Письма в ЖЭТФ, том 86, вып. 7, с. 534 – 538 © 2007 г. 10 октября

Фрактальная магнитная микроструктура в пленках нанокомпозитов $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{1-x}$

Р. С. Исхаков[1], *С. В. Комогорцев, Е. А. Денисова, Ю. Е. Калинин*[+], *А. В. Ситников*[+]

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия

[+]*Воронежский государственный технический университет, 394026 Воронеж, Россия*

Поступила в редакцию 8 августа 2007 г.

Магнитоструктурными методами установлен порог протекания по обменным связям в нанокомпозитах $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{1-x}$ ($x_c \sim 0.30 \pm 0.02$), разделяющий фазовую плоскость по оси концентрации металла на суперпарамагнитную и ферромагнитную области. Показано, что по особенностям кривых намагничивания до насыщения ферромагнитная область делится еще на три подобласти, отличающиеся характером пространственного распространения ряби намагниченности или характеристиками магнитной корреляционной функции. Установлена фрактальная размерность магнитной микроструктуры нанокомпозита вблизи порога протекания.

PACS: 75.30.Gw, 75.50.Kj, 75.60.–d

1. Магнитные наноструктуры (естественного либо искусственного происхождения) состоят из магнитных наночастиц (размером $\sim$ 10 нм) и характеризуются различной геометрией пространственного расположения этих частиц, формирующего либо низкомерные спиновые системы (нанонити, мультислои), либо сложные объемные структуры. При условии сильного обменного взаимодействия между наночастицами связь макроскопических магнитных параметров наномагнетика (таких как восприимчивость, коэрцитивное поле, остаточная намагниченность и т.д.) с микроскопическими параметрами спиновой системы, такими как размер наночастицы (зерна), межзеренное (и внутризеренное) обменное взаимодействие, локальная анизотропия, описывается так называемой моделью случайной анизотропии [1 – 4], предложенной для аморфных ферромагнетиков.

Случайная анизотропия приводит к разрушению ферромагнитного дальнего порядка в спиновой системе, но, благодаря обменному взаимодействию, на характерных длинах магнитной ориентационной когерентности (R_L) ферромагнитный порядок сохраняется. Исследования показали, что макроскопические магнитные характеристики наномагнетиков обусловлены размером ($2R_L$) и анизотропией стохастических доменов, самопроизвольно образованными большим количеством частиц (размером $2R_c$).

В Институте физики СО РАН теоретически и экспериментально разработана методика, позволяющая из кривых приближения намагниченности к насыщению в наномагнетиках определять размер элемента их микромагнитной структуры (размер стохастического домена), величину эффективной анизотропии в этом элементе и величину элемента наноструктуры (размер наночастиц) и ее локальную анизотропию, а также пространственную размерность системы обменно-связанных ферромагнитных наночастиц (см., например, [5]). Эта методика была апробирована на цепочках обменно-связанных зерен со случайной анизотропией (нанонити ферромагнитного металла в углеродных нанотрубках) [6]; на ультратонких пленках, образованных двухмерной упаковкой обменно-связанных зерен [7, 8]; а также на ферромагнитных аморфных и нанокристаллических фольгах и покрытиях, спиновая система которых сформирована трехмерной упаковкой обменно-связанных зерен [7 – 9].

Целью нашей работы является исследование вышеуказанной методикой нанокомпозитов “ферромагнитный металл – диэлектрик” на примере гранулированного сплава $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{1-x}$. В этих материалах был обнаружен целый ряд интересных физических эффектов: гигантское магнитосопротивление, гигантский аномальный эффект Холла, усиление магнитооптических эффектов и т.д. [10 – 12]. Перечисленные эффекты во многом обусловлены особенностями микромагнитной структуры этих материалов. Наша задача – выявить эти особенности. Так как они связаны с атомной микроструктурой изучаемого нанокомпозита, приведем ряд сведений о микроструктуре гранулированных нанокомпозитов ферромагнитный металл – диэлектрик.

[1]e-mail: rauf@iph.krasn.ru

Микроструктура этих нанокомпозитов во многом определяется легкостью формирования наногранул 3d-металлов в диэлектрической матрице оксида SiO_2 (либо Al_2O_3). Так как поверхностная энергия 3d-металлов в три – четыре раза превышает поверхностную энергию данных оксидов, то морфология гранул металла близка к сферической форме в матрице оксида. В частности, такая форма гранул реализуется при малой концентрации металлической фазы. Здесь наногранулы электрически изолированы друг от друга так, что проводимость таких композитов в основном определяется оксидом. По мере роста концентрации металлической фазы растет число наногранул, и они начинают образовывать небольшие конгломераты и цепочки, которые, в свою очередь, формируют лабиринтоподобную микроструктуру. При определенном соотношении фаз (называемом порогом протекания или перколяции) металлические наногранулы образуют своеобразную "сетку", по которой осуществляется металлическая проводимость. Численное моделирование предсказывает, в зависимости от объемной доли гранул металла, три морфологических типа двухфазной смеси. При объемной доле металла ниже 0.3 преобладают изолированные частицы металла, хаотически распределенные по диэлектрической матрице. При объемной доле от 0.3 до 0.7 обе фазы (металлическая и диэлектрическая) формируют связанные сетки. При объемных долях металла выше 0.7 (второй перколяционный порог) происходит инверсия фазовой микроструктуры – гранулы металла формируют проводящую матрицу, а диэлектрик представлен изолированными частицами.

Теперь покажем, как трансформация микроструктуры нанокомпозитов проявляется на их фундаментальных магнитных параметрах и на реальной микромагнитной структуре.

2. Нанокомпозиты $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{1-x}$ были получены ионно-лучевым распылением составных мишеней в атмосфере аргона на специально сконструированной в Воронежском государственном техническом университете для этих целей установке. Осаждение материала производилось на неохлаждаемые ситалловые подложки при режимах, обеспечивающих чистоту напыляемой пленки и крайне низкое содержание Ar в образцах (менее 0.1 ат.%). Температура подложки в процессе напыления не превышала 393 К, толщина полученных пленок составляла 3–4 мкм. Микроструктура полученных нанокомпозитов исследовалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии, состав контролировали электронно-зондовым рентгеноспектральным микроанализом [10]. Измерение электрических свойств и магниторезистивного эффекта нанокомпозитов осуществляли двухзондовым потенциометрическим методом. Магнитные свойства исследовали с помощью вибрационного магнетометра.

Зависимость электросопротивления данных нанокомпозитов от концентрации металлической фазы в диапазоне $0.3 < x < 0.7$ имеет S-образный вид с единственной точкой перегиба вблизи порога протекания. Величина порога (x_c) уверенно определяется по точке пересечения концентрационных зависимостей электросопротивления исходных и термообработанных нанокомпозитов. Термоотжиг приводит к увеличению электросопротивления нанокомпозитов с концентрацией металлической фазы $x < x_c$ и к его уменьшению для нанокомпозитов с $x > x_c$. Дополнительно величина x_c определялась по точке максимума зависимости магнитосопротивления от концентрации металлической фазы. Определенная таким образом величина порога для нанокомпозитов $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{1-x}$ составляла $x_c \approx 0.5$.

Полевые и низкотемпературные зависимости намагниченности $M(T,H)$ данных нанокомпозитов измерены в диапазоне внешних полей до 12 кЭ и температур 90–300 К. Внешнее поле было ориентировано параллельно поверхности пленок.

3. Температурный ход намагниченности насыщения пленок измерялся в поле $H = 12$ кЭ. Кривые $M(T)$ для всех нанокомпозитов в выбранном диапазоне концентраций $(0.3 < x \leq 0.7)$ характеризовались отрицательной кривизной и хорошо описывались законом Блоха $\Delta M(T)/M_s = B \cdot T^{3/2}$, с величиной B, меняющейся от $6 \cdot 10^{-6}\,К^{-3/2}$ до $23 \cdot 10^{-6}\,К^{-3/2}$. С помощью стандартных выражений [13] из величины B была вычислена константа обменного взаимодействия A. Полученные значения величины A для исследуемых нанокомпозитов представлены на рис.1.

Кривые намагничивания измерялись в полях до 12 кЭ и отстраивались в двойных логарифмических координатах $[(M_s - M)/M_s, H]$, позволяющих выявлять степенные зависимости $\Delta M \sim H^{-\alpha}$ и определять показатели и тангенсы этих зависимостей. По характерным особенностям кривых приближения намагниченности к насыщению нанокомпозиты $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{1-x}$ в области исследуемых концентраций могут быть разбиты на три типа. Кривые намагничивания, характеризующие каждый тип нанокомпозита, представлены на рис.2. Так как вид кривой $M(H)$ определяется магнитной микроструктурой, то отсюда следует, что характеристики магнитной корреляционной функции (дисперсия и магнитный корреляционный радиус) первого, второго и третьего типов нанокомпозита существенно различ-

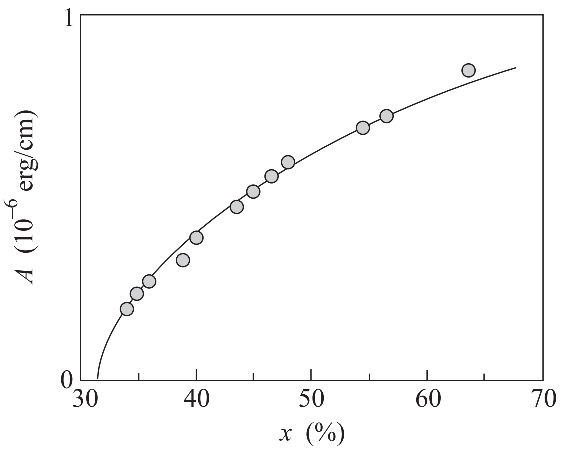

Рис.1. Константа обменного взаимодействия в композиционных пленках $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{1-x}$. Сплошная линия соответствует зависимости $A(x) = A_0(x - x_c)^{0.5}/(1 - x_c)^{0.5}$, где $x_c = 0.32$, A_0 – величина обменного взаимодействия в аморфном сплаве $Co_{41}Fe_{39}B_{20}$

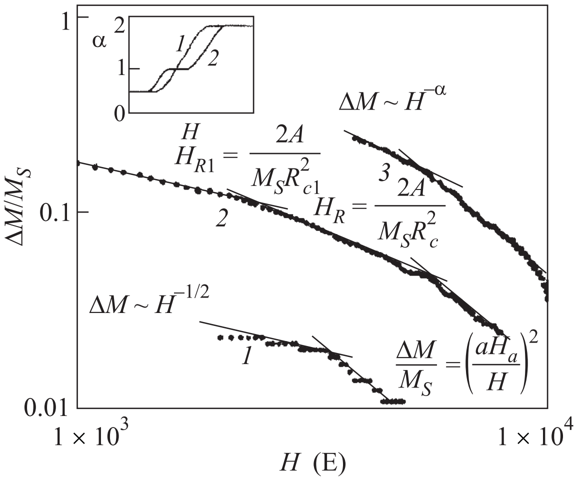

Рис.2. Отклонение намагниченности от насыщения в композиционных пленках $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{1-x}$. Сверху вниз: $x = 37\%$, 42%, 68%

ны. Действительно, для первого типа нанокомпозита $(x > 0.6)$ в больших полях реализуется зависимость $\Delta M \sim H^{-2}$, которая с уменьшением поля трансформируется в $\Delta M \sim H^{-1/2}$ (см. вставку на рис.2). Для второго типа нанокомпозита $(0.39 \leq x \leq 0.6)$ зависимость $\Delta M \sim H^{-2}$ с уменьшением поля вначале переходит в зависимость $\Delta M \sim H^{-1}$ и лишь затем в $\Delta M \sim H^{-1/2}$ (рис.2). И наконец, в третьем типе нанокомпозита $(0.3 < x \leq 0.38)$ зависимость $\Delta M \sim H^{-2}$ переходит в зависимость $\Delta M \sim H^{-\alpha}$ с величиной α, меняющейся от 1.05 до 1.4. Измерения величины показателя α как функции концентрации металлической фазы и внешнего поля представлены на рис.3.

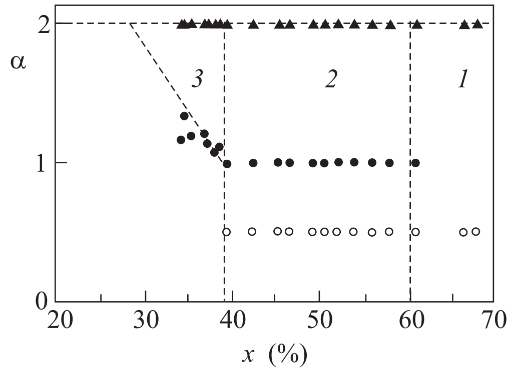

Рис.3. Показатель степени α в асимптотических зависимостях приближения намагниченности к насыщению $\Delta M \sim H^{-\alpha}$ в композиционных пленках $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{1-x}$

4. Обсудим полученные экспериментальные результаты, представленные на рис.1–3. Начнем с концентрационной зависимости обменного взаимодействия $A(x)$ (рис.1). Экспериментальные точки хорошо укладываются на корневую параболу $A(x) = A_0(x - x_c)^{0.5} \cdot (1 - x_c)^{-0.5}$, в которой коэффициент A_0 представляет величину обменного взаимодействия аморфного сплава $Co_{41}Fe_{39}B_{20}$ [14], а $x_c = 0.32$ указывает на порог протекания по межчастичным обменным связям. Эта точка (x_c) разделяет фазовую плоскость по оси концентрации металла на суперпарамагнитную область (межчастичный обмен отсутствует) и ферромагнитную область, в которой величина межчастичного обмена нелинейно зависит от x, асимптотически приближаясь к величине внутричастичного обмена A_0 (при $x \to 1$). Отметим, что величина x_c близка к величине первого перколяционного порога, получаемого численным моделированием, и существенно отлична от величины $x_c \approx 0.5$, полученной из экспериментальных зависимостей электро- и магнитосопротивления.

Перейдем к анализу кривых намагничивания $M(H)$. Эти кривые в области больших полей (закон приближения намагниченности к насыщению) для всех величин x исследуемых нанокомпозитов $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{1-x}$ хорошо следуют известному закону Акулова (рис.2):

$$M = M_S\left(1 - \left(\frac{a \cdot H_a}{H}\right)^2\right). \qquad (1)$$

Здесь $H_a = 2K/M_s$ – поле локальной магнитной анизотропии, коэффициент a – симметрийный числовой коэффициент, для одноосной анизотропии равный $1/15^{1/2}$. Это позволило вычислить для нанокомпозитов величину среднеквадратичной флуктуации поля локальной магнитной анизотропии aH_a (см. рис.4). Видно, что в области $x > 0.5$ величина aH_a

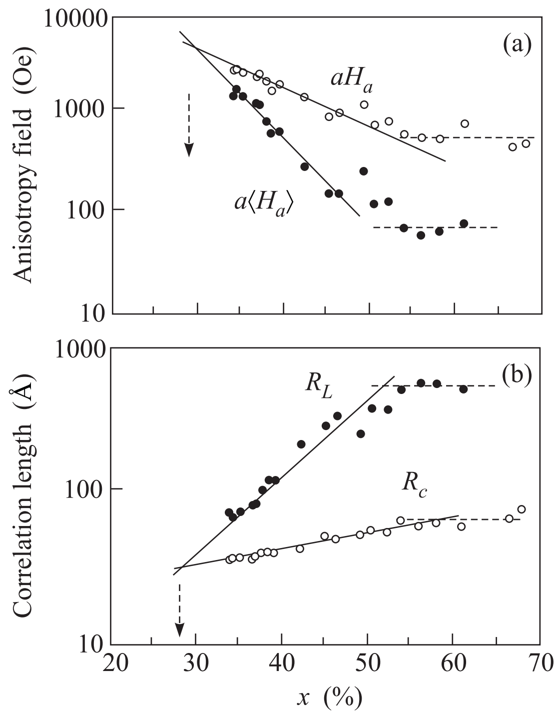

Рис.4. (a) Поле магнитной анизотропии в стохастическом домене $a\langle H_a\rangle_L$ и поле локальной магнитной анизотропии aH_a в композиционных пленках $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{1-x}$. (b) Размер стохастического магнитного домена R_L и структурный корреляционный размер R_c

постоянна и равна величине aH_a, измеренной на лентах аморфного сплава (CoFeB) в работе [14]. При уменьшении металлической фазы в области $x \leq 0.46$ величина поля локальной анизотропии экспоненциально растет. При уменьшении поля в области полей $H < H_R = 2A/MR_c^2$ функциональный вид кривой $M(H)$ меняется. Соответствующая теория и вычисленные функциональные зависимости представлены в работах [15, 16]. Здесь обратим внимание на физический смысл регистрируемых изменений. Они связаны с возникновением и распространением в спиновой системе обменно-коррелированных отклонений намагниченности (в металлических пленках эти отклонения именовались как "рябь намагниченности"). В работе [17] показано, что в обменно-коррелированных системах со случайной анизотропией длина ряби $R_H = (2A/MH)^{1/2}$ ограничена снизу и сверху: $R_c \leq R_H \leq R_L$. Поэтому функциональная зависимость $M(H)$ в области полей $H_L = 2A/MR_L^2 < H < H_R = 2A/MR_c^2$ может быть определена из выражения (1), в котором локальная анизотропия частицы H_a заменена на эффективную анизотропию области, захваченной одной длиной ряби R_H:

$$\langle H_a\rangle_{R_H} = \frac{H_a}{\sqrt{N}} = H_a \cdot \left(\frac{R_c}{R_H}\right)^{d/2} = H_a \cdot \left(\frac{H}{H_R}\right)^{d/4}. \quad (2)$$

Тогда вместо выражения (1) получим

$$\frac{M_s - M}{M_s} = \frac{(aH_a)^2}{H_R^{d/2}} \cdot \frac{1}{H^{(4-d)/2}} =$$

$$= \frac{(a\langle H_a\rangle_L)^2}{H_L^{d/2}} \frac{1}{H^{(4-d)/2}}, \quad H_L < H < H_R. \quad (3)$$

Здесь d – размерность упаковки ферромагнитных зерен, $\langle H_a\rangle_L = 2\langle K\rangle_L/M_s$ – поле макроскопической анизотропии в стохастическом домене, определяемое выражением

$$\langle H_a\rangle_L = H_a \cdot \left(\frac{H_L}{H_R}\right)^{d/4} = H_a \cdot \left(\frac{R_c}{R_L}\right)^{d/2} = \frac{H_a}{\sqrt{N}}, \quad (2')$$

где N – число наночастиц в стохастическом домене.

Данный подход позволяет связать обнаруженное разделение ферромагнитной области нанокомпозитов от концентрации на три подобласти (рис.3) с характером пространственного распространения ряби намагниченности. А именно: в области $x > 0.6$ имеем трехмерное распространение ряби, обуславливающее функциональную зависимость $\Delta M \sim H^{-1/2}$; в области $0.39 \leq x \leq 0.6$ – двухмерное распространение коротковолновой ряби ($\Delta M \sim H^{-1}$) и трехмерное распространение длинноволновой ряби ($\Delta M \sim H^{-1/2}$); в области $0.33 \leq x \leq 0.38$ – фрактальное распространение ряби намагниченности $\Delta M \sim H^{-\alpha}$. Так как концентрационная зависимость $\alpha(x)$ в этой области установлена (рис.3), то из выражения (3) может быть вычислена фрактальная размерность. В зависимости от концентрации металла фрактальная размерность в этой области меняется от $1.2 \leq d \leq 1.9$.

Характер распространения ряби намагниченности обусловлен конфигурацией пространственной упаковки ферромагнитных зерен в нанокомпозитах. Следовательно, на основе полученных данных из кривых намагничивания можно судить о трехмерной упаковке зерен в первой области, плоской морфологии конгломератов зерен, связанных по вертикали цепочками, во второй области, и фрактальной упаковке зерен в третьей области (см. рис.3).

Обратим внимание еще на один момент. Если зависимость $\alpha(x)$ в третьей области (рис.3) описывать линейной функцией, то ее экстраполяция к ординате $\alpha = 2$ также позволяет найти порог протекания (обменно-невзаимодействующие частицы описываются выражением (3), в котором $d = 0$, $H_L = H_R$,

$\langle H_a \rangle_L = H_a$). Критическая концентрация металлической фазы, определяемая таким образом, равна $x_c = 0.28$. Из измеренных экспериментально величин $H_R(x)$ вычислены величины R_c (см. рис.4). В приближении $H_L \approx a\langle H_a \rangle_L$ вычислены величины $a\langle H_a \rangle_L$ и R_L (также представленные на рис.4). Видно, что в области $x \leq 0.46$ величины R_L и R_c экспоненциально уменьшаются, а величина $a\langle H_a \rangle_L$ экспоненциально растет (так же как и H_a) с уменьшением x. Условная экстраполяция этих зависимостей (рис.4) также дает оценку порога, равную $x_c = 0.28$. Таким образом, из кривых $A(x)$ (рис.1), $\alpha(x)$ (рис.3), R_L, R_c, $\langle H_a \rangle_L$, $H_a - f(x)$ (рис.4) получаем оценку на критическую концентрацию металлической фазы в нанокомпозите $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{1-x}$, при которой спиновая система может быть представлена как суперпарамагнитная: $x_c = 0.30 \pm 0.02$.

В заключение отметим, что метод корреляционной магнитометрии, основанный на анализе кривых приближения намагниченности к насыщению, здесь использован для определения фрактальной размерности пространственной конфигурации магнитных зерен в нанокомпозитах.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (# 07-02-01172-а).

---

1. R. Harris, M. Plischke, and M. J. Zukermann, Phys. Rev. Lett. **31**, 160 (1973).
2. В. А. Игнатченко, Р. С. Исхаков, ЖЭТФ **72**, 1005 (1977); В. А. Игнатченко, Р. С. Исхаков, Изв. АН СССР, серия физ. **44**, 1434 (1980).
3. R. Alben, J. J. Becker, and M. C. Chi, J. Appl. Phys. **49**, 1653 (1978).
4. E. M. Chudnovsky, W. M. Saslow, and R. A. Serota, Phys. Rev. B **33**, 251 (1986).
5. Р. С. Исхаков, С. В. Комогорцев, Изв. РАН, серия физ. **71**, №11, 1661 (2007).
6. Р. С. Исхаков, С. В. Комогорцев, А. Д. Балаев и др., Письма в ЖЭТФ **78**, 271 (2003).
7. Р. С. Исхаков, В. А. Игнатченко, С. В. Комогорцев и др., Письма в ЖЭТФ **78**, 1142 (2003).
8. Р. С. Исхаков, С. В. Комогорцев, А. Д. Балаев и др., Письма в ЖЭТФ **72**, 440 (2000).
9. Р. С. Исхаков, С. В. Комогорцев, Ж. М. Мороз, Е. Е. Шалыгина, Письма в ЖЭТФ **72**, 872 (2000).
10. О. В. Стогней, Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников и др., ФММ **91**, 24 (2001).
11. Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников, Н. Е. Скрябина и др., Письма в ЖТФ **29**, №9, 18 (2003).
12. I. V. Zolotukhin, Yu. E. Kalinin, A. T. Ponomarenko et al., J. Nanostructured Polymers and Nanocomposites **2**, 23 (2006).
13. Р. С. Исхаков, Г. В. Попов, М. М. Карпенко, ФММ **56**, 85 (1983).
14. Р. С. Исхаков, М. М. Карпенко, Г. В. Попов, В. П. Овчаров, ФММ **61**, 265 (1986).
15. В. А. Игнатченко, Р. С. Исхаков, Г. В. Попов, ЖЭТФ **82**, 1518 (1982).
16. В. А. Игнатченко, Р. С. Исхаков, ФММ №6, 75 (1992).
17. С. В.Комогорцев, Р. С. Исхаков, ФТТ **47**, 480 (2005).