

УДК 537.62:537.9

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ НАМАГНИЧЕННОСТИ И ПЕТЛИ ГИСТЕРЕЗИСА КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК (CoFeB+SiO₂) С РАЗНЫМИ СОСТАВАМИ И СТРУКТУРОЙ

© 2025 г. Л. Н. Котов^{1,*}, А. А. Уткин¹, И. В. Семяшкин¹,
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 15.11.2024 г.

После доработки 14.12.2024 г.

Принята к публикации 30.12.2024 г.

Получены температурные зависимости намагниченности композитных пленок (CoFeB+SiO₂) с разной концентрацией металлического сплава $x = 45\text{--}85$ ат. % с разной микро- и наноструктурой при температурах 2–400 К в магнитных полях 5 мТл и 5 Тл. Получены петли гистерезиса намагниченности пленок с разными x в магнитных полях до 5 Тл при температурах 2, 100, 300 и 400 К. Показано, что пленки с гранулированной структурой характеризуются более широкой петлей гистерезиса и имеют более сильную зависимость намагниченности от температуры по сравнению с пленками с гранулярно-перколяционной структурой и с пленками со структурой в виде металлической матрицы с диэлектрическими включениями.

Ключевые слова: композитные металлодиэлектрические пленки, магнитная структура, намагниченность, температурные зависимости, петли гистерезиса.

DOI: 10.31857/S0367676525040066, EDN: GTCNSC

ВВЕДЕНИЕ

Изучение магнитных свойств композитных материалов представляет собой одну из ключевых областей в материаловедении и в современной физике особенно в контексте разработки новых технологий и устройств [1–3]. Композитные пленки, состоящие из комбинаций магнитных и диэлектрических немагнитных компонентов, обладают уникальными свойствами, которые могут быть использованы в различных приложениях, таких как магнитоэлектроника, магнитные носители информации и сенсорные технологии [4, 5]. Композитные пленки: магнитный металл–диэлектрик привлекают большое внимание исследователей благодаря их уникальной способности к тонкой настройке магнитных свойств и высокой чувствительности к внешним электромагнитным полям [6]. Одним из интересных классов композитных материалов являются пленки, содержащие металлический сплав CoFeB и диэлектрический материал SiO₂, в которых имеется разное сочетание магнитной и

немагнитной фаз [7]. Проведенные ранее исследования показали, что магнитные свойства таких композитных пленок сильно зависят от их структуры, которая может варьироваться от гранулированных до магнитных полосовых структур и сплошных металлических матриц с диэлектрическими включениями в зависимости от концентрации металлического сплава x и толщины пленок [8]. Цель данной работы – установление связи магнитных свойств и их зависимостей от температуры и магнитного поля для композитных пленок (CoFeB+SiO₂) с их составом и микро- и наноструктурой. С этой целью в данной работе были проведены экспериментальные исследования температурных зависимостей намагниченности в интервале температур 2–400 К при магнитных полях 5 мТл и 5 Тл для композитных пленок с разной микро- и наноструктурой. Также были получены петли гистерезиса намагниченности для этих пленок при разных температурах 2, 100, 300 и 400 К при изменении магнитных полей от 0 до 5 Тл.

ПАРАМЕТРЫ НАПЫЛЕНИЯ ПЛЕНОК, СОСТАВЫ И ТОЛЩИНЫ

Объектом исследования в данной работе являются композитные пленки, которые представляют собой аморфные металлические и диэлектрические микро- и нано- области [9]. Эти пленки были синтезированы в Воронежском государственном техническом университете (ВГТУ) с использованием передовых технологий ионно-лучевой бомбардировки [10]. Синтез пленок осуществлялся на модернизированном вакуумном напылительном посту УВН-2М, специально адаптированном для проведения ионно-лучевой бомбардировки разных мишеней [11, 12]. В качестве мишеней использовались пластины из металлического сплава $\text{Co}_{0,52}\text{Fe}_{0,45}\text{V}_{0,2}$ и диэлектрического материала SiO_2 . Напыление пленок проводилось в атмосфере инертного газа аргона с давлением 0.02 Па, который обеспечивал стабильность распыления и минимизировал нежелательные химические реакции при напылении пленок. Подложкой для напыляемых пленок служил полимерный лист из полиэтилентерефталата формата А4 с размерами $297 \times 210 \text{ мм}^2$ и толщиной 30 мкм, который обеспечивал необходимую гибкость и температурную стабильность композитного материала. Перед напылением полимерная подложка проходила процесс ионной очистки, что позволяло значительно улучшать адгезию распыляемого вещества мишеней. Во время напыления пленок колпак с закрепленным листом из лавсановой подложки вращался со скоростью 1 оборот за 5 мин, время процесса напыления составляло 120 мин.

Для анализа химического состава композитных пленок применялся метод энергодисперсионного микроанализа (EDX) с использованием приставки AZTEC X-ACT, производства Oxford Instruments, интегрированной в систему СЭМ TESCAN MIRA3. При проведении анализа полученные спектры использовались для количе-

ственной оценки состава пленок, особенно для определения концентрации элементов металлического сплава Co, Fe, V. Для измерения толщины пленок получали изображение торца каждого образца, что позволяло визуализировать границу между пленкой и подложкой. При этом использовался детектор обратно рассеянных электронов, который обеспечивал высококонтрастные изображения, особенно чувствительные к различиям в атомном номере материалов. Контраст между пленкой и подложкой позволял четко определять границу раздела, что обеспечило возможность точного измерения толщины пленок. Результаты измерений толщины и состава пленок были систематизированы и представлены в табл. 1. В таблице используются следующие обозначения: d – толщина пленки, x – концентрация металлического сплава CoFeV, выраженная в атомных процентах. Образцы упорядочены в таблице, согласно последовательности напыления на полимерный лист, что позволяет проследить изменения характеристик пленок в зависимости от времени и условий при их напылении. Геометрия и размеры пластин SiO_2 подбирались такими, что почти все пленки, за исключением двух пленок № 1, 2 с $x = 45$ и 46 ат. % получались с послеперколяционной структурой [12].

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения магнитного момента пленок в интервале температур 2–400 К и магнитных полей 0–5 Тл проводились в Центре диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники научного парка Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ). Измерения намагниченности осуществлялись с использованием комплекса MPMS 3 SQUID для автоматизированных измерений, включающих в себя сверхпроводящий квантовый интерферометр-магнетометр СКВИД (Superconducting Quantum Interference Device (SQUID)) и термостат с регулировкой тем-

Таблица 1. Составы и толщины композитных пленок ($\text{CoFeV}+\text{SiO}_2$)

d , нм	x , ат. %	V	Co	Fe	O	Si	Структура	Номер пленки
556	46	4	22	20	38	16	G	1
684	45	4	22	19	39	16	G	2
741	51	4	25	22	33	16	GP-1	3
725	53	5	26	22	32	15	GP-1	4
761	54	4	26	24	31	15	GP-1	5
858	65	5	32	28	23	12	GP-2	6
864	69	5	34	30	20	11	GP-2	7
810	79	8	37	33	14	7	GP-2	8
759	83	10	39	34	11	6	MDI	9
680	85	10	40	35	9	6	MDI	10

ператур в интервале 1.9–400 К. Магнито-полевые зависимости намагниченности пленок при разных температурах 2, 100, 300, 400 К измеряли в автоматическом режиме при изменении величины и направления магнитного поля. Во время проведения всех измерений магнитное поле было направлено параллельно поверхности пленки. Такая ориентация магнитного поля обеспечивала минимальное влияние размагничивающего поля композитной пленки и позволяла точнее определить магнитный момент пленки. После проведения измерений, полученные значения магнитного момента пересчитывались в намагниченность образца, по которым и были построены температурные и магнито-полевые зависимости намагниченности (петли гистерезиса) для каждой пленки с разным составом и магнитной структурой.

СТРУКТУРА КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК

Для получения изображений рельефа поверхности пленок и магнито-фазового контраста (МФК) применялся атомно-силовой микроскоп (АСМ) INTEGRA PRIMA (NT-MDT, Россия), оснащенный кантилевером MFM10. На кантилевер MFM10 был установлен кремниевый зонд, покрытый тонким слоем магнитного сплава CoCr , толщиной 30 нм. Магнитный слой при-

дает зонду дополнительную чувствительность к магнитным полям на поверхности образца. Радиус кончика зонда составлял 40 нм, что обеспечивало пространственное разрешение магнитных структур около 20 нм. В ходе измерений частота внешней силы, действующей на кантилевер с зондом, настраивалась близкой к собственной частоте кантилевера в диапазоне частот от 70 до 90 кГц. Выбор частоты важен для оптимизации чувствительности измерений и минимизации влияния нежелательных вибраций и шумов. При сканировании поверхности пленки магнитный зонд взаимодействует с неровностями поверхности и с локальными магнитными полями, которые определяют фазу колебаний кантилевера в фиксированные моменты времени. Изменения фазы, или фазовое различие $\Delta\varphi$ относительно некоторой области пленки, являлись данными, регистрируемыми в процессе измерения на АСМ. Зарегистрированные изменения фазы $\Delta\varphi$ преобразовывались в визуальные изображения, которые отображали рельеф пленки и распределение магнитных однородных областей на поверхности композитных пленок. Далее из суммарного изображения изменения фазы вычиталось изображение рельефа поверхности пленок. После этого получались изображения магнито-фазового контраста (МФК) (рис. 1),

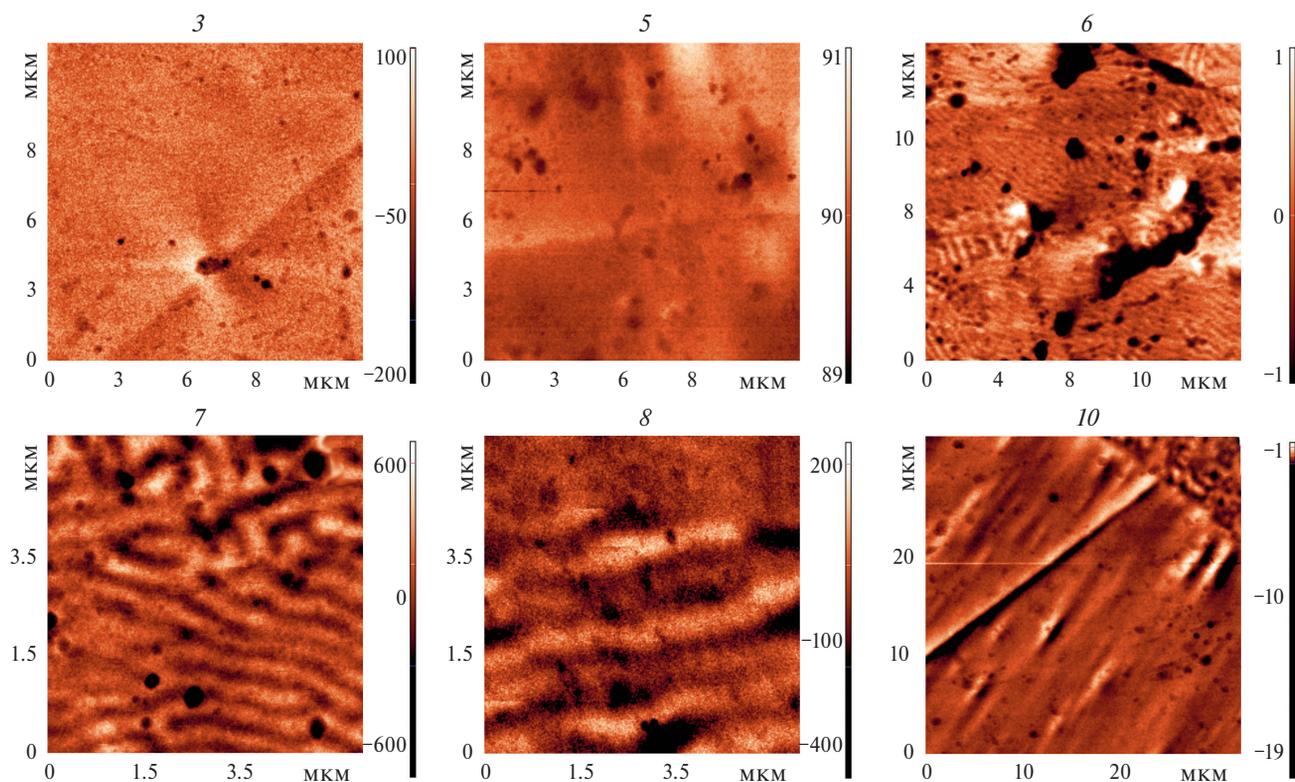


Рис. 1. Изображения магнито-фазового контраста композитных пленок ($\text{CoFeV}+\text{SiO}_2$). Номера фрагментов рисунка совпадают с номерами пленок, приведенных в табл. 1. Справа от изображений приведена вертикальная цветовая шкала, привязанная к значениям разности фаз в миллиградусах.

в котором области с разным знаком $\Delta\varphi$ имеют различные направления локального магнитного поля сканированного участка поверхности. По изображению МФК можно получить информацию о средних размерах гранул и однородных областей, поскольку магнитный зонд реагирует не только на изменение магнитных полей над поверхностью пленки [7]. Оценка средних размеров гранул по изображению МФК пленки № 3 на рис. 1 дает значения 20–50 нм. По изображению МФК можно получить также информацию о размерах, форме и ориентации магнитных областей [7]. Анализ изображений МФК композитных пленок с разной концентрацией металлического сплава x показал значительные различия в магнитной структуре (рис. 1). Как видно из рис. 1, пленки №3 ($x = 51$ ат. %) и №5 ($x = 54$ ат. %) обладают гранулярно-перколяционной структурой. На изображении МФК фрагмента 3, регистрируется слабое магнитное поле во всем окне сканирования пленки 10×10 мкм² с перколяционными областями малых размеров. Эта структура указывает на начало процессов перколяции при напылении пленок, когда скопления металлических частиц (гранул) начинают образовывать большие области, способные создавать над поверхностью пленки значительные однородные магнитные поля [7]. При большей концентрации $x = 65$ ат. %, для пленок с гранулярно-перколяционной структурой просматриваются магнитные полосы длиной более 4 мкм со слабо отличающейся намагниченностью в соседних полосах (фрагмент 6). С увеличением x до 69 ат. % соседние полосы имеют сильное отличие по создаваемому магнитному полю (фрагмент 7). Дальнейшее увеличение x приводит к значительному уширению этих магнитных полос (фрагмент 8). Для пленок с наибольшей концентрацией металлического сплава $x = 84$ ат. %

на изображениях пленки с окном сканирования 20×20 мкм² наблюдается однородно намагниченная область пленки, по которой идут параллельные полосы, которые могут быть созданы областями другой намагниченности (фрагмент 10). Это свидетельствует о том, что при высокой концентрации x , создаваемое над поверхностью пленки магнитное поле, становится более однородным в больших микрообластях пленки и соответствует металлической матрице с диэлектрическими включениями. Анализ изображений МФК пленок, полученных с помощью АСМ с использованием кантилевера с магнитным зондом [3, 6], показал, что пленки имеют различную микро- и наноструктуру, в том числе, и магнитную структуру (рис. 1). Пленки с низкой концентрацией металлического сплава $x = 45, 46$ ат. % имеют гранулированную структуру (эта структура в табл. 1 обозначена буквой G). Пленки с концентрациями $x = 51–65$ ат. % имеют неупорядоченную гранулярно-перколяционную структуру (эта структура обозначена как GP1). Пленки с большой концентрацией $x = 67–77$ ат. % имеют гранулярно-перколяционную структуру в виде полосовой зигзагообразной магнитной структуры (эта структура в таблице обозначена буквами GP2). При самой высокой концентрации $x > 85$ ат. % структура пленок представляет собой матрицу с диэлектрическими включениями (эта структура в таблице обозначена буквами MDI).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны температурные зависимости намагниченности насыщения $M(T)$ для композитных пленок ($\text{CoFeB} + \text{SiO}_2$) с девятью разными концентрациями металлического сплава x из интервала 45–85 ат. %, находящихся в магнитных полях 5 мТл и 5 Тл. Как видно из

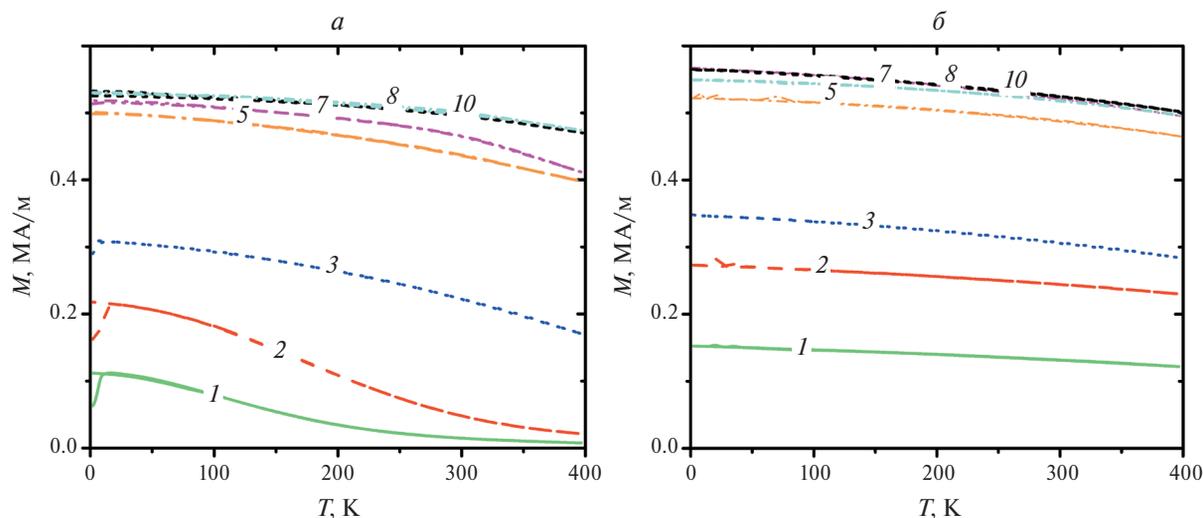


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности композитных пленок ($\text{CoFeB} + \text{SiO}_2$) в магнитных полях 5 мТл (а) и 5 Тл (б). Номера кривых совпадают с номерами пленок, приведенных в табл. 1.

рис. 2, для всех пленок, находящихся в магнитных полях 5 мТл и 5 Тл, наблюдается монотонное уменьшение намагниченности с ростом температуры от 20 до 400 К. Для пленок № 1, 2 с гранулированной структурой при малых магнитных полях 5 мТл наблюдается более быстрое уменьшение намагниченности с ростом температуры, чем для остальных пленок с гранулярно-перколяционной структурой. В больших магнитных полях 5 Тл для всех пленок наблюдается слабая зависимость намагниченности от температуры. Как и следовало ожидать, наибольшее значение намагниченности во всем интервале температур, наблюдается для пленки № 10 с наибольшей концентрацией металлического сплава $x = 85$ ат. %, для которой характерна структура в виде металлической матрицы с диэлектрическими включениями. Малое значение намагниченности в больших магнитных полях (рис. 2б) свойственно пленке № 1 с наименьшей концентрацией x , для которой характерна гранулированная структура. Для пленок № 1, 2, 3, имеющих гранулированную структуру, наблюдаются низкотемпературные максимумы намагниченности при температурах 10, 13, 5 К, соответственно (рис. 2б). Положения этих низкотемпературных максимумов $M(T)$ определяются равенством коэрцитивного поля и внешнего магнитного поля в 5 мТл. Разное положение низкотемпературных максимумов для пленок № 1, 2 с гранулированной структурой, задается разными значениями коэрцитивного поля для этих пленок, которое также сильно зависит и от температуры (рис. 3).

На рис. 3 представлены петли гистерезиса намагниченности пленок от магнитного поля до 40 мТл для композитных пленок ($\text{CoFeB}+\text{SiO}_2$) с семью концентрациями металлического сплава x при температурах: 2 К (рис. 3а) и 300 К (рис. 3б).

В экспериментах петли гистерезиса для всех пленок были получены в полях до 5 Тл. Для пленок № 7, 8 и 10 с большими $x = 69, 79$ и 85 ат. %, имеющих магнито-полосовую структуру и структуру в виде матрицы с диэлектрическими включениями, петля гистерезиса очень узкая и слабо изменяется при росте температуры с 2 на 300 К. Надо отметить, что для пленок № 1, 2, обладающих гранулированной структурой, петли гистерезиса очень широкие и демонстрируют значительное влияние на них температуры пленки.

На рис. 4 представлены концентрационные зависимости намагниченности насыщения (а) и коэрцитивной силы (б), равной ширине петли гистерезиса, для композитных пленок ($\text{CoFeB}+\text{SiO}_2$) с разной структурой при температурах 2, 100, 300 и 400 К. Структура пленок для разной концентрации x приведена в табл. 1. Намагниченность насыщения пленок с гранулярной и гранулярно-перколяционной структурой растет с увеличением концентрации x , а для пленок со структурой металлической матрицы, намагниченность слабо изменяется с концентрацией. Наибольший рост намагниченности в зависимости от x , наблюдается для пленок с гранулярно-перколяционной структурой, для которой растет объем перколяционных или протяженных металлических областей. Поведение коэрцитивной силы пленок при температуре 2 К имеет спадающий характер для всех концентраций x . Поведение коэрцитивной силы H_c пленок при других температурах 100, 300 и 400 К имеет разный характер и сильно зависит от температуры. Для пленок, с концентрациями $x = 46-51$ ат. %, включающими переход от гранулированной структуры к гранулярно-перколяционной структуре наблюдается минимум коэрцитивной силы H_c . Для пленок с

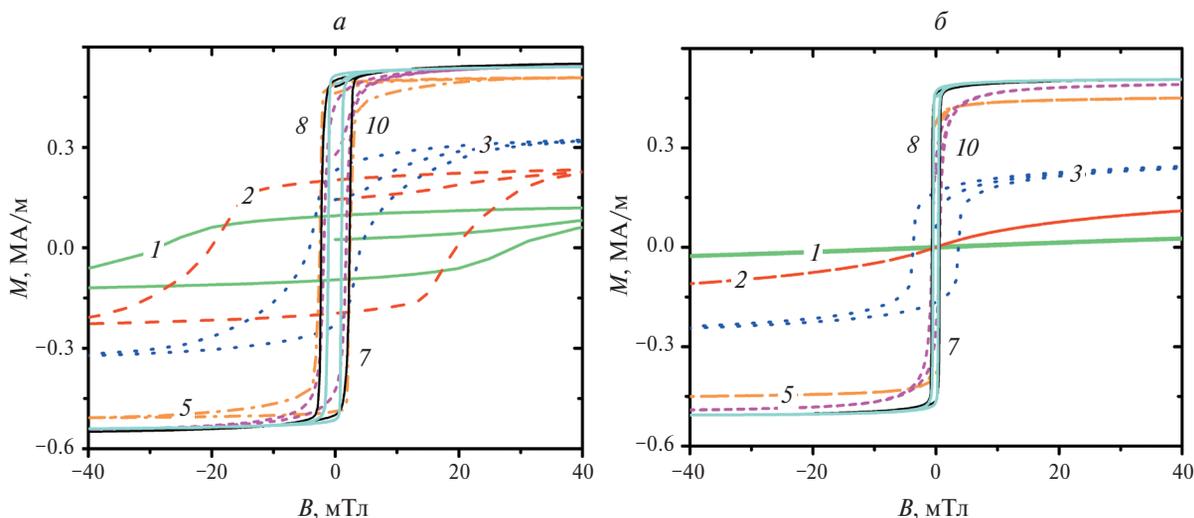


Рис. 3. Петли гистерезиса намагниченности композитных пленок ($\text{CoFeB}+\text{SiO}_2$) при температурах: 2 (а) и 300 К (б). Номера кривых совпадают с номерами пленок, приведенных в табл. 1.

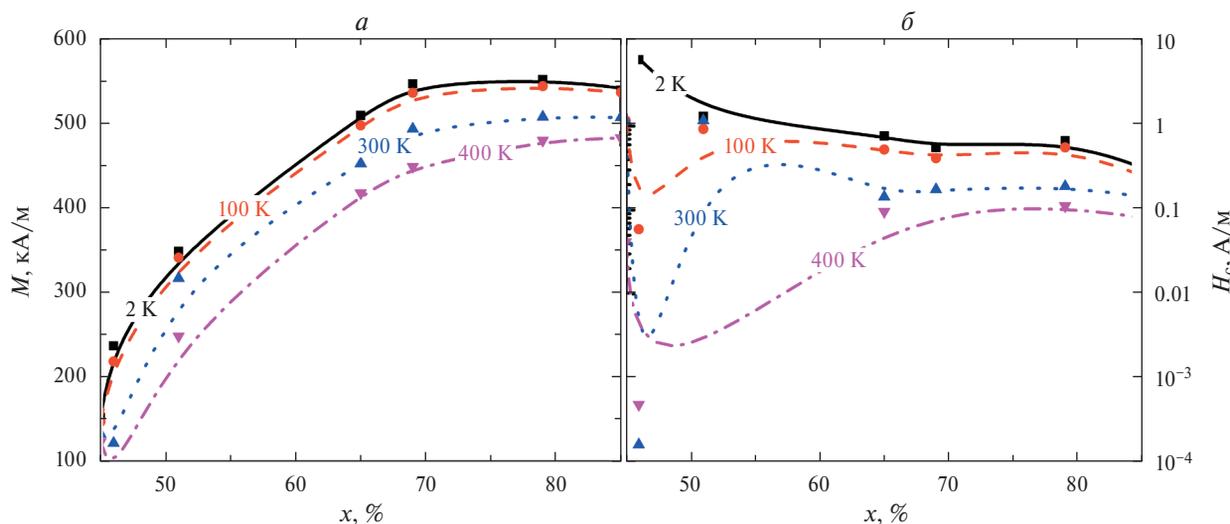


Рис. 4. Концентрационные зависимости намагниченности (а) и коэрцитивной силы H_c (б) композитных пленок (CoFeB+SiO₂) при температурах измерений $T = 2, 100, 300$ и 400 К. Температуры измерений соответствующих параметров приведены рядом с кривыми.

$x = 55-75$ ат. % с гранулярно-перколяционной структурой наблюдается рост и дальнейшее насыщение коэрцитивной силы H_c с увеличением концентрации x при $T = 400$ К. Для пленок с $x = 80-85$ ат. % со структурой металлической матрицы наблюдается незначительный спад коэрцитивной силы H_c с увеличением концентрации x в исследованиях при всех температурах $T = 2, 100, 300$ и 400 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного исследования были изучены структура и магнитные свойства композитных пленок (CoFeB+SiO₂) с разными концентрациями металлического сплава $x = 45-85$ ат. %. Структура композитных пленок с ростом концентрации x изменяется от гранулированной структуры с $x = 45, 46$ ат. % до гранулярно-перколяционной структуры с $x = 0.51-0.79$, а с дальнейшим ростом x от 0.8 структура преобразуется в металлическую матрицу с диэлектрическими включениями. Анализ поведения коэрцитивной силы исследованных композитных пленок показал, что ее величина в значительной степени задается типом структуры композитных пленок, которая определяется концентрацией металлического сплава x и толщиной пленок. Для пленок с концентрациями $x = 45-60$ ат. %, включающей переход от гранулярной структуры к гранулярно-перколяционной структуре, коэрцитивная сила H_c нелинейно зависит от концентрации x , сначала уменьшается, затем увеличивается, а затем выходит в насыщение при высоких температурах 100, 300 и 400 К. Анализ температурных зависимостей намагниченности и коэрцитивной силы показывает, что структура пленок, задаваемая содержанием металлического сплава пленок x , оказывает существенное влияние

на температурное поведение магнитных свойств композитных пленок (CoFeB+SiO₂). Наибольшую чувствительность к статическим магнитным полям демонстрируют композитные пленки с магнито-полосной структурой с концентрациями $x = 65-79$ ат. %, что подчеркивает перспективность их использования в высокочувствительных магнитных устройствах. Намагниченность пленок со структурой металлической матрицы слабо зависит от температуры, что делает материалы, выполненные на основе таких пленок, особенно ценными для применения в магнитных устройствах, где требуется высокая температурная стабильность.

Исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-72-20048).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калашников В.С., Коледов В.В., Шавров В.Г. и др. // Радиотехн. и электрон. 2023. Т. 68. № 4. С. 338.
2. Sinan A., Fulden U.K., Cansu I., Kevser K. // Biotechnol. Bioengin. 2021. V. 118. No. 8. P. 2906.
3. Милейко С.Т., Колчин А.А., Гальшев С.Н. и др. // Композиты и наноструктуры. 2020. Т. 12. № 3(47). С. 88.
4. Lalitha A.K., Kasi I.V., Diwakar B.S. et al. // Mater. Today Proc. 2019. V. 18. No. 6. P. 2182.
5. Huai Zhang, Yajiu Zhang, Zhipeng Hou et al. // Mater. Futures. 2023. V. 2. No. 3. Art. No. 032201.
6. Рьльков В.В., Николаев С.Н., Демин В.А. // ЖЭТФ. 2018. Т. 153. № 3. С. 424; Rylkov V.V., Nikolaev S.N., Demin V.A. et al. // JETP. 2018. V. 126. No. 3. P. 353.
7. Котов Л.Н., Устюгов В.А., Власов В.С. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 3. С. 441; Kotov L.N., Ustyugov V.A., Vlasov V.S. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 3. P. 385.
8. Котов Л.Н., Уткин А.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В. // Вест. ЮУрГУ. Сер. «Матем. Механ. Физика». 2023. Т. 15. № 4. С. 85.

9. Cheng Zhang, Chengang Ji, Yong-Bum Park et al. // Adv. Opt. Mater. 2021. V. 9. No. 3. Art. No. 2001298.
10. 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.
11. Казанцева Н.Е., Пономаренко А.Т., Шевченко В.Г. и др. // Физ. и хим. обраб. матер. 2002. № 1. С. 5.
12. Ситников А.В. Электрические и магнитные свойства наногетерогенных систем металл-диэлектрик. Дисс... докт. физ.-мат. наук. Воронеж, 2010. 320 с.

Temperature dependencies of magnetization and hysteresis loops of composite films (CoFeB+SiO₂) with different compositions and structure

L. N. Kotov^{a,*}, A. A. Utkin^a, I. V. Semyashkin^a, Yu. E. Kalinin^b, A. V. Sitnikov^b

^aSyktvyvkar State University, Syktvyvkar, 167001

^bVoronezh State Technical University, Voronezh, 394006

*e-mail: kotovln@mail.ru

Temperature dependences of magnetization of composite films (CoFeB+SiO₂) with different concentrations of metal alloy $x = 45-85$ at. % with different micro- and nanostructure at temperatures of 2–400 K in magnetic fields of 5 mT and 5 T were obtained. Hysteresis loops of magnetization of films with different x in magnetic fields up to 5 T at temperatures of 2, 100, 300, and 400 K were obtained. It was shown that films with granular structure are characterized by a wider hysteresis loop and have a stronger dependence of magnetization on temperature compared to films with granular-percolation structure and films with a structure in the form of a metal matrix with dielectric inclusions.

Keywords: composite metal-dielectric films, magnetic structure, magnetization, temperature dependences, hysteresis loops