$).

Во втором случае (рис. 1в) образец размещался в вертикальной плоскости на боковой стенке прямоугольного резонатора, либо вблизи оси симметрии цилиндрического резонатора. В этой ситуации СВЧ-поле \mathbf{h} ориентировано вертикально, а поворотом магнита можно изменять направление внешнего поля \mathbf{H} относительно плоскости пленки (угол θ_H). При этом независимо от угла θ_H реализуется поперечная геометрия возбуждения резонанса $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$.

Для регистрации эффекта резонансного поглощения измерялась полевая зависимость сигнала на СВЧ-детекторе $U_{out}(H)$, пропорционального мощности, прошедшей через резонатор с образцом. На рис. 2а приведены примеры записей сигнала ФМР, наблюдаемого в виде провала на зависимости $U_{out}(H)$, для одного из образцов в геометрии рис. 1б.

Отметим, что при $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$ в пике поглощения ФМР наблюдается сильное (в разы) падение сигнала U_{out} . В геометрии $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$ пик ФМР существенно ослабевает, однако не исчезает полностью. Это связано со сложностью практической реализации строгого условия $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$ из-за конечных размеров образца и неоднородности поля \mathbf{h} в резонаторе (особенно цилиндрическом).

Большая амплитуда сигнала ФМР в геометрии $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$ приводит к искажению формы кривой $U_{out}(H)$ по сравнению с высокочастотной восприимчивостью образца $\chi(H)$, которая характеризует поглощаемую в нем мощность $P \sim \chi f h^2$. В рассматриваемой схеме измерения восприимчивость χ связана с U_{out} соотношением $\chi \propto 1/\sqrt{U_{out}}$ (с точностью до постоянного слагаемого) [9]. На рис. 2б показаны кривые $\chi(H)$, полученные соответствующим пересчетом из экспериментальных кривых $U_{out}(H)$. Указанная процедура позволяет в значительной мере устранить искажение исходных спектральных ли-

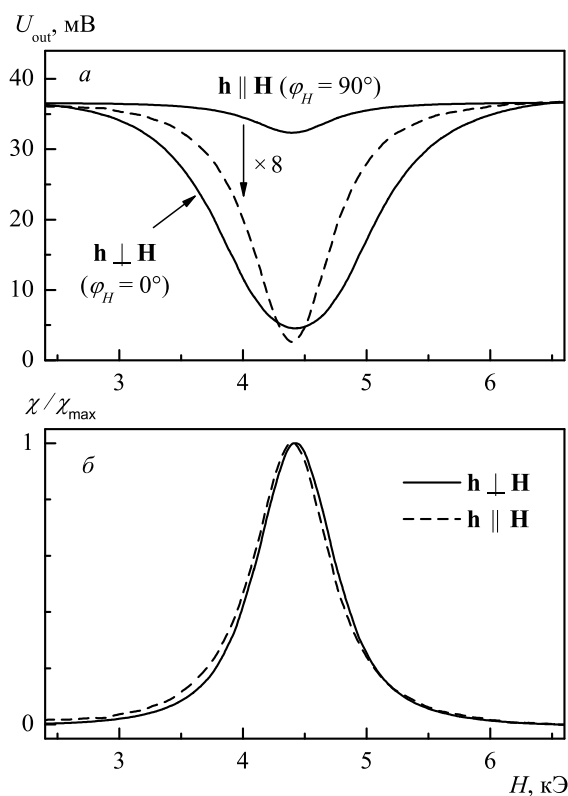


Рис. 2. *a*) Экспериментальные записи сигнала ФМР в поперечной ($\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$) и продольной ($\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$) геометрии возбуждения резонанса для пленки $(\text{CoFeB})_{51}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{49}$ на частоте $f = 20.4$ ГГц. Штриховой линией показан спектр для $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$ в увеличенном масштабе. *б*) Нормированная высокочастотная восприимчивость $\chi \propto 1/\sqrt{U_{out}}$ в двух геометриях

ний. В частности, форма кривых $\chi(H)$ в геометриях $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$ и $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$ практически совпадает, в отличие от исходных кривых $U_{out}(H)^1$.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Пленки $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$

Исследования спектров магнитного резонанса пленочных НК в случае поля, ориентированного в плоскости пленки, показали, что помимо обычного сигнала ФМР в более слабых полях присутствует дополнительный пик поглощения. При этом, в отличие от обычного ФМР, возбуждаемого попереч-

¹⁾ Небольшой сдвиг пика поглощения (~ 30 Э), наблюдаемый при изменении ориентации внешнего поля φ_H (рис. 2б), может быть связан с присутствием небольшой наведенной роторной анизотропии в плоскости пленки. Этот эффект, однако, слаб, и в дальнейшем им можно пренебречь по сравнению с интересующими нас более сильными эффектами.

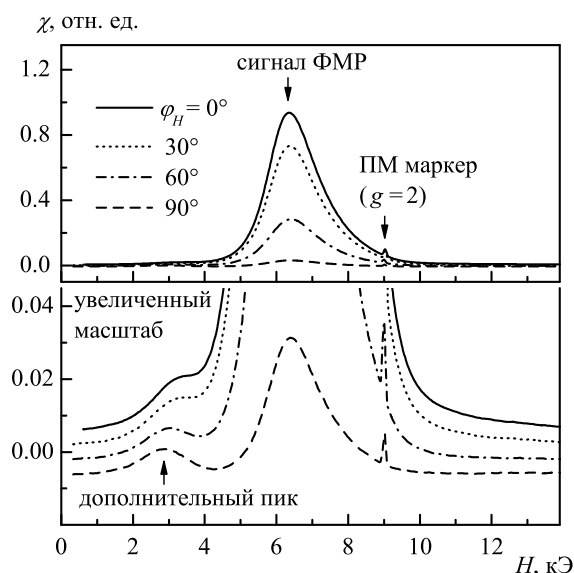


Рис. 3. Экспериментальные спектры поглощения для образца $(\text{CoFeB})_{32}(\text{LiNbO}_3)_{68}$ на частоте $f = 25.0$ ГГц при изменении геометрии возбуждения резонанса от поперечной ($\varphi_H = 0^\circ$) до продольной ($\varphi_H = 90^\circ$)

ным СВЧ-полем, дополнительный пик демонстрирует слабую зависимость амплитуды от геометрии возбуждения резонанса. Наиболее ярко этот пик проявляется при продольном возбуждении резонанса, когда сигнал обычного ФМР существенно подавлен (рис. 3). Заметим, что наблюдаемая форма спектров поглощения не меняется при изменении мощности СВЧ-накачки в широком диапазоне порядка 30 дБ, что свидетельствует об отсутствии нелинейных эффектов при возбуждении резонанса.

Дополнительный пик наблюдается для всех образцов $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ в диапазоне концентраций $x = 32-48$ ат. % (рис. 4). С увеличением содержания ФМ-фазы пик слегка сдвигается в сторону слабых полей. При этом происходит его уширение и уменьшение интенсивности, в отличие от обычного сигнала ФМР, интенсивность которого, наоборот, растет с увеличением x .

Положение дополнительного пика зависит как от частоты возбуждения резонанса, так и от ориентации поля относительно плоскости пленки. Далее на рис. 5–10 мы приводим экспериментальные данные для образца $(\text{CoFeB})_{32}(\text{LiNbO}_3)_{68}$. Результаты для остальных пленок выглядят похожим образом.

В случае ориентации магнитного поля в плоскости пленки по мере увеличения частоты возбуждения резонанса дополнительный пик сдвигается в более высокие поля (рис. 5). В области низких частот он исчезает.

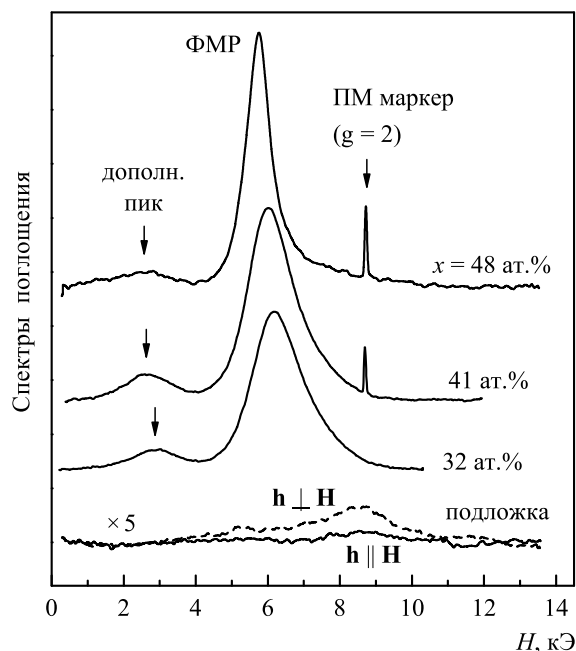


Рис. 4. Экспериментальные спектры поглощения для пленок $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ ($x = 32\text{--}48$ ат.%) на частоте $f = 24.5$ ГГц в касательном поле при продольном возбуждении резонанса ($\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$). Для сравнения показаны спектры подложки при $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$ и $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$

Результирующие частотно-полевые зависимости (рис. 6) для основного пика ФМР $f_1(H)$ хорошо описываются известной формулой Киттеля

$$f_1(H) = \gamma_1 \sqrt{H(H + 4\pi M)}, \quad (1)$$

где гиромангнитное отношение γ_1 имеет значение $\gamma_1 \approx 2.97$ ГГц/кЭ, типичное для сплавов CoFeB, а величина поля размагничивания $4\pi M$ зависит от содержания ФМ-фазы x . С ростом x от 32 до 48 ат. % величина $4\pi M$ монотонно увеличивается от 4.77 до 5.8 кЭ (см. также [4]).

Зависимость $f_2(H)$ для дополнительного пика имеет существенно другой характер. Она с хорошей точностью ложится на прямую линию:

$$f_2(H) = \gamma_2 H + f_0, \quad (2)$$

где эффективное гиромангнитное отношение $\gamma_2 \approx 6.0$ ГГц/кЭ примерно в 2 раза больше обычного гиромангнитного отношения для электронного спина. Частота в нулевом поле f_0 слегка растет с увеличением концентрации ФМ-фазы — от $f_0 \approx 7.8$ ГГц при $x = 32$ ат. % до $f_0 \approx 9.0$ ГГц при $x = 48$ ат. %.

При отклонении магнитного поля из плоскости пленки дополнительный пик сдвигается в сторону высоких полей, аналогично обычному пику ФМР (рис. 7).

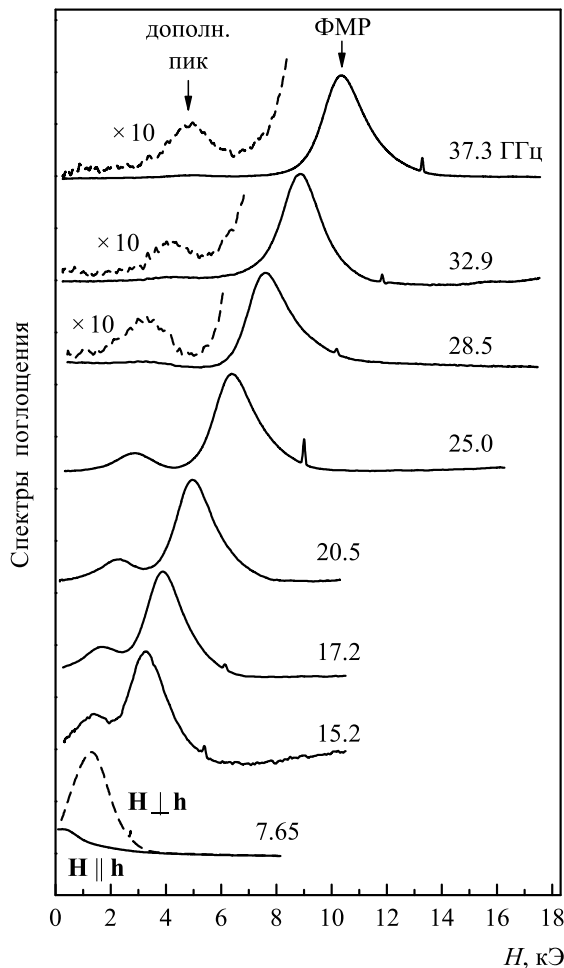


Рис. 5. Экспериментальные спектры поглощения для пленки $(\text{CoFeB})_{32}(\text{LiNbO}_3)_{68}$ в касательном поле на разных частотах при продольном возбуждении резонанса $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$. Для частоты $f = 7.65$ ГГц показан также спектр в случае $\mathbf{h} \perp \mathbf{H}$

В случае ориентации магнитного поля нормально пленке, так же как и в касательной геометрии, дополнительный пик возникает на частотах выше $f_0 \sim 10$ ГГц и по мере увеличения частоты сдвигается в высокие поля (рис. 8).

Результирующие частотно-полевые зависимости $f(H)$ обоих наблюдаемых пиков для пленки $(\text{CoFeB})_{32}(\text{LiNbO}_3)_{68}$ в нормальной геометрии показаны на рис. 9.

В области высоких частот зависимость $f_1(H)$ для пика ФМР описывается линейной функцией в соответствии с формулой Киттеля

$$f_1(H) = \gamma_1(H - 4\pi M) \quad (3)$$

(кривая 1 на рис. 9). Однако при низких частотах наблюдается отклонение $f_1(H)$ от линейной зависи-

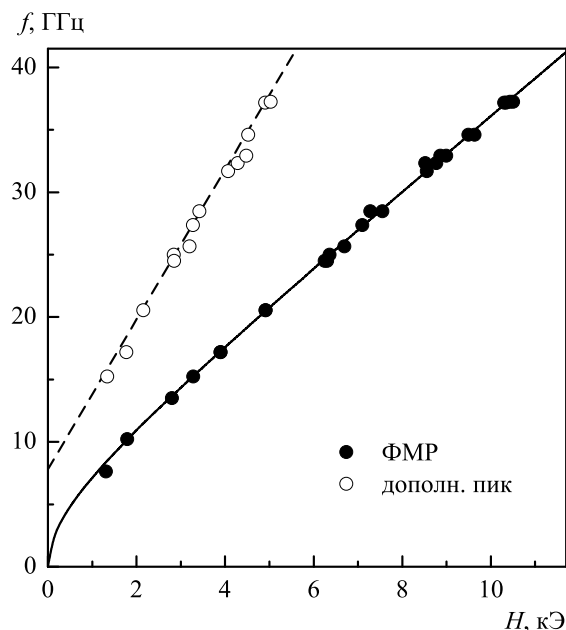


Рис. 6. Частотно-полевые диаграммы пиков магнитного резонанса для пленки $(\text{CoFeB})_{32}(\text{LiNbO}_3)_{68}$ в касательном поле. Точки — эксперимент, сплошная линия — формула Киттеля (1), штриховая — линейная зависимость (2)

мости. Это отклонение может быть вызвано магнитной неоднородностью пленки и эффектами суперпарамагнетизма. В этом случае величина $4\pi M$, входящая в формулу (3), не является константой, а зависит от магнитного поля.

На рис. 10 показана зависимость $4\pi M(H)$, полученная с помощью формулы (3) из экспериментальных данных по $f_1(H)$. Видно, что вместо резкого линейного выхода на постоянное значение $4\pi M_S \approx 4.77$ кЭ, которое ожидалось бы для «идеальной» ФМ-пленки, имеется плавное приближение к насыщению. Поведение статической намагниченности (см. вставку к рис. 10), измеренное с помощью СКВИД-магнитометра, хорошо коррелирует как по форме, так и по величине с зависимостью $4\pi M(H)$, найденной из измерений ФМР. Форма кривой $4\pi M(H)$ определяется совокупностью многих факторов: суперпарамагнетизмом наногранул, разбросом их размеров и анизотропии, наличием межгранульных взаимодействий (см., например, [10]). Последовательный учет всех этих факторов чрезмерно сложен. Для дальнейших целей ради простоты мы аппроксимируем зависимость $4\pi M(H)$ эмпирической функцией

$$4\pi M(H) = H + H_S - (H^n + H_S^n)^{1/n} \quad (4)$$

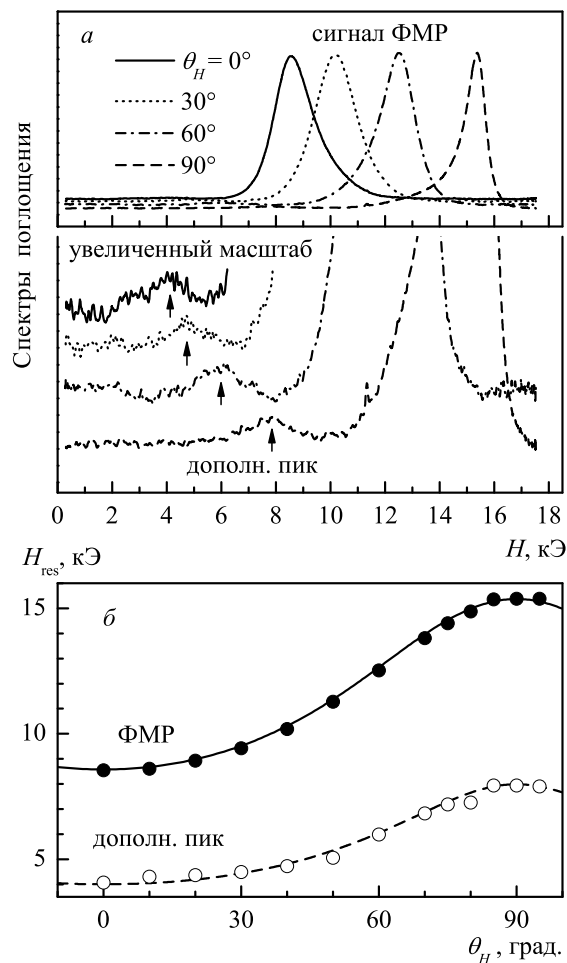


Рис. 7. а) Экспериментальные спектры поглощения НК $(\text{CoFeB})_{32}(\text{LiNbO}_3)_{68}$ на частоте 31.7 ГГц при разной ориентации поля относительно плоскости пленки. б) Результирующие угловые зависимости поля резонанса $H_{res}(\theta_H)$. Точки — эксперимент, линии — расчет

с параметрами $n \approx 3.0$ и $H_S = 4\pi M_S \approx 5.0$ кЭ²).

Аппроксимация зависимости $f_1(H)$ для пика ФМР формулой Киттеля (3) с учетом полевой зависимости $4\pi M(H)$ согласно (4) показана на рис. 9 (кривая 2).

Оказалось, что зависимость $f_2(H)$ для дополнительного пика в нормальном поле можно описать формулой, аналогичной формуле (2) для случая касательного поля, с теми же значениями γ_2 и f_0 , но

²⁾ Выбранная функция (4) обладает «подходящими» свойствами, характерными для экспериментальных зависимостей $4\pi M(H)$: ее производная в нуле равна 1, а при больших H она приближается к насыщению как $1/H^{n-1}$. При $n \rightarrow \infty$ функция (4) описывает поведение для «идеальной» ФМ-пленки с резким выходом на насыщение в поле H_S .

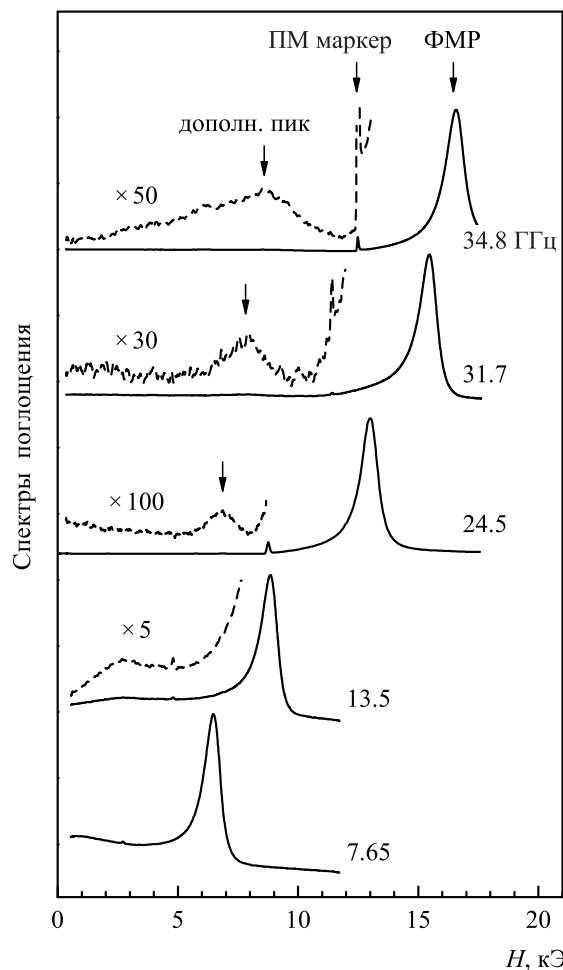


Рис. 8. Экспериментальные спектры поглощения для пленки $(\text{CoFeB})_{32}(\text{LiNbO}_3)_{68}$ на разных частотах в поле, ориентированном нормально плоскости

с учетом замены поля H на $H - 4\pi M$:

$$f_2(H) = \gamma_2(H - 4\pi M) + f_0. \quad (5)$$

На рис. 9 показаны соответствующие расчетные зависимости $f_2(H)$ для образца $(\text{CoFeB})_{32}(\text{LiNbO}_3)_{68}$ в приближении «идеальной» ФМ-пленки с $4\pi M \approx 4.77$ кЭ (кривая 3) и с учетом полевой зависимости $4\pi M(H)$ по формуле (4) (кривая 4). Как видим, во втором случае имеется приемлемое согласие с экспериментальными данными.

4.2. Происхождение дополнительного пика

Чтобы понять природу наблюдаемого дополнительного пика, прежде всего заметим, что найденное нами для него гиромангнитное отношение $\gamma_2 \approx 6.0$ ГГц/кЭ соответствует эффективному g -фактору $g \approx 4.3$. Это значение характерно для элект-

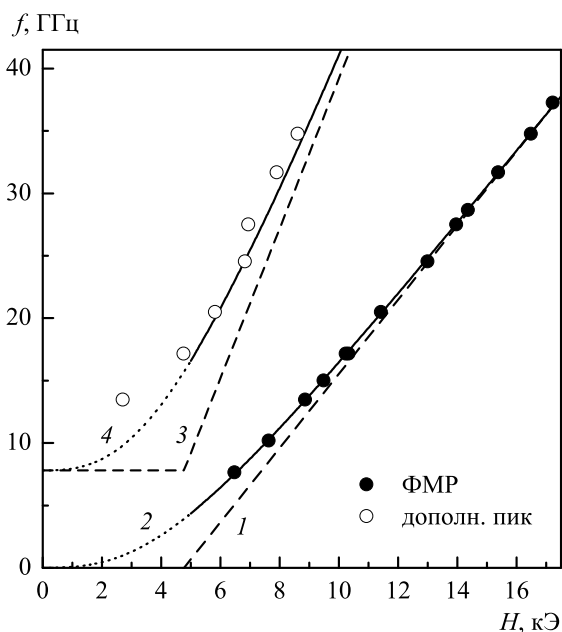


Рис. 9. Частотно-полевые диаграммы для пленки $(\text{CoFeB})_{32}(\text{LiNbO}_3)_{68}$ в нормальном поле. Точки — эксперимент, линии — расчет с использованием формул из текста: 1 — формула Киттеля (3), 2 — формула Киттеля с учетом зависимости $4\pi M(H)$ (4), 3 — формула (5), 4 — формула (5) с учетом (4)

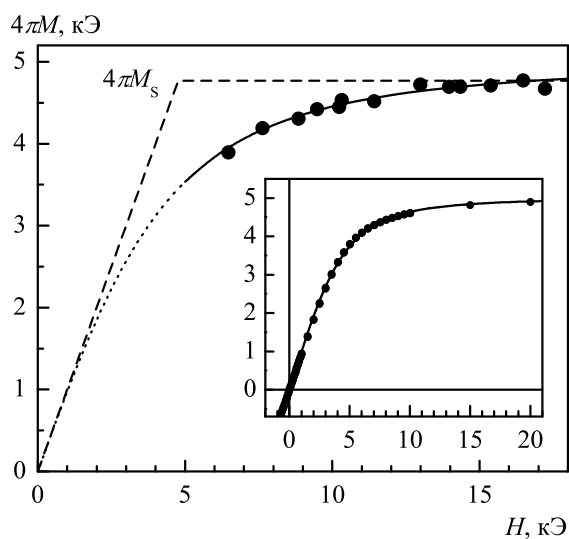


Рис. 10. Зависимость $4\pi M(H)$, полученная из данных ФМР для пленки $(\text{CoFeB})_{32}(\text{LiNbO}_3)_{68}$ в нормальном поле (точки). Штриховая линия — теоретическая зависимость для «идеальной» ФМ-пленки, сплошная линия — аппроксимация функцией (4). На вставке показана кривая $4\pi M(H)$ в нормальном поле по данным магнитометрии (точки) и ее аппроксимация функцией (4) (линия)

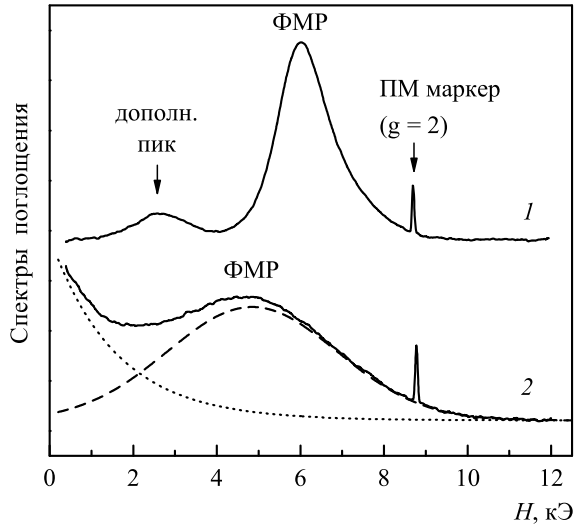


Рис. 11. Сравнение спектров магнитного резонанса для пленок $(\text{CoFeB})_{41}(\text{LiNbO}_3)_{59}$ (1) и $\text{Co}_{41}(\text{LiNbO}_3)_{59}$ (2) на частоте 24.5 ГГц в касательном поле ($\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$). В случае структуры $\text{Co}_{41}(\text{LiNbO}_3)_{59}$ спектр демонстрирует экспоненциальный рост поглощения вблизи $H = 0$ (пунктирная линия), на фоне которого видна широкая линия ФМР гауссовой формы (штриховая линия)

ронного парамагнитного резонанса (ЭПР) ионов переходных элементов с электронной конфигурацией $3d^5$ в аморфных твердотельных матрицах (стеклах, керамиках и т. п.) [11–13]. В нашем случае в качестве таких ионов могут выступать ионы Fe^{3+} , присутствующие в диэлектрической среде в промежутках между ФМ-гранулами. Отметим, что в отличие от ионов Fe^{3+} , ЭПР ионов Fe^{2+} и Co^{2+} , как правило, не проявляется при комнатной температуре [12–14].

Для дополнительной проверки нашего предположения мы провели сравнение спектров магнитного резонанса пленок НК на основе диэлектрической матрицы LiNbO_3 с различным составом металлической ФМ-фазы — CoFeB и Co (структурные и магнитные свойства образцов $\text{Co}_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ подробно обсуждаются в работе [15]). Спектры образцов $\text{Co}_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ демонстрируют сильно уширенную линию ФМР и значительное поглощение вблизи $H = 0$ (рис. 11). Эти особенности можно связать с существенно возросшим магнитным гистерезисом для структур $\text{Co}_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ по сравнению с $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ [15]. В то же время, дополнительный пик поглощения, наблюдаемый для пленок $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, в случае $\text{Co}_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ отсутствует. Данный факт свидетельствует в пользу предположения, что этот пик обусловлен ЭПР ионов Fe^{3+} .

Линия ЭПР с изотропным g -фактором $g \approx 4.3$ ранее наблюдалась для различных аморфных оксидных матриц, допированных ионами Fe , включая интересные нас LiNbO_3 и Al_2O_3 [16, 17]. В нашем случае, однако, линия с $g \approx 4.3$ не является «изотропной» — положение пика поглощения зависит от ориентации магнитного поля относительно плоскости пленки. Кроме того, частотно-полевая зависимость демонстрирует дополнительную спектральную «щель» в нулевом поле, т. е. конечную частоту резонанса при $H = 0$.

Эти особенности поведения пика с $g \approx 4.3$ можно объяснить наличием взаимодействия ПМ- и ФМ-подсистем, сосуществующих в пленке НК, т. е. подсистем ПМ-ионов и ФМ-гранул. Можно предположить, что частота резонанса в ПМ-подсистеме определяется эффективным полем H_{eff} , действующим на нее со стороны ФМ-подсистемы:

$$f_2 = \gamma_2 H_{eff}. \quad (6)$$

Помимо внешнего поля H , поле H_{eff} должно включать поле размагничивания и эффективное обменное поле, создаваемое ФМ-подсистемой. Формально выражение для H_{eff} можно получить, рассмотрев магнитную энергию системы в виде суммы энергий зеемановского расщепления, магнитной анизотропии формы и обменного взаимодействия:

$$E = -\mathbf{H}(\mathbf{M} + \mathbf{m}) + 2\pi(\mathbf{M} + \mathbf{m}, \mathbf{n})^2 - J\mathbf{M}\mathbf{m},$$

где \mathbf{M} и \mathbf{m} — намагниченности ФМ- и ПМ-подсистем ($|\mathbf{m}| \ll |\mathbf{M}|$), 2π — размагничивающий фактор, \mathbf{n} — нормаль к плоскости пленки, J — обменная константа. Тогда искомое поле

$$\mathbf{H}_{eff} = -\partial E / \partial \mathbf{m} \approx \mathbf{H} - 4\pi(\mathbf{M}, \mathbf{n})\mathbf{n} + J\mathbf{M}.$$

Подставляя абсолютную величину H_{eff} в (6), получаем формулу для частоты ЭПР:

$$f_2 = \gamma_2 H_0 + f_0, \quad (7)$$

где

$$H_0 = \sqrt{H^2 \cos^2 \theta_H + (H \sin \theta_H - 4\pi M \sin \theta)^2},$$

где θ — угол отклонения намагниченности \mathbf{M} из плоскости пленки. При этом спектральная щель в нулевом поле f_0 определяется обменным взаимодействием ФМ- и ПМ-подсистем:

$$f_0 = \gamma_2 J M. \quad (8)$$

В «касательной» ($\theta_H = \theta = 0$) и «нормальной» ($\theta_H = 90^\circ$) геометрии выражение (7) приводит к обсуждавшимся выше формулам соответственно (2) и

(5). При произвольной ориентации вектора \mathbf{H} относительно плоскости пленки равновесное направление вектора \mathbf{M} определяется известным соотношением [18]:

$$2H \sin(\theta_H - \theta) = 4\pi M \sin 2\theta. \quad (9)$$

В этом случае величину резонансного поля $H_{res}(\theta_H)$ для ПМ-пика при заданной частоте f можно найти из уравнений (7) и (9) в явном виде:

$$H_{res}(\theta_H) = \left[\frac{\cos^2 \theta_H}{H_0^2} + \frac{\sin^2 \theta_H}{(H_0 + 4\pi M)^2} \right]^{-1/2}, \quad (10)$$

где $H_0 = (f - f_0)/\gamma_2$.

В то же время для пика ФМР поле $H_{res}(\theta_H)$ определяется численно из условия (9) и известных соотношений для частоты резонанса [18]:

$$f_1 = \gamma_1 \sqrt{H_1 H_2},$$

где

$$\begin{aligned} H_1 &= H \cos(\theta_H - \theta) - 4\pi M \sin^2 \theta, \\ H_2 &= H \cos(\theta_H - \theta) + 4\pi M \cos^2 \theta. \end{aligned}$$

На рис. 7б показано сравнение экспериментальных и расчетных зависимостей $H_{res}(\theta_H)$ для ФМ- и ПМ-пиков в пленке $(\text{CoFeB})_{32}(\text{LiNbO}_3)_{68}$ на частоте 31.7 ГГц. Используемые параметры $\gamma_1 = 2.97$ ГГц/кЭ, $\gamma_2 = 6.0$ ГГц/кЭ, $f_0 = 7.8$ ГГц и $4\pi M = 4.7$ кЭ (для ФМ-пика) совпадают с параметрами, полученными при аппроксимации частотно-полевых зависимостей в касательной и нормальной геометриях. Для ПМ-пика использовано уменьшенное значение $4\pi M = 4.0$ кЭ с учетом обсуждавшейся выше поправки на неполное насыщение пленки в нормальном поле. Как видно на рис. 7б, расчетные угловые зависимости $H_{res}(\theta_H)$ хорошо согласуются с экспериментом.

Экспериментально полученная величина f_0 позволяет сделать оценку обменного взаимодействия ФМ- и ПМ-подсистем. Для исследованных НК $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ средняя энергия обмена ПМ-ионов с ФМ-гранулами составляет $\varepsilon = hf_0 \approx 0.03$ мэВ (здесь h — постоянная Планка). Небольшой рост f_0 , наблюдаемый при увеличении концентрации x , можно объяснить усилением обмена между ФМ-гранулами и ПМ-ионами из-за уменьшения среднего расстояния между ними.

Беспорядок в расположении ФМ-гранул и ПМ-ионов в диэлектрической матрице должен приводить к существенному разбросу величины ε . Этот разброс $\Delta\varepsilon$ можно оценить из ширины линии

ПМ-резонанса ΔH . В области низких частот имеем $\Delta H \sim 1$ кЭ, что дает разброс по частоте $\Delta f = \gamma_2 \Delta H \sim f_0$. В итоге получаем оценку $\Delta\varepsilon \sim \varepsilon$, что можно считать ожидаемым результатом, учитывая высокую степень беспорядка в системе.

Резюмируя сказанное выше, можно сказать, что предлагаемая интерпретация дополнительного пика как ЭПР ионов Fe^{3+} , диспергированных в диэлектрической матрице, выглядит правдоподобной. До сих пор мы оставляли за скобками вопрос, почему в рассматриваемом случае интенсивность линии ЭПР слабо зависит от геометрии возбуждения резонанса. Причиной такого не совсем обычного поведения могут являться обменные и магнитодипольные взаимодействия между ПМ-ионами. Известно, что такие взаимодействия могут приводить к модификации правил отбора и условий возбуждения для переходов между различными уровнями энергии ПМ-ионов. В частности, возникает конечная вероятность вынужденных переходов под действием продольного возбуждающего поля [14].

Заметим, что при описанном сценарии также становятся возможными «запрещенные» переходы внутри спиновых мультиплетов ПМ-ионов с изменением проекции спина $\Delta m_S = \pm 2$. Если спектральный фактор расщепления мультиплетов близок к электронному $g_e \approx 2.0$ (например, в случае ионов Fe^{3+} в слабом кристаллическом поле), то такие переходы также могут приводить к появлению линии поглощения с эффективным g -фактором $g \approx 2g_e \approx 4$.

4.3. Структуры $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$

Особенности спектров магнитного резонанса, наблюдаемые в системах на основе диэлектрической матрицы LiNbO_3 , воспроизводятся и для НК-пленок $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$. Такие структуры также показывают присутствие дополнительного пика магнитного резонанса в полях меньших поля ФМР, который возбуждается с одинаковой интенсивностью как поперечным, так и продольным полем. В отличие от образцов $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, изучавшихся выше, пленки $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ в исследуемом диапазоне $x \approx 47$ –56 ат. % демонстрируют гораздо более выраженную концентрационную зависимость положения дополнительного пика (рис. 12).

На рис. 13 показаны результирующие частотно-полевые диаграммы $f(H)$ для трех пленок с $x \approx 47$ –56 ат. % в магнитном поле, приложенном в плоскости пленки. В случае линии ФМР экспериментальные зависимости $f(H)$ описываются стан-

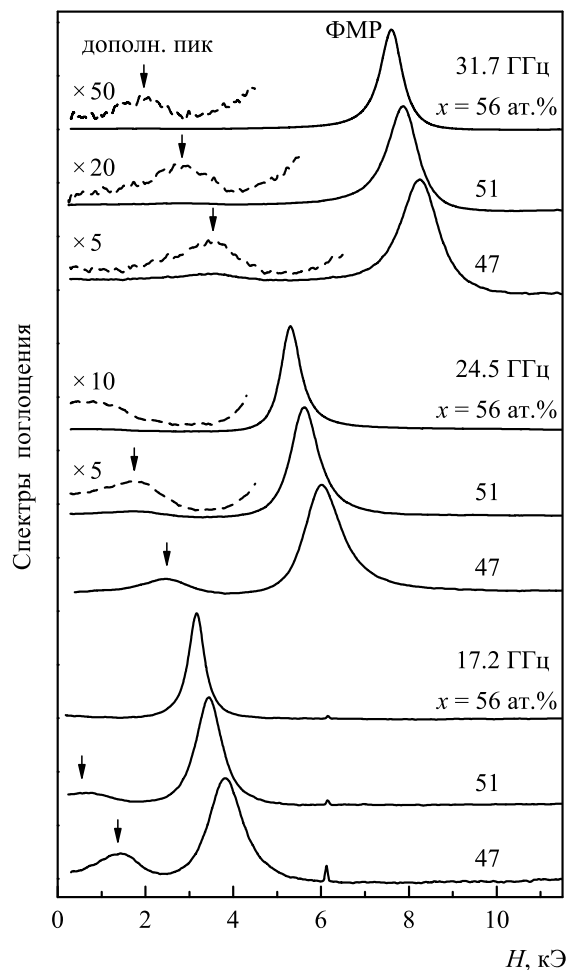


Рис. 12. Экспериментальные спектры поглощения для пленок $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ с содержанием ФМ-фазы $x \approx 47, 51$ и 56 ат.%, полученные на разных частотах при продольном возбуждении резонанса $\mathbf{h} \parallel \mathbf{H}$ в магнитном поле, приложенном в плоскости пленки. Виден интенсивный пик ФМР и более слабый дополнительный пик (показан стрелками)

Таблица. Параметры аппроксимации кривых $f(H)$ на рис. 13 для пленок $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$

x , ат. %	γ_1 , ГГц/кЭ	$4\pi M$, кЭ	γ_2 , ГГц/кЭ	f_0 , ГГц
47		5.8		9.0
51	2.92	7.0	6.0	13.8
56	$(g \approx 2.1)$	8.1	$(g \approx 4.3)$	19.8

дартной формулой Киттеля (1) (параметры аппроксимации приведены в таблице).

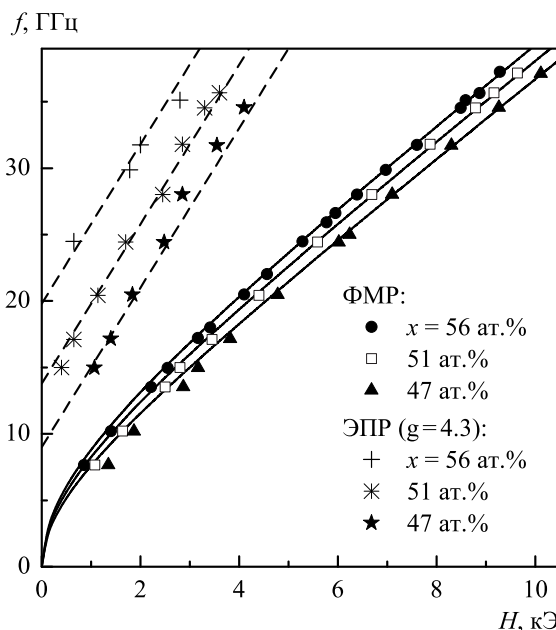


Рис. 13. Частотно-полевые диаграммы для пленок $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ в касательном поле. Точки — эксперимент, сплошные линии построены по формуле Киттеля (1), штриховые линии — линейные зависимости (2) с эффективным g -фактором $g = 4.3$ (подгоночные параметры приведены в таблице)

Дополнительный пик демонстрирует линейную зависимость $f(H)$ типа (2) с эффективным g -фактором $g = 4.3$, что подтверждает его связь с ЭПР ионов Fe^{3+} . При этом величина спектральной щели f_0 растет с увеличением содержания ФМ-фазы x , в согласии с предложенной выше интерпретацией. Действительно, при приближении к порогу перколяции $x_p \approx 56$ ат. % вполне естественно ожидать существенного усиления обменных взаимодействий между ПМ-ионами и ФМ-гранулами, что и приводит к значительному росту величины f_0 (см. формулу (8)).

В геометрии «поле нормально плоскости» помимо интенсивного сигнала ФМР пленки демонстрируют еще три дополнительных более слабых пика поглощения (рис. 14). Результирующие частотно-полевые диаграммы $f(H)$ и угловые зависимости $H_{res}(\theta_H)$ для этих пиков показаны на рис. 15 и 16.

Поведение низкополевого пика (№1 на рис. 14) описывается в рамках предложенной модели ЭПР с $g = 4.3$ (формулы (5), (10)) с параметрами, приведенными в таблице. При этом, как и в случае образцов $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$, лучшее согласие с моделью достигается при учете поправки на неполное насыщение $4\pi M$ в области низких полей (с ис-

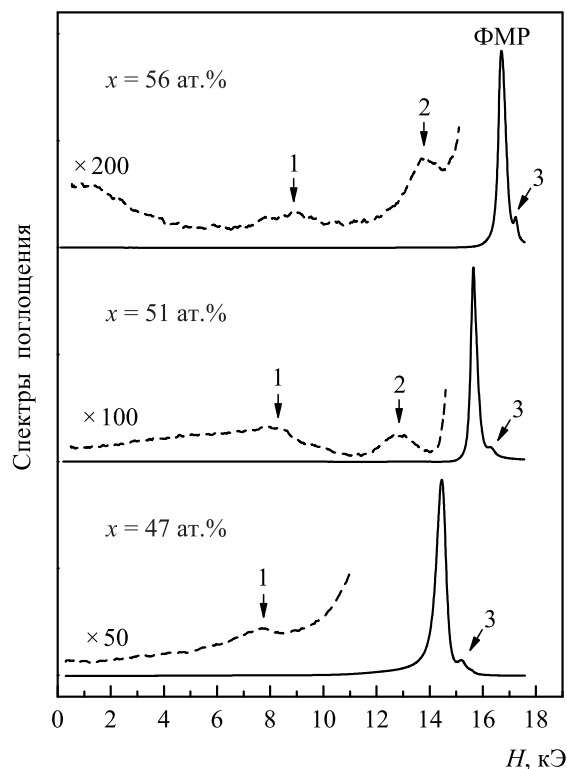


Рис. 14. Экспериментальные спектры поглощения для пленок $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ на частоте 25.0 ГГц в нормальном поле. Помимо основной линии ФМР, видны более слабые пики 1–3

пользованием описанной выше процедуры аппроксимации данных ФМР эмпирической функцией (4), см. рис. 17).

Оказывается, что поведение пика № 2 на рис. 14 также можно описать формулами (5), (10), если положить в них $\gamma_2 = 2.80$ ГГц/кЭ ($g = 2.0$). Таким образом, можно предположить, что этот пик также связан с ПМ-центрами в диэлектрической матрице, демонстрирующими обычный электронный фактор спектрального расщепления $g_e = 2.0$. В качестве таких центров могут выступать как изолированные ионы Fe^{3+} , так и малые кластеры сильно связанных ФМ-атомов [13]. Пик с $g = 2.0$ удастся наблюдать лишь при ориентации магнитного поля вблизи нормали к плоскости и лишь для образцов с $x \approx 51$ и 56 ат.%. Только в этом случае его удастся разрешить на фоне интенсивного, но достаточно узкого пика ФМР (см. рис. 16).

Величина спектральной щели f_0^* для пика № 2 оказывается несколько меньше значений f_0 для пика № 1 ($g = 4.3$), приведенных в таблице. Для пленки с $x \approx 51$ ат. % эта величина составляет $f_0^* \approx 8.0$ ГГц, а для пленки с $x \approx 56$ ат. % — $f_0^* \approx 9.0$ ГГц. В

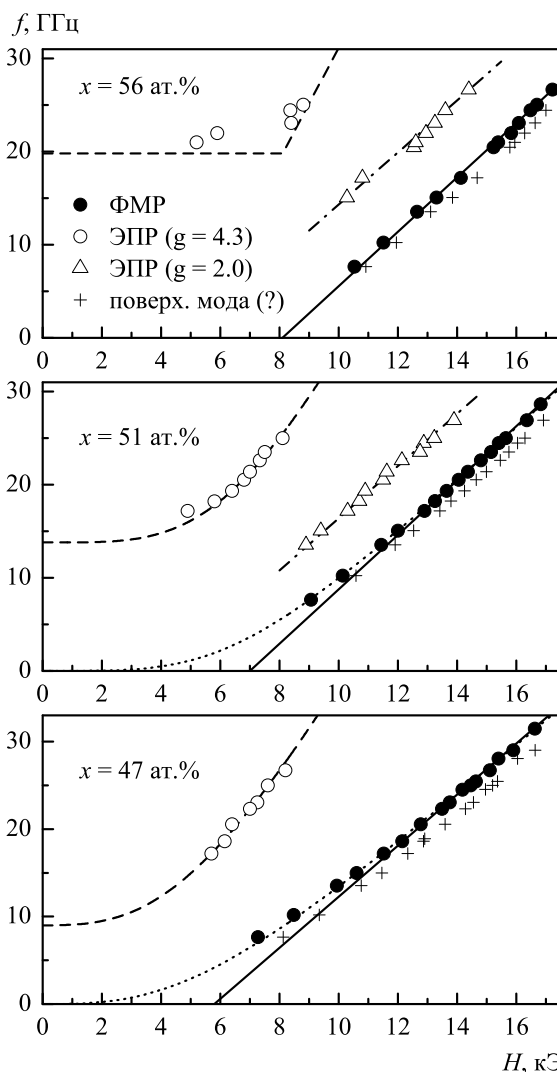


Рис. 15. Частотно-полевые диаграммы для пленок $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ в нормальном поле. Точки — эксперимент, линии — расчет

то же время интересно отметить, что эффективное обменное поле $H_{ex} = JM$, пересчитанное из f_0 по формуле (8) — $H_{ex} = f_0/\gamma_2$, имеет близкие значения для пиков с $g = 4.3$ (H_{ex}) и $g = 2.0$ (H_{ex}^*). Так, для пленки с $x \approx 51$ ат. % получаем $H_{ex} \approx 2.3$ кЭ, $H_{ex}^* \approx 2.9$ кЭ, а для пленки с $x \approx 56$ ат. % — $H_{ex} \approx 3.3$ кЭ, $H_{ex}^* \approx 3.2$ кЭ.

Происхождение узкого пика справа от основной линии ФМР (№ 3 на рис. 14) до конца не ясно. Подобный пик наблюдался нами ранее и для образцов $(\text{CoFeB})_x(\text{LiNbO}_3)_{100-x}$ с достаточно высоким содержанием ФМ-фазы $x > 43$ ат. % [4]. Этот пик также проявляется только при ориентации магнитного поля вблизи нормали к плоскости пленки. Одно из возможных его объяснений — возбуждение по-

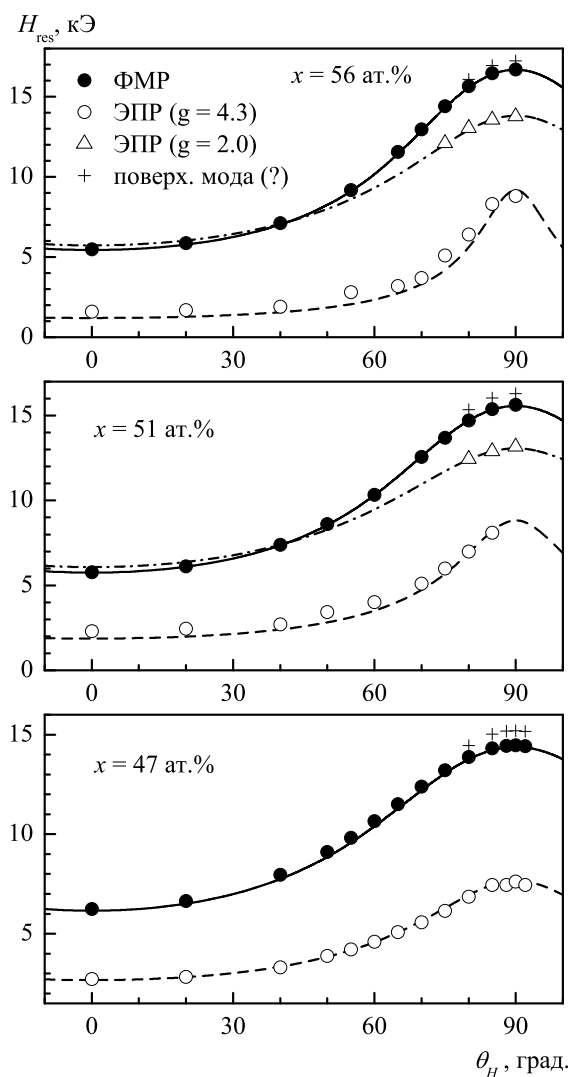


Рис. 16. Угловые зависимости поля резонанса $H_{res}(\theta_H)$ для пленок $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ на частоте 25.0 ГГц. Точки — эксперимент, линии — расчет

верхностных мод спин-волнового резонанса, для которых характерно наблюдаемое поведение. Однако не исключено и более тривиальное объяснение такого пика неоднородностью пленки (см. обсуждение и ссылки в работе [4]).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом магнитного резонанса исследованы 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 концентрацией металлической ФМ-фазы CoFeB вблизи и несколько ниже порога перколяции $x \lesssim 56$ ат. %. Магниторезонанс-

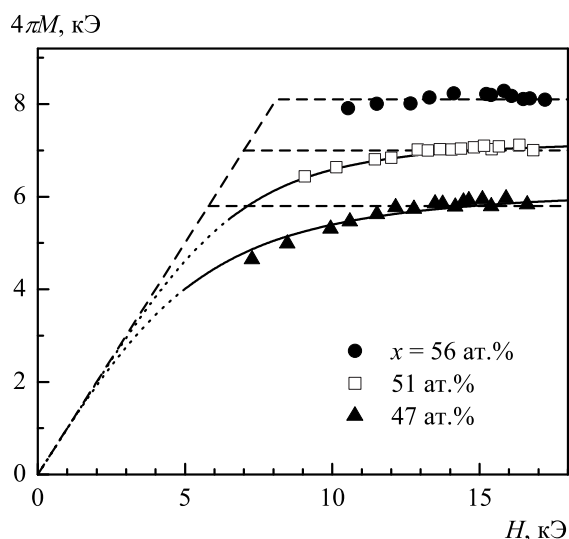


Рис. 17. Зависимости $4\pi M(H)$, полученные из данных ФМР для пленок $(\text{CoFeB})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ в нормальном поле (точки). Штриховые линии — теоретические зависимости для «идеальной» ФМ-пленки, сплошные линии — аппроксимация функцией (4)

ные свойства структур изучены при комнатной температуре в широком диапазоне частот 7–38 ГГц при различных ориентациях магнитного поля относительно плоскости пленки.

Обнаружено, что экспериментальные спектры содержат линию ФМР, а также дополнительный более слабый пик резонансного поглощения, демонстрирующий ряд необычных свойств. Частотно-полевая зависимость $f(H)$ для этого пика в области высоких частот имеет линейный характер с эффективным g -фактором $g = 4.3$, что позволяет связать его с ЭПР ионов Fe^{3+} , присутствующих в аморфной диэлектрической матрице LiNbO_3 , либо Al_2O_3 . В то же время, в нулевом поле зависимость $f(H)$ демонстрирует наличие спектральной щели, величина которой увеличивается с ростом концентрации ФМ-фазы x . Появление такой щели мы связываем с наличием обменного взаимодействия ПМ-ионов с ФМ-гранулами, которое растет с увеличением x . Помимо концентрации x положение пика ЭПР зависит также от угла приложения поля относительно плоскости пленки. Этот эффект мы объясняем влиянием поля размагничивания, создаваемого массивом ФМ-гранул. Наконец, еще одной особенностью наблюдаемого пика является слабая зависимость его амплитуды от геометрии возбуждения резонанса, что может быть связано с наличием обменных, либо магнитодипольных взаимодействий между ПМ-ионами.

Таким образом, обнаруженные особенности спектров магнитного резонанса исследуемых структур свидетельствуют о присутствии в диэлектрической матрице ПМ-ионов, связанных обменным взаимодействием с системой ФМ-гранул. Полученные результаты подтверждают существенную роль таких ионов в формировании ФМ-порядка в изучаемых пленках нанокompозитов с содержанием ФМ-фазы ниже порога перколяции.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Bedanta, O. Petracic, and W. Kleemann, *Handbook of Magnetic Materials. Chapter 1 Supermagnetism*, ed. by K. H. J. Buschow, Vol. 23, Elsevier (2015), p. 1.
2. 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).
3. K. V. Efetov and A. Tschersich, *Phys. Rev. B* **67**, 174205 (2003).
4. 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).
5. А. Б. Дровосеков, Н. М. Крейнес, А. С. Баркалова, С. Н. Николаев, А. В. Ситников, В. В. Рыльков, *Письма в ЖЭТФ* **112**, 88 (2020).
6. 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).
7. 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).
8. 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).
9. Г. Д. Богомолов, *Прикладная электродинамика: учебное пособие*, МФТИ, Долгопрудный (1979).
10. A. B. Drovosekov, N. M. Kreines, M. A. Milyaev, L. N. Romashev, and V. V. Ustinov, *Phys. Stat. Sol. (c)* **3**, 109 (2006).
11. H. H. Wickman, M. P. Klein, and D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.* **42**, 2113 (1965).
12. T. Castner Jr., G. S. Newell, W. C. Holton, and C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **32**, 668 (1960).
13. D. L. Griscom, *J. Non-Cryst. Sol.* **40**, 211 (1980).
14. С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев, *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, Наука, Москва (1972).
15. Е. А. Фадеев, М. А. Шахов, Е. Лахдеранта, А. Н. Талденков, А. Л. Васильев, А. В. Ситников, В. В. Рыльков, А. Б. Грановский, *ЖЭТФ* **160**, 903 (2021).
16. C. D. Fierro-Ruiz, O. Sánchez-Dena, E. M. Cabral-Larquiere, J. T. Elizalde-Galindo, and R. Farías, *Crystals* **8**, 108 (2018).
17. R. Stösser and G. Scholz, *Appl. Magn. Reson.* **15**, 449 (1998).
18. Р. Суху, *Магнитные тонкие пленки*, Мир, Москва (1967).