

В.С. СТАЩУК,¹ В.Г. КРАВЕЦЬ,¹ В.О. ЛИСЮК,² О.П. ПОЛЯНСЬКА,¹
В.В. СТУКАЛЕНКО,¹ А.Л. ЯМПОЛЬСЬКИЙ¹

¹ Фізичний факультет, Київський національний університет імені Тараса Шевченка
(Просп. Акад. Глушкова, 4, Київ 03022; e-mail: svv@univ.kiev.ua)

² Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
(Просп. Науки, 41, Київ 03028)

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І СТРУКТУРА

УДК 535, 538.91, 53.087.4

НАНОКОМПОЗИТІВ $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x (\text{SiO}_2)_{100-x}$

В роботі на основі вимірювань в спектральному інтервалі $\lambda = 0,24-1,0$ мкм ($h\nu = 1,24-5,15$ eV) еліпсометричних параметрів Δ та Ψ досліджено спектральні залежності оптичної провідності $\sigma(h\nu)$ аморфних феромагнітних сплавів в діелектричній матриці $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x (\text{SiO}_2)_{100-x}$ при різних значеннях x . Розміри феромагнітних частинок змінювалися в інтервалі приблизно від 2 до 10 нм. Структурні дослідження нанокompозитів проводилося за допомогою скануючого атомно-силового мікроскопа. Встановлено, що оптичні властивості нанокompозитів при різних концентраціях металеві фази залежать не лише від доли цієї фази, а й від властивостей інтерфейсних областей, і ці властивості суттєво різні при концентраціях, вищих і нижчих порогу перколяції.

Ключові слова: феромагнітні сплави, еліпсометрія, оптична провідність, міжзонні переходи, перколяція.

1. Вступ

На сьогодні добре вивчені електричні та магнітні властивості [1–4] нанокompозитів $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x (\text{SiO}_2)_{100-x}$, а також, в деякій мірі, оптичні і магнітооптичні властивості [5–8]. Однак в цих роботах не з'ясований механізм поглинання світла такими складними об'єктами. Практичний інтерес до металевих нанокompозитів в діелектричній матриці викликаний перспективами їхнього застосування в якості магнітних головок для запису і зчитування інформації [3]. Для створення головок магнітного запису наразі широко застосовуються аморфні магнітні сплави на основі феруму та кобальту. В області низьких частот вони мають хороші магнітні властивості. Проте у високочастотній області їх застосування ускладнюється внаслідок зроста-

ючих втрат на струми Фуко [3]. Очевидно, що для зменшення цих втрат необхідно збільшувати питомий електричний опір магнітних сплавів. Одним з шляхів вирішення даної задачі є застосування композиційних наноструктурних матеріалів на основі аморфних феромагнітних сплавів з діелектриком. Такі композити складаються з металевих гранул нанометрового розміру, які хаотично розподілені у діелектричній матриці [4]. В якості діелектричних наповнювачів використовують оксиди силіцію або алюмінію. Завдяки цьому суттєво збільшується питомий електроопір і тому значно розширюється частотний діапазон магнітних матеріалів. Згадані нанокompозити характеризуються високими механічною міцністю і корозійною стійкістю [8]. Потрібно також враховувати, що нанокompозити є не двофазовою, а багатфазовою системою, і характеризуються складною електронною будовою [7–9]. Зокрема, встановлено [10], що поряд з йонами d -металів Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} в погли-

© В.С. СТАЩУК, В.Г. КРАВЕЦЬ, В.О. ЛИСЮК,
О.П. ПОЛЯНСЬКА, В.В. СТУКАЛЕНКО,
А.Л. ЯМПОЛЬСЬКИЙ, 2017

нанні в рентгенівській області беруть участь також йони оксигена, який утворює оксиди перехідних металів, а також йони силіцію, і, в меншій мірі, бору. Питомий електричний опір ρ нанокompatитів суттєво залежить від їх складу [3, 4]. У діапазоні концентрацій $x \sim 35-50$ ат.% у зразків композитів $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}$ спостерігається плавний перегиб концентраційної залежності $\rho(x)$, що підтверджує висновки моделі теорії перколяції [3] у разі нульової провідності діелектричних областей. Для даних композитів $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}$ значення порогу перколяції відповідає концентрації $x \approx 47\%$ [3, 4].

2. Методика отримання зразків. Методи вимірювання

Зразки композиційних наноструктур аморфний металевий сплав-діелектрик були отримані в атмосфері аргону розпорощенням йонним променем суміші металевої і діелектричної компонент з відповідними частками. Вони являли собою наноструктурні гранули аморфного феромагнітного сплаву $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})$, упродовженних в аморфну діелектричну матрицю SiO_2 . Концентрація магнітної фази змінювалася від 19 до 56 ат.%. Товщина плівок нанокompatитів, нанесених на скляні підкладки, приблизно дорівнювала 1 мкм. При такому методі отримання зразків розміри феромагнітних частинок зазвичай змінюються в інтервалі 2–7 нм [10]. Отож, структура отримуваних нанокompatитів є сукупністю включень аморфного металевого сплаву, які хаотично розподілені в аморфній діелектричній матриці. Така двофазна (гетерогенна) структура характерна не лише для досліджуваних в роботі композитів $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}$, а й для інших подібних до неї.

Спектральні вимірювання еліпсометричних параметрів Δ і Ψ проводились в широкій області спектру $\lambda = 0,24-1,0$ мкм ($h\nu = 1,24-5,15$ еВ) на стандартному спектральному еліпсометрі Woollam Ellipsometr M-2000. Дослідження оптичних властивостей гранульованих нанокompatитів було проведено з використанням методу відбивної еліпсометрії. Вибір меж вимірювань обумовлений сильним поглинанням в цій області спектру в нанокompatитах з великою концентрацією гранул. Суть методу полягає у вимірюванні еліпсометричних кутів Δ і Ψ при різних енергіях фотонів $h\nu$ і різних кутах па-

діння Φ . У разі простої моделі напівнескінченного ізотропного середовища зразка в середовищі з дійсним показником заломлення, рівним 1 (повітря), дійсну ε_1 і уявну ε_2 частини діелектричної проникності $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ можна визначити за формулами [11]

$$\varepsilon_1 = a^2 - b^2 + \sin \varphi, \quad \varepsilon_2 = 2ab, \quad (1)$$

де

$$a = \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi (1 - \operatorname{tg}^2 \Psi) / (1 + (\operatorname{tg} \Psi)^2 + 2 \operatorname{tg} \Psi \cos \Delta),$$

$$b = \sin \varphi \operatorname{tg} \varphi (2 \operatorname{tg} \Psi \sin \Delta) / (1 + (\operatorname{tg} \Psi)^2 + 2 \operatorname{tg} \Psi \cos \Delta), \quad (2)$$

φ – кут падіння, Ψ – азимут відновленої лінійної поляризації, Δ – різниця фаз між p і s -компонентами напруженості відбитого світла. На основі отриманих співвідношень (1), (2) визначають оптичну провідність $\sigma = 2\pi\varepsilon_0\varepsilon_2\nu$; тут ε_0 – діелектрична проникність вакууму, ν – частота світла.

3. Результати досліджень і їх обговорення

Вихідними для досліджень оптичних властивостей нанокompatитів були виміряні спектральні залежності еліпсометричних параметрів Δ і Ψ усіх зразків у спектральному інтервалі $h\nu = 1,24-5,15$ еВ при різних кутах падіння світла ($\Phi = 55, 65$ та 75°). Для прикладу на рис. 1 наведено криві дисперсії еліпсометричних параметрів: азимута відновленої лінійної поляризації $\Psi(\lambda)$ та різниці фаз $\Delta(\lambda)$ для одного із композитів $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_{41}(SiO_2)_{59}$, які були вихідними для обчислення оптичних характеристик не лише цього композиту, а й усіх інших досліджуваних структур. Видно, що значення Ψ і Δ суттєво залежать не лише від довжини хвилі, а і від кута падіння Φ , і значення Ψ змінюються в інтервалі $\approx 21-34^\circ$; в той же час величина Δ змінюється в значно ширшому інтервалі $20-150^\circ$. Проте, як відомо [11], точність вимірювання еліпсометричних параметрів Δ та Ψ , а, значить, і оптичних сталих n і κ , найвища при головному куті падіння Φ , коли величина Δ дорівнює 90° . Тому в подальшому будемо аналізувати лише ті дані, які відповідають цьому критерію. Як видно з рис. 1, головним кутом для даного зразка приблизно для середньої довжини хвилі λ досліджуваного спектрального інтервалу є кут падіння

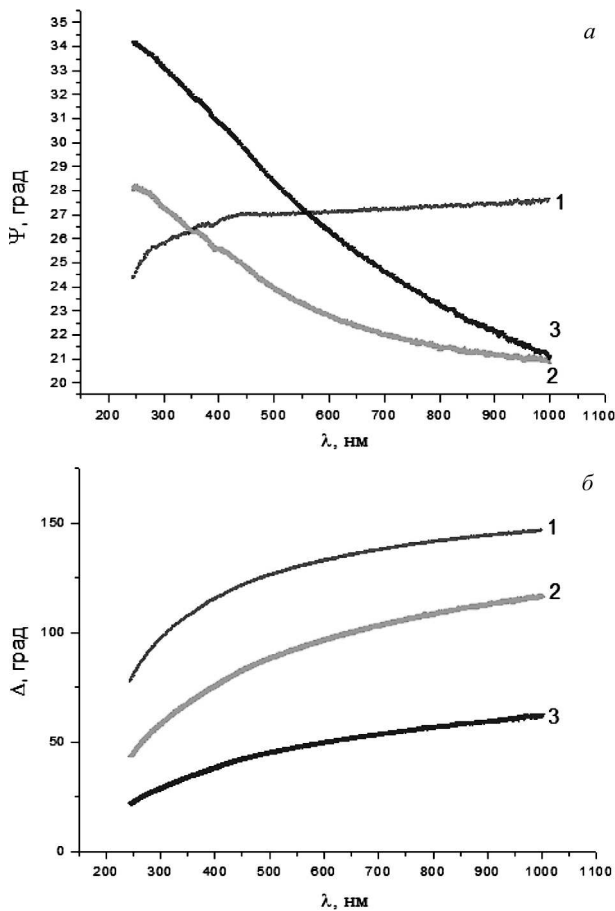


Рис. 1. Дисперсійні залежності азимута відновленої лінійної поляризації Ψ (а) та різниці фаз Δ (б) нанокompозиту $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{41}(\text{SiO}_2)_{59}$ при кутах падіння $\Phi = 55$ (1), 65 (2) та 75° (3)

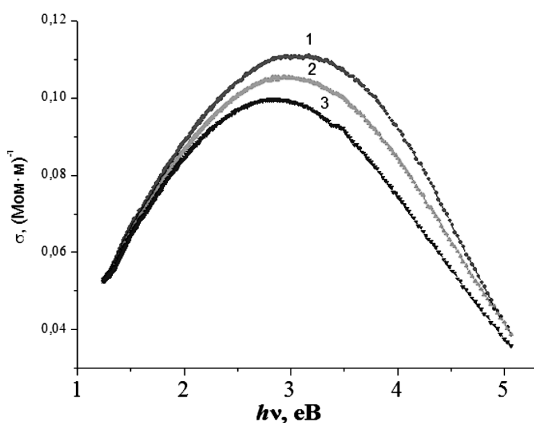


Рис. 2. Спектральні залежності оптичної провідності $\sigma(h\nu)$ аморфного сплаву $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}$ при різних кутах падіння $\Phi = 55$ (1), 65 (2) та 75° (3)

$\Phi = 65^\circ$. Приблизно такий самий результат отримано для інших структур. Тому в подальшому будемо аналізувати лише дані для цього кута падіння. Результати експериментальних досліджень для зразків з різними концентраціями x свідчать, що характер дисперсії величин $\Delta(\lambda)$ та $\Psi(\lambda)$ суттєво залежить від долі діелектричної матриці та розміру наногранул аморфних металевих включень, що пов'язано не лише зі змінами в структурі атомної (йонної) системи, а в більшій мірі зі змінами в електронній структурі композитів при зміні вмісту металевої фази.

Найбільш важливими, зрозуміло, є спектральні залежності оптичної провідності $\sigma(h\nu)$, отриманої із спектральних залежностей еліпсометричних параметрів $\Psi(\lambda)$ і $\Delta(\lambda)$ для усіх досліджених зразків. На рис. 2 наведено спектральні залежності оптичної провідності $\sigma(h\nu)$ аморфного металевого сплаву $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}$, із якого склалися металеві гранули в усіх вимірних зразках, при кутах падіння $\Phi = 55, 65$ та 75° . Видно, що характер дисперсії $\sigma(h\nu)$ при різних кутах падіння майже один і той самий, хоча максимум при збільшенні Φ дещо зміщується в довгохвильову область спектру, який зумовлений накладанням поглинання ферумом внаслідок переходів електронів в основному в околі точок P і N зони Брілюена феруму та поглинанням, зумовленим переходами із основних електронних станів феруму у домішкові стани кобальту [11]. Порівняння результатів, наведених на рис. 2, з даними роботи [12] для масивних сплавів Fe-Co свідчить про те, що характер поглинання визначається найближчим оточенням, яке практично не змінюється при аморфізації сполук Fe-Co-B порівняно з кристалічними структурами $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$. В той же час можна стверджувати, що металеві з'єднання боридів феруму та кобальту не відіграють суттєвої ролі у поглинанні світла. І, нарешті, деяка відмінність в результатах, що відповідають різним кутам падіння, зумовлена впливом поверхневих шарів, що найімовірніше складаються із оксидів феруму та кобальту. Найбільш достовірні дані відповідають куту падіння $\Phi = 65^\circ$, бо він, як зазначалося раніше, близький до головного приблизно для середньої довжини хвилі досліджуваного спектрального інтервалу і тому в подальшому, як зазначалося вище, слід аналізувати лише криві дисперсії оптичної провідності $\sigma(h\nu)$, отримані для цього кута падіння.

Тому на рис. 3 наведено криві дисперсії оптичної провідності $\sigma(h\nu)$ наноккомпозитів $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ для різних значень x для кута падіння $\Phi = 65^\circ$. Із рис. 3 видно, що характер дисперсії для концентрації гранул аморфної фази, більшої за поріг перколяції ($x = 56\%$), суттєво змінюється при переході до менших концентрацій ($x = 41$ та 33%), а при найменших концентраціях $x = 19\%$, коли гранули ізольовані, поглинання зумовлено в основному матрицею (SiO_2).

Отож, ще раз зупинимося на окремих результатах, пов'язаних з дослідженням оптичних властивостей (дисперсії оптичної провідності $\sigma(h\nu)$, яка пропорційна міжзонній густині станів $G(E)$, при концентраціях гранул, що відповідають значенням більшим за поріг перколяції ($x = 56$ ат.%) і меншими за цей поріг ($x = 41$ ат.%) (див. рис. 3) при енергіях $h\nu > 3,5$ еВ. Бачимо, що поглинання в цій області падає (особливо для $x = 41$ ат.%). Суттєві зміни в спектрах поглинання спостерігаються в більш довгохвильовій області спектра, де локалізовані основні смуги поглинання Fe (поблизу 2,2–2,6 еВ) і Co (поблизу 0,8–1,3 еВ) [11], що пов'язані з 3d-зонами. Крім того, в тонких плівках наноккомпозитів проявляються інтерференційні ефекти. Особливо яскраво цей ефект має місце в зразках з низькою концентрацією магнітної фази з малим значенням показника поглинання. Встановлено, що оптичні властивості композитів при малих концентраціях SiO_2 визначаються в більшій мірі властивостями металевої фази, а при великих – і властивостями аморфної фази SiO_2 . Слід зазначити, що спостерігається деяке зміщення кривих $\sigma(h\nu)$ (див. рис. 3) вздовж осей координат для одних і тих же зразків при різних кутах падіння, що, безумовно, свідчить про вплив поверхневого шару. Основною особливістю спектральної залежності оптичної провідності $\sigma(h\nu)$ є чітка структуризація спектрів в області енергій менших за 2,5 еВ при концентраціях магнітної фази, більшої за 41 ат.%. Найявніший інтенсивний поглинання в цій області, на нашу думку, пов'язана з суттєвим внеском також атомних електронів, що знаходяться поблизу поверхні гранул в оптичну провідність порівняно з глибинними атомними електронами, доля яких падає зі збільшенням концентрації діелектричної матриці. На нашу думку, цей висновок підтверджується також результатами досліджень дисперсійних залежностей композитів залишкової опти-

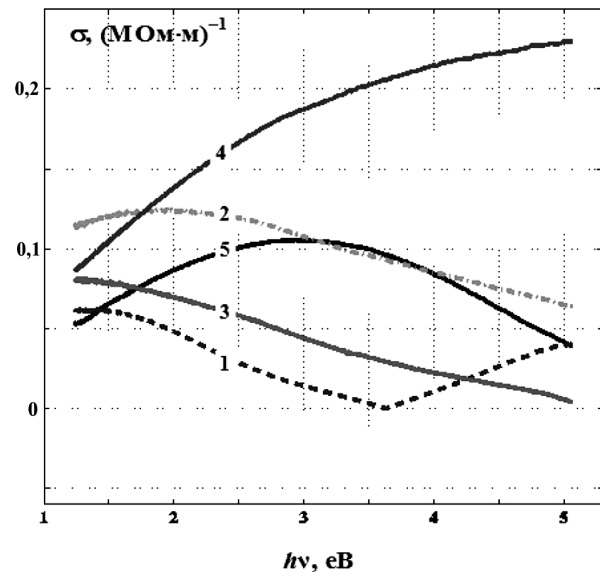


Рис. 3. Спектральні залежності оптичної провідності $\sigma(h\nu)$ наноккомпозитів $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{41}(\text{SiO}_2)_{59}$ при різних значеннях $x = 56$ (1), 41 (2), 33 (3), 19 (4) та $x = 1\%$ (5) при куті падіння $\Phi = 65^\circ$

чної провідності $\Delta\sigma(h\nu) = \sigma_e(h\nu) - x\sigma_{\text{met}}(h\nu)$, де σ_e – експериментальні значення оптичної провідності композиту, σ_{met} – експериментальні значення провідності металевої фази, x – концентрація металевої фази. Спектральні залежності залишкової оптичної провідності $\Delta\sigma(h\nu)$ досліджених наноккомпозитів при куті падіння $\Phi = 65^\circ$ наведено на рис. 4.

На нашу думку, хімічні домішки кисню та силіцію істотно не впливають на дисперсійні залежності як оптичної провідності $\sigma(h\nu)$, так і залишкової оптичної провідності $\Delta\sigma(h\nu)$ досліджених композитів при малих концентраціях діелектричної матриці. Звертає на себе увагу подібність дисперсійних залежностей залишкової оптичної провідності $\Delta\sigma(h\nu)$ з концентраціями гранул $x > 33\%$. Причому, при $x = 56\%$ майже усі значення $\Delta\sigma < 0$, що свідчить про розпад фаз в феромагнітній структурі цього композиту, які менш оптично активні порівняно з цією структурою. В той же час, внаслідок порівняно великих розмірів гранул роль поверхневих (інтерфейсних) явищ між різними фазами несуттєва, порівняно з об'ємними явищами. При концентраціях $x = 33\%$ та $x = 41\%$, внаслідок зменшення розміру феромагнітних гранул, зростає роль інтерфейсних явищ, що зумовлено утворен-

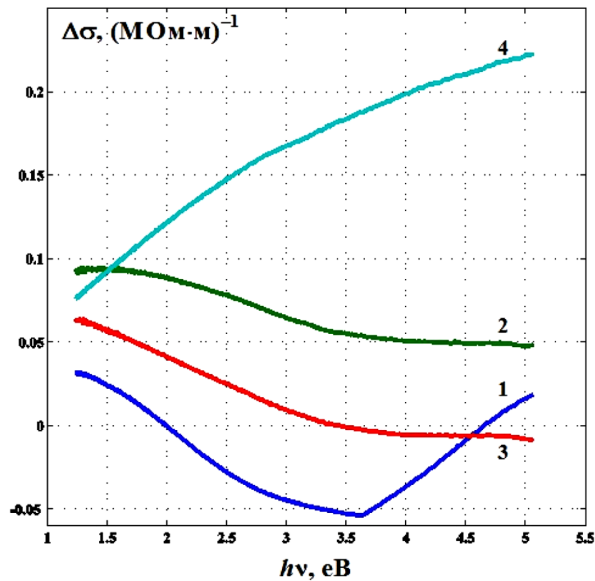


Рис. 4. Спектральні залежності залишкової оптичної провідності $\Delta\sigma(h\nu)$ нанокompозитів $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{41}(\text{SiO}_2)_{59}$ при різних значеннях $x = 56$ (1), 41 (2), 33 (3) та 19% (4) при куті падіння $\Phi = 65^\circ$

ням нових фаз силіцидів та оксидів феруму та кобальту, причому, більш оптично активними є фази силіциду феруму та кобальту [11], поглинання в яких зростає із зменшенням енергії фотонів $h\nu$. В той же час, в зразку з найменшим $x = 19\%$ поглинання, навпаки, зростає по мірі збільшення енергії фотонів, що свідчить про суттєве зростання поглинання в аморфній матриці SiO_2 , а в області енергій, менших 2,5 eВ зразки є частково прозорими. В той же час, в області більших енергій оптичні властивості цього нанокompозиту визначаються також міжзонними переходами електронів в інтерфейсній області.

4. Висновки

1. Встановлено, що попри те, що досліджувані структури є двофазними, тобто, гетерогенними структурами, оптичні властивості досліджуваних наноструктур $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ залежать не лише від властивостей двох фаз, а й від властивостей меж поділу цих структур (інтерфейсних областей).

2. Незважаючи на складний фазовий склад гранул феромагнітної фази, їхні оптичні властивості в більшій мірі визначаються міжзонними пе-

реходами електронів в нанокластерах феруму та кластерах ферум-кобальт приблизно еквіатомного складу.

3. Оптичні властивості при різних концентраціях металевої фази істотно залежать від її частки, і ці залежності суттєво відрізняються поблизу концентрацій, що відповідають порогу перколяції і нижчих цього порогу.

1. F.F. Yang, S.S. Yan, M.X. Yu, Y.Y. Dai, S.S. Kang, Y.X. Chen, S.B. Pan, J.L. Zhang, H.L. Bai, T.S. Xu, D.P. Zhu, S.Z. Qiao, G.L. Liu, L.M. Mei. High-frequency electromagnetic properties of compositionally graded FeCoB-SiO_2 granular films deposited on flexible substrates. *J. Appl. Phys.* **111**, 113909 (2012).
2. А.В. Щекочихин, Э.П. Домашевская, С.И. Карпов. Влияние элементного состава на основе CoFeB-SiO_2 на магнитные и магниторезистивные свойства. *Конд. среды и межфаз. границы* **8**, 1 (2006).
3. І.В. Золотухін, Ю.Є. Калінін, О.В. Стогней. Гранульовані магнітні матеріали. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології* **2**, 1 (2004).
4. P. Johnsson, S.-I. Aouqi, A.M. Grishin, M. Munakata. Transport anisotropy in hetero-amorphous $(\text{CoFeB})\text{-SiO}_2$ thin films. *J. Appl. Phys.* **93**, 8101 (2003).
5. А.М. Kalashnikova, V.V. Pavlov, R.V. Pisarev, Yu.E. Kalinin, A.V. Sitnikov, Th. Rasing. Optical and magneto-optical properties of CoFeB/SiO_2 and $\text{CoFeZr/Al}_2\text{O}_3$ granular magnetic nanostructures. *Phys. Solid State* **46**, 2163 (2004).
6. А.В. Щекочихин, Э.П. Домашевская, С.И. Карпов, О.В. Стогней. Инфракрасные спектры аморфных нанокompозитов и их межатомные взаимодействия. *Конд. среды и межфаз. границы* **11** (1), 78 (2009).
7. Е.А. Ганьшина, М.В. Вашук, А.Н. Виноградов та ін. Эволюция оптических и магнитооптических свойств в нанокompозитах аморфный металл-диэлектрик. *ЖЭТФ* **125**, 1172 (2004).
8. А.М. Калашникова, В.В. Павлов, Р.В. Писарев и др. Оптические и магнитооптические свойства гранулированных магнитных наноструктур CoFeB/SiO_2 и $\text{CoFeZr/Al}_2\text{O}_3$. *ФТТ* **46**, 2092 (2004).
9. Y. Wang, X.X. Zhang, X Yan *et al.* Study of optical properties of metallic $\text{Au}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ and $\text{Ni}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ films. *Physica B* **279**, 113 (2000).
10. Э.П. Домашевская, С.А. Старожилов, С.Ю. Туррицев та ін. XANES- и USXES-исследования межатомных взаимодействий в нанокompозитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$. *ФТТ* **50**, 135 (2008).
11. Л.В. Поперенко, Ю.В. Кудрявцев, В.С. Стацук та ін. *Оптика металевих структур* (ВПЦ "Київський університет", 2013).

12. В.С. Стащук, А.Н. Кравчук. Оптичні властивості електронної структури сплавів Fe–Co. *УФЖ* **34**, 1246 (1989).

Одержано 31.01.17

*V.S. Staschuk, V.G. Kravets, V.O. Lysiuk,
O.P. Polyanska, V.V. Stukalenko, A.L. Yampolsky*

STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES
OF $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ NANOCOMPOSITES

S u m m a r y

The ellipsometric parameters Δ and Ψ for amorphous ferromagnetic alloys in the dielectric matrix,

$(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$, have been measured in the spectral interval $\lambda = 0.24\div 1.0 \mu\text{m}$ ($h\nu = 1.24\div 5.15 \text{ eV}$) at various x -values. On the basis of the data obtained, the spectral dependences of the optical conductivity, $\sigma(h\nu)$, in those nanocomposites are studied. The dimensions of ferromagnetic particles were varied from 2 to 10 nm. The surface structure of nanocomposites is researched, by using scanning atomic force microscopy. The optical properties of nanocomposites are found to depend not only on the metal phase content, but also on the properties of interface regions, which are significantly different at metal phase contents above and below the percolation threshold.