

Влияние элементного состава металлической фазы композитов Co-MgF_2 и CoFeZr-MgF_2 на магнитотранспортные свойства

© Т.В. Трегубова, О.В. Стогней, И.М. Трегубов

Воронежский государственный технический университет,
Воронеж, Россия

E-mail: ttv1507@ya.ru

Поступила в Редакцию 12 мая 2023 г.

В окончательной редакции 14 сентября 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Исследованы структура и магнитотранспортные свойства наногранулированных тонкопленочных композитов $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{47}\text{Fe}_{42}\text{Zr}_{11})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ в широком диапазоне концентраций металлической фазы ($14 \leq x$, at.% ≤ 62 и $15 \leq x$, at.% ≤ 55 , соответственно). Доперколяционные композиты проявляют отрицательное туннельное магнитосопротивление с максимальными значениями 7% в композитах $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ и 3.25% в композитах $(\text{Co}_{47}\text{Fe}_{42}\text{Zr}_{11})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$. Композиты $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$, в отличие от композитов $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$, проявляют положительное туннельное магнитосопротивление. Предполагается, что причиной положительного магниторезистивного эффекта является большая величина магнитной анизотропии металлической фазы композитов, сформированной из гексагонального кобальта.

Ключевые слова: наногранулированные композиты, магнитосопротивление, анизотропия, термическая устойчивость.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56747.5144k

Образцы композитов $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{47}\text{Fe}_{42}\text{Zr}_{11})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ получены методом ионно-лучевого распыления составных мишеней. Толщина полученных пленок варьируется от 1 до $3 \mu\text{m}$ в зависимости от концентрации металлической фазы. Элементный состав композитов контролировался с помощью электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (JXA-840). Структура исследовалась с помощью рентгенодифракционного анализа (BRUKER D2 Phaser). Для исследования электрических и магниторезистивных свойств композитных образцов применялся двухзондовый потенциометрический метод. Магнитосопротивление образцов исследовалось в двух геометриях. Основные измерения осуществлялись при параллельной ориентации электрического тока, протекающего через образец, и внешнего магнитного поля. Для подтверждения изотропности магниторезистивного эффекта проводились дополнительные измерения, в которых ток был ориентирован перпендикулярно полю. Магнитные свойства композитов изучались с помощью вибрационного магнетометра. Исследование магнитных и магниторезистивных свойств осуществлялось с использованием одной и той же намагничивающей системы, что обеспечивало адекватность сопоставления полученных характеристик. Все измерения были проведены при комнатной температуре.

Полученные для исследований композиты отличаются составом металлической фазы: в первой композитной системе металлическая фаза сформирована из чистого кобальта, во второй — металлическая фаза сформирована из сплава $\text{Co}_{47}\text{Fe}_{42}\text{Zr}_{11}$. Цирконий в этом сплаве является элементом-аморфизатором поэтому при напылении данного материала, структура формируемых пленок

является, как правило, аморфной [1–3]. Однако в напыленных композитах $(\text{Co}_{47}\text{Fe}_{42}\text{Zr}_{11})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ рентгеноструктурный анализ показал, что металлическая фаза является кристаллической, причем структура этой фазы соответствует сплаву CoFe с кубической структурой (пространственная группа $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, $a = 2.8552 \text{ \AA}$). Более того, угловое положение дифракционных пиков практически соответствует табличным значениям, наблюдается лишь незначительное смещение 2Θ в область больших углов на $0.1\text{--}0.3$ градуса. Это свидетельствует о том, что в металлической фазе отсутствует увеличение параметра решетки, которое должно было бы наблюдаться в случае „растворения“ 11 at.% циркония. Диэлектрическая фаза В композитов $(\text{Co}_{47}\text{Fe}_{42}\text{Zr}_{11})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ также имеет кристаллическую структуру, причем установлено наличие двух модификаций. Тетрагональный MgF_2 (P42/mnm , $a = 4.69 \text{ \AA}$, $c = 3.096 \text{ \AA}$) являющийся равновесной фазой и тетрагональный MgF_2 с измененной решеткой (P4/nmm , $a = 4.06 \text{ \AA}$, $c = 3.82 \text{ \AA}$). Полученные результаты позволяют предполагать, что в процессе формирования композитной структуры (происходящем в результате самоорганизации конденсирующихся атомов) атомы циркония растворяются во фториде магния. При этом металлический сплав, обедненный аморфизатором, кристаллизуется, а фторид магния образует две модификации, одна из которых, MgF_2 (P4/nmm), является метастабильной и стабилизируется растворенным цирконием. Данная модификация исчезает после вакуумного отжига композитов при 350°C [4], в то время как первая модификация фторида (P42/mnm , $a = 4.69 \text{ \AA}$, $c = 3.096 \text{ \AA}$) — сохраняется.

Композиты $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ также являются кристаллическими: металлическая фаза — гексагональный ко-

Положение порога перколяции в композитах металл-диэлектрик

Состав композита	Положение порога перколяции, at.% Me	Состав композита	Положение порога перколяции, at.% Me
$\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$	35	$\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$	52
		$\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$	64
$(\text{Co}_{47}\text{Fe}_{42}\text{Zr}_{11})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$	27	$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$	40
		$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_n)_{100-x}$	50
		$(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$	50
		$(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_n)_{100-x}$	44

балът, диэлектрическая фаза — тетрагональный фторид магния (P42/mnm, $a = 4.69 \text{ \AA}$, $c = 3.096 \text{ \AA}$). Таким образом, обе исследованные системы, несмотря на различие в элементном составе металлических фаз, являются полностью кристаллическими.

Исследование электрических свойств полученных нанокompозитов показало, что концентрационное положение электрического порога перколяции значительно смещено в область с меньшим содержанием металлической фазы по сравнению с композитами, сформированными на основе оксидных диэлектриков, см. таблица [5,6–8]. Положение порога перколяции во всех приведенных системах определялось по единой методике [5]. По всей видимости, смещение порога перколяции обусловлено более высокой химической активностью магния по сравнению с элементами, образующими оксидные фазы композитов (кремнием или алюминием).

Независимо от состава металлической фазы доперколяционные композиты характеризуются наличием отрицательного туннельного магнитосопротивления (МС). Максимальные значения МС обнаружены вблизи порога перколяции как в композитах $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$, так и в композитах $(\text{Co}_{47}\text{Fe}_{42}\text{Zr}_{11})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ [7]. Однако абсолютные значения МС композитов разных систем отличаются почти в два раза. Максимальное значение МС, достигающее 7%, наблюдается в композитах $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ в то время как в композитах $(\text{Co}_{47}\text{Fe}_{42}\text{Zr}_{11})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ максимум МС составляет 325%. Характерно, что максимальное значение магнитосопротивления, полученное в системе $(\text{Co}_{47}\text{Fe}_{42}\text{Zr}_{11})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$, композитах близко по величине к максимальному значению, полученному в с кислородной матрицей $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{SiO}_2)_{100-x} = 3.8\%$ [8], а значение МС композитов $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ сопоставимо с магнитосопротивлением композитов $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ (6.5%) [9]. Это подтверждает тезис о том, что величина магниторезистивного эффекта во многом определяется составом металлической фазы [5].

Магниторезистивный эффект, наблюдаемый в нанокompозитах $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$, отличается от такового в нанокompозитах $(\text{Co}_{47}\text{Fe}_{42}\text{Zr}_{11})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ не только величиной, но и тем, что в образцах $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ помимо обычного отрицательного магнитосопротивле-

ния наблюдается также и изотропное положительное магнитосопротивление (ПМС) (рис. 1, а). Изотропность ПМС проявляется в том, что величина и форма полевой зависимости магнитосопротивления композитов не зависит от взаимной ориентации электрического тока и магнитного поля. Форма кривых одинакова как при параллельной, так и при перпендикулярной ориентации поля и тока. Это доказывает туннельную природу

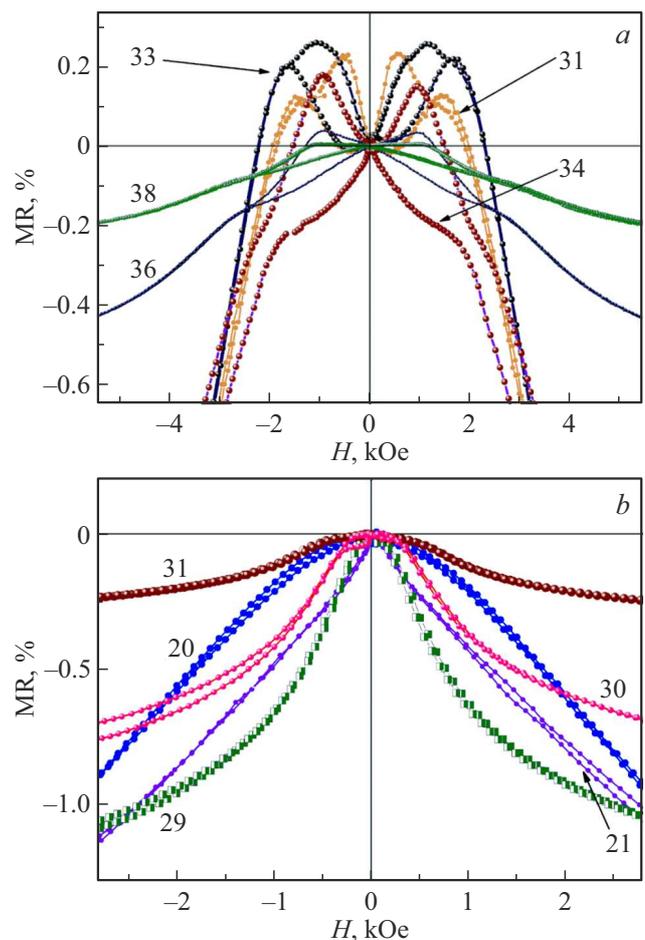


Рис. 1. Полевые зависимости магнитосопротивления композитов $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ (а) и $(\text{CoFeZr})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ (б) с различной концентрацией металлической фазы. Концентрация металлической фазы (at.%) приведена на графиках.

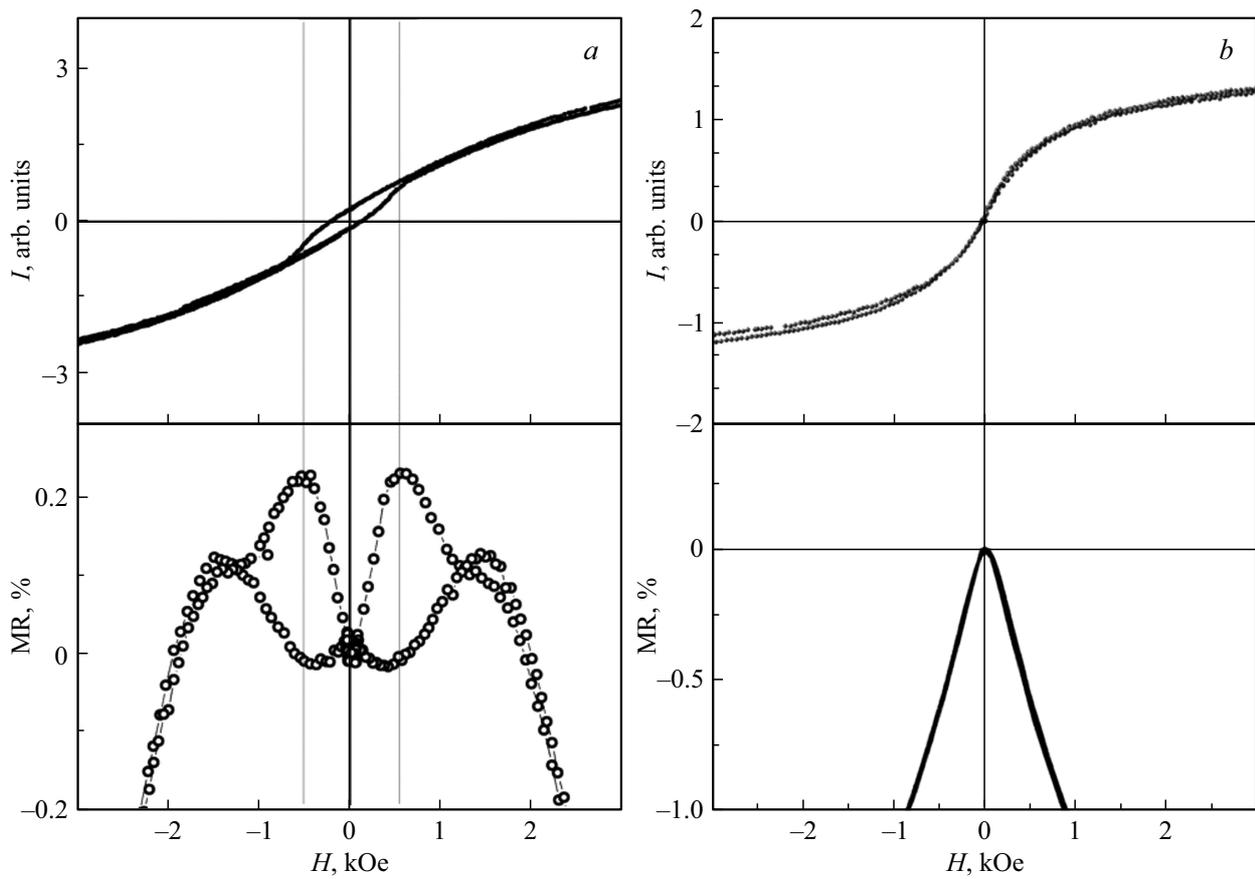


Рис. 2. Зависимости намагниченности и магнитосопротивления от напряженности магнитного поля для композита $\text{Co}_{32}(\text{MgF}_2)_{68}$ (a) и $(\text{CoFeZr})_{26}(\text{MgF}_2)_{74}$ (b).

ПМС. ПМС наблюдается лишь в образцах, расположенных на пороге перколяции (31–38 at.% Co), то есть в образцах со сложной морфологией, содержащей не только отдельные гранулы, но и начинающие формироваться перколяционные кластеры [5]. Вместе с тем, очевидно, что такая же морфология существует и в композитах $(\text{Co}_{47}\text{Fe}_{42}\text{Zr}_{11})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$, расположенных на пороге перколяции, однако, там ПМС не наблюдается (рис. 1, b). Важно отметить, что ранее положительное туннельное магнитосопротивление наблюдалось в доперколяционных композитах с кобальтовой металлической фазой, но с оксидной матрицей: $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ и Co-SiO_2 [9–11]. Отсюда следует, что появление ПМС связано с особенностями физических свойств наноразмерной фазы кобальта. По всей видимости, это обусловлено большой магнитной анизотропией кобальта, имеющего гексагональную структуру. Магнитная анизотропия важна для процессов переориентации магнитных моментов гранул и кластеров внешним полем и во многом определяет полевые зависимости сопротивления композитных материалов [5,9,11]. Сопоставление констант магнитной анизотропии для ГПУ Co ($K_1 = 6.81 \cdot 10^5$, $K_2 = 1.75 \cdot 10^5 \text{ kJ/m}^3$ [12]) и кристаллического сплава $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ ($K_1 = -6.8 \cdot 10^{-1}$, $K_2 = -3.90 \text{ kJ/m}^3$ [13]) пока-

зывает, что разница в значениях превышает пять порядков. Это означает, что в слабых магнитных полях композиты $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$, находящиеся на пороге перколяции и обладающие сложной морфологией (одновременное присутствие в структуре композита как наногранул, так и сравнительно больших кластеров), перемагничиваются не так, как композиты $(\text{Co}_{47}\text{Fe}_{42}\text{Zr}_{11})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ с аналогичной сложной морфологией. В композитах с металлической фазой из сплава CoFe с низкой анизотропией происходит одновременное перемагничивание как гранул, так и кластеров, в то время как в композитах с высокоанизотропной металлической фазой кобальта сначала перемагничиваются гранулы и лишь затем начинают перемагничиваться кластеры, у которых анизотропия выше вследствие их более крупного размера. Таким образом, в композитах с кобальтовой металлической фазой в слабых магнитных полях реализуется максимальная разориентация магнитных моментов (гранулы уже перемагничены, а кластеры еще нет) [9], что приводит к максимуму сопротивления не в нулевом поле, как это имеет место в композитах $(\text{Co}_{47}\text{Fe}_{42}\text{Zr}_{11})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$, а в некотором, отличном от нуля, поле (рис. 1, a).

Тот факт, что на процессы переориентации магнитных моментов гранул и кластеров в композитах

$\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ влияет анизотропия подтверждается видом кривых перемагничивания. На рис. 2, *a* приведены полевые зависимости намагниченности и магнитосопротивления композита $\text{Co}_{32}(\text{MgF}_2)_{68}$, находящегося на пороге перколяции. Величина МС в этом образце в поле 9 кОе составляет 2.5%, однако, при этом на кривой намагничивания явно присутствует магнитный гистерезис. Обычно, наличие магнитного гистерезиса в композитных образцах означает, что состав образца находится „за“ порогом перколяции, в нем формируются макроскопические домены и с магнитной точки зрения это уже не суперпарамагнетик, а ферромагнетик [5,10]. В таких композитах магниторезистивный эффект не наблюдается поскольку исчезает физическая причина для его проявления: магнитные моменты соседних гранул ориентированы параллельно друг — другу независимо от наличия или отсутствия магнитного поля, следовательно и величина туннельного тока одинакова в поле и без поля. Однако в нашем случае (рис. 2, *a*) присутствует как МС, так и магнитный гистерезис. Это связано с тем, что причиной гистерезиса является не пиннинг доменных стенок, а магнитная анизотропия наноразмерных кластеров кобальта. Более того, значение поля анизотропии, определяемое по кривой перемагничивания, точно совпадает с полем, соответствующим максимуму магнитосопротивления. Иными словами, в поле, в котором магнитный гистерезис „смыкается“, начинается перемагничивание кластеров и это означает, что система магнитных моментов гранул и кластеров начинает становиться более коллинеарной. Это приводит к возрастанию вероятности туннелирования электронов между гранулами и кластерами и, соответственно, к снижению электросопротивления, что и наблюдается в эксперименте (рис. 2, *a*). Характерно, что в композите $(\text{Co}_{47}\text{Fe}_{42}\text{Zr}_{11})_{26}(\text{MgF}_2)_{74}$, находящимся на пороге перколяции и имеющим сложную морфологию отсутствует как ПМС, так и магнитный гистерезис (рис. 2, *b*). Причина этого — низкое значение магнитной анизотропии металлической фазы, что обуславливает одновременное перемагничивание как гранул, так и кластеров.

Таким образом, элементный состав металлической фазы композитов $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{47}\text{Fe}_{42}\text{Zr}_{11})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ определяет характер их магнитотранспортных свойств вблизи порога перколяции. В композитах $\text{Co}_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ наличие большой кристаллографической анизотропии у наногранул кобальта приводит к появлению положительного магниторезистивного эффекта, а также к одновременному проявлению магнитного гистерезиса и магниторезистивного эффекта, что не характерно для композитов. В композитах $(\text{Co}_{47}\text{Fe}_{42}\text{Zr}_{11})_x(\text{MgF}_2)_{100-x}$ с низкой анизотропией металлической фазы (CoFe) магнитные и магниторезистивные свойства типичны для композитов металл-диэлектрик.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект FZGM-2023-0006).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.A. Fedotova, A. Saad, A. Larkin, V. Fedotova, Y. Pilyashuk, A. Fedotov, Y. Kalinin, A. Sitnikov. In: 9th IEEE Conf. on Nanotech. Genoa, Italy (2009). P. 651.
- [2] J.-O. Song, S.-R. Lee. *JMMM* **310** (2007). DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.10.608
- [3] J.A. Fedotova, A.V. Pashkevicha. *JMMM* **511** 166963 (2020). DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.166963
- [4] O.V. Stognei, T.V. Tregubova, I.M. Tregubov. *Lett. Mater.* **13**, 2, 109 (2023). DOI: <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2023-2-109-114>
- [5] С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах. БИНОМ. Лаборатория знания, М. (2012). С. 136–138.
- [6] I.A. Svito, A.K. Fedotov, A. Saad, P. Zukowski, T.N. Koltunowicz. *J. Alloys. Comp.* **699**, 818 (2017). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.043>
- [7] T.V. Tregubova, O.V. Stognei, V.V. Kirpan, A.V. Sitnikov. In: *EPJ Web of Conf. MISM* **185**, 01014 (2018). DOI: [org/10.1051/epjconf/201818501014](https://doi.org/10.1051/epjconf/201818501014)
- [8] O.V. Stognei, V.A. Slyusarev. *Microelectron. Eng.* **69**, 2–4, 476 (2003). DOI: 10.1016/s0167-9317(03)00359-9
- [9] A. Granovsky, Y. Kalinin, A. Sitnikov, O. Stognei. *Phys. Procedia* **82**, 45 (2016). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.05.009>
- [10] О.В. Стогней, А.В. Ситников, Ю.Е. Калинин, С.Ф. Авдеев, М.Н. Копытин. *ФТТ* **49**, 1, 158 (2007).
- [11] A.A. Timofeev, S.M. Ryabchenko, A.F. Lozenko, P.A. Trotsenko, O.V. Stognei, A.V. Sitnikov, S.F. Avdeev. *Low Temp. Phys.* **33**, 11, 974 (2007). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2747075>
- [12] С.Ф. Авдеев, В.В. Стрельникова, А.В. Ситников. *Вестн. Воронеж. гос. тех. ун-та*, **33**, 11, 1282 (2007).
- [13] W.R. Angus, J. Favéde, J. Hoaru, A. Pascault, John H. Van Vleck. *Phys. Today* **22**, 7, 86 (1969). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3035705>

Редактор Т.Н. Василевская