УДК 537.622.4+620.3

Е. С. Назаренко,
А. Л. Данилюк,
С. Л. Прищепа

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ ОСЕЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ КАК МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ПРИЗНАК СОСТОЯНИЯ МАССИВОВ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

В работе предложено использование корреляционной функции C(z) осей магнитной анизотропии в качестве дополнительного метрологического признака состояния наномагнитных материалов, дополняющего традиционные параметры — намагниченность насыщения и коэрцитивную силу. Разработан метод восстановления C(z) по кривым приближения к намагниченности насыщения на основе интегрального преобразования Мейера. Показано, что форма корреляционной функции чувствительна к материалу подложки, температуре и структурным особенностям системы. Установлено существование различных типов корреляционных функций, включая монотонные, осциллирующие и функции со скачком, интерпретируемым как признак кластеризации. Продемонстрировано прикладное значение метода для диагностики и контроля параметров наномагнитных и спинтронных структур.

The paper proposes the use of the correlation function C(z) of the magnetic anisotropy axes as an additional metrological indicator of the state of nanomagnetic materials, complementing the traditional parameters — saturation magnetization and coercive force. A method for restoring C(z) from curves approaching saturation magnetization based on the Meyer integral transform has been developed. It is shown that the shape of the correlation function is sensitive to the substrate material, temperature and structural features of the system. The existence of different types of correlation functions, including monotonic, oscillating, and functions with a jump interpreted as a sign of clustering, has been established. The practical significance of the method for diagnostics and testing of parameters of nanomagnetic and spintronic structures has been demonstrated.

Традиционная метрология магнитных материалов при переходе в наноразмерный диапазон сталкивается с фундаментальным ограничением. Стандартная калибровка вибрационных магнитометров (VSM) и СКВИД-магнитометров осуществляется по намагниченности насыщения M_s и коэрцитивной силе H_c с использованием макроскопических эталонов, например, никелевой фольги. Однако для наноразмерных магнитных систем, особенно с частицами типа «ядро – оболочка», этих параметров недостаточно для однозначной характеристики материала [1]. Два образца с одинаковыми значениями параметров M_s и H_c могут демонстрировать существенно разное поведение в спинтронных устройствах из-за различий в пространственной корреляции осей магнитной анизотропии. Для описания таких систем используется модель случайной анизотропии, предполагающая фиксированную форму корреляции. Интегральный подход, основанный на законе приближения к намагниченности насыщения (LAS), позволяет отказаться от априорных предположений [2] и восстановить корреляционную функцию непосредственно по экспериментальным данным [1]. Для двумерных систем эта задача сводится к интегральному преобразованию Мейера (K-transform). Отсюда вытекают цели настоящей работы:

- представить метрологическую процедуру восстановления корреляционной функции C(z);
- продемонстрировать на экспериментальных примерах, что форма C(z) является чувствительным метрологическим признаком, отражающим материал подложки, температуру измерения и структурные особенности массива наночастиц;
- обосновать прикладное значение метода для спинтроники и перспективы создания нового типа стандартных образцов.

В настоящей работе исследовались массивы наночастиц кобальта со структурой «ядро Co – оболочка CoO», синтезированные методом электрохимического осаждения [3, 4]. Первый тип образцов представлял собой наночастицы, осажденные непосредственно на медную фольгу. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, средний диаметр частиц в этих образцах составлял 53 нм, а рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия подтвердила наличие как металлической фазы Co, так и оксидной оболочки CoO [3]. Второй тип образцов получали осаждением на графен, предварительно выращенный на медной подложке методом химического парофазного осаждения. В этом случае средний диаметр частиц был существенно больше и составлял 220 нм, причем оксидная оболочка была тоньше, что подтверждалось меньшими значениями поля обменного смещения [3, 4].

Измерения намагниченности M(H) проводились на установке Quantum Design Physical Property

Measurement System (PPMS) с опцией вибрирующего магнитометра в диапазоне температур от 4 до 300 K и в магнитных полях до 20 кЭ. Относительная погрешность измерения магнитного момента составляла не более 1 %. Петли гистерезиса регистрировались после процедуры полевого охлаждения от 350 K до температуры измерения в поле H = +10 кЭ. Магнитное поле во всех измерениях прикладывалось параллельно поверхности образца. Температура образца стабилизировалась с погрешностью не хуже ±0,1 K. На рис. 1 представлены центральные части петель гистерезиса для характерных образцов, демонстрирующие эффект обменного смещения, проявляющийся в асимметрии кривых относительно H = 0 [3, 4].

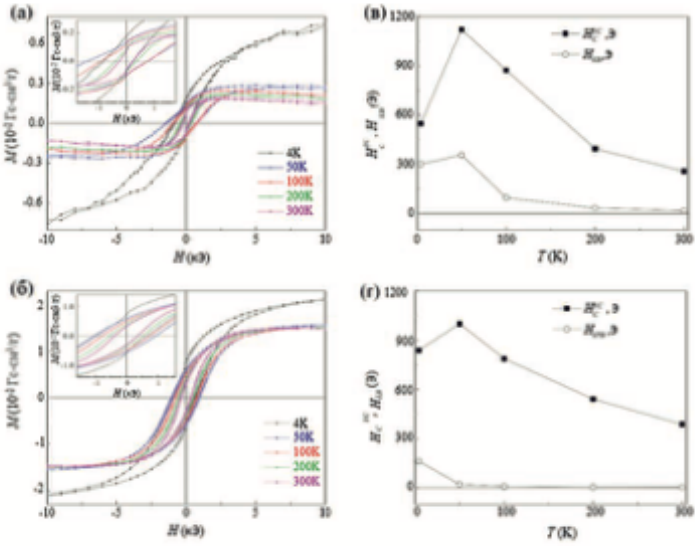


Рис. 1. Центральные части кривых намагничивания M(H), измеренных при различных температурах (H = +10 кЭ): а, б — температурные зависимости модуля напряженности поля обменного смещения $|H_{EB}|$ и коэрцитивного поля H_C; в, г — для образцов Co-Cu (а, в) и Co-G/Cu (б, г)

Полная петля гистерезиса M(H) измеряется в диапазоне полей, включающем область приближения к насыщению (H > 1 кЭ). Намагниченность насыщения M_s определяется экстраполяцией зависимости M(1/H|) при H → ∞. Погрешность этого определения оценивается в 2–3 %. Для нескольких предполагаемых значений поля обмена H_{ex} строится функция-образ F(p), при этом значение H_{ex} выбирается из условия наилучшего согласия с аналитической аппроксимацией. С помощью обратного интегрального преобразования Мейера восстанавливается корреляционная функция C(z) [2, 5]. Тип полученной корреляционной функции C(z) (монотонная, осциллирующая, со скачком) фиксируется как метрологический признак состояния образца.

Вводится функция-образ F(p), которая вычисляется непосредственно из экспериментальных данных:

$$F(p)=\frac{32p^{\frac{5}{2}}}{4\pi}\left(\frac{H_{ex}}{H_a}\right)^2\frac{\delta M(p)}{M_S}, \qquad (1)$$

где $p = (H/H_{ex})^{1/2}$ – безразмерный параметр;
H_{ex} – напряженность поля обмена;
H_a – напряженность поля анизотропии;
$\delta M(p) = M_s - M(H)$ – разность двух параметров: M_s – намагниченности насыщения и M(H) – намагниченности в поле напряженностью H.

С другой стороны, эта же функция-образ связана с корреляционной функцией C(z) интегральным уравнением

$$F(p)=\int_0^\infty z^{\frac{3}{2}}C(z)\sqrt{pz}K_1(pz)dz, \qquad (2)$$

где z – координата, нормированная на радиус наночастицы;

K_1 – модифицированная функция Бесселя второго рода первого порядка.

Таким образом, задача сводится к решению обратной задачи – нахождению C(z) по экспериментально определенной F(p). Решение осуществляется с использованием таблиц интегральных преобразований [5] и методов аппроксимации экспериментальных данных аналитическими функциями с известным обратным преобразованием Мейера.

Основными источниками неопределенности при восстановлении C(z) являются:

- погрешность измерения магнитного момента (для используемого VSM она составляет 1 %);
- погрешность стабилизации температуры (0,1 K);

• неопределенность определения M_s (оценивается в 2–3 %);

• выбор аналитической аппроксимации F(p).

На рис. 2 представлены функции-образы F(p) для образца со слоем графена на поверхности меди при температурах 4 К и 25 К [6]. Функциональный вид этих кривых зависит от значения напряженности поля обмена H_{ex}. При температуре 4 К (рис. 2, а) функция-образ при H_{ex} = 0,8 кЭ характеризуется максимумом при p = 1. С ростом напряженности поля обмена до 1,8 кЭ максимум сдвигается до p = 1,5, при этом меняется функциональный вид F(p). Здесь необходимо отметить, что спадающие участки кривых при $p > p_{max}$, которые соответствуют области приближения к насыщению, являются практически линейными. При температуре 25 К (рис. 2, б) общий характер кривых сохраняется, однако спадающие участки приобретают заметную вогнутость.

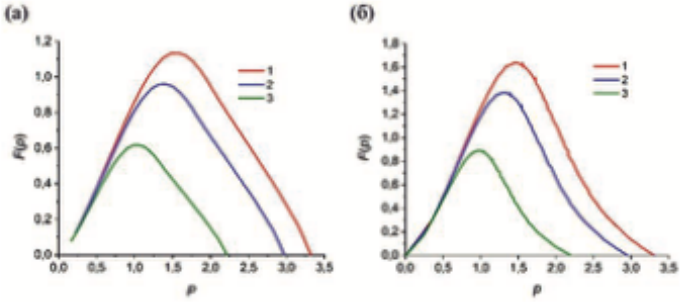


Рис. 2. Функции-образы: а — $F_1(p)$ при T = 4 К; б — $F_2(p)$ при T = 25 К (кривая 1 построена при значении напряженности поля H_{ex} = 0,8 кЭ; 2 — при H_{ex} = 1,0 кЭ; 3 — при H_{ex} = 1,8 кЭ)

С метрологической точки зрения важно отметить, что форма корреляционной функции является высокочувствительным параметром. Изменение температуры на 21 К (т. е. от 4 до 25 К) приводит к качественному изменению формы спадающего участка F(p) – с линейного на вогнутый [6]. Изменение материала подложки (медь вместо графена) также изменяет тип C(z) с монотонного на осциллирующий [3, 4]. Это означает, что предлагаемый метод пригоден для контроля стабильности условий синтеза и хранения наномагнитных материалов.

Особого внимания заслуживает сравнение полученных результатов с данными для образцов на медной подложке. Для композита CoO/Co на меди при T = 4 К функции-образы имеют вогнутость при $p > p_{max}$, что приводит к осциллирующим корреляционным функциям [4]. Для образцов на графене при той же температуре вогнутость отсутствует [6]. Данный факт имеет прямое метрологическое значение: форма функции-образа F(p) является чувствительным индикатором материала подложки и может использоваться для идентификации типа косвенного обменного взаимодействия (например, РККИ через электроны проводимости меди).

Для количественного анализа корреляционных функций экспериментальные зависимости F(p) были аппроксимированы аналитическим выражением, для которого известно точное обратное преобразование Мейера [2, 5]:

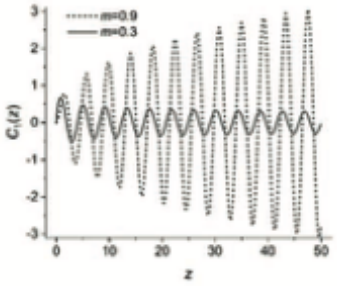


Рис. 3. Корреляционные функции $C_1(z)$ для функции-образа первого типа при a = 1,5 и различных значениях параметра m: m = 0,3 (сплошная кривая), m = 0,9 (точечная кривая)

$$F_{orl}(p) = 2^{m+1} a^m \Gamma(m+2) \frac{p^2}{(p^2+a^2)^{m+2}}, \qquad (3)$$

где a и m – параметры аппроксимации;

Γ – гамма-функция.

Выражению (3) соответствует корреляционная функция вида

$$C(z) = C_0 z^m J_m(az), \qquad (4)$$

где $J_m(az)$ – функция Бесселя первого рода m-го порядка;

C_0 – нормировочный коэффициент.

На рис. 3 показаны корреляционные функции C(z), рассчитанные по формуле (4) для различных

значений параметра m при фиксированном a = 1,5 [4]. При m = 0,3 функция C(z) монотонно убывает с расстоянием, что соответствует быстрому затуханию корреляций осей анизотропии. При m = 0,9 амплитуда, напротив, возрастает с расстоянием, что свидетельствует об усилении корреляций. Такое усиление в наночастицах CoO/Co может быть связано с влиянием сильной магнитной анизотропии оболочки CoO (составляющей порядка $2{,}5 \cdot 10^7$ Дж/м^3) и наличием поля обменного смещения, способствующего закреплению намагниченности ядра Co [3, 4].

Для части образцов функция-образ F(p) описывалась другим аналитическим выражением, а именно [6, 5]:

$$(p) = k(2\pi)^{-\frac{1}{2}} a^{1-\mu} p^{\mu} K_1\left(\frac{ap}{2}\right) K_{\mu-\frac{1}{2}}\left(\frac{ap}{2}\right), \quad (5)$$

где a, μ – параметры, зависящие от напряженности поля обмена H_{ex};

$K_{\mu-1}$ – модифицированная функция Бесселя второго рода μ – 1 порядка.

Выражению (5) соответствует корреляционная функция, которая равна нулю при выполнении условия 0 < z < a. При z > a эта функция имеет следующий вид [6, 5]:

$$(z) = z^{-\mu-\frac{1}{2}}\left(z^2 - a^2\right)^{-\frac{\mu}{2}} P_{\frac{1}{2}}^{\mu}\left(\frac{z}{a}\right), \quad (6)$$

где $P_{\frac{1}{2}}^{\mu}\left(\frac{z}{a}\right)$ – шаровая функция (присоединенная функция Лежандра);

z – координата, нормированная по радиусу наночастицы.

На рис. 4 приведены корреляционные функции, рассчитанные для различных значений параметра μ при a = 1,0 [6]. При μ = -0,8 (кривая 1) функция монотонно растет с расстоянием. При μ = -0,74 (кривая 2) она выходит на насыщение. При μ = -0,7 (кривая 3) и μ = -0,662 (кривая 4) функция имеет максимум при z = 2–3 и затем спадает. При некоторых значениях параметра μ, в частности при μ = -0,74, на кривой C(z) возникает скачок [6].

Корректность процедуры подтверждается сравнением экспериментальных данных с расчетом, выполненным по восстановленной корреляционной функции. На рис. 5 показано сравнение для образца Co/CoO на медной подложке при T = 4 K [4]. Экспериментальные значения (точки) хорошо согласуются с расчетной кривой (сплошная линия), полученной путем подстановки восстановленной функции C(z) в интегральное уравнение (2). Это согласие служит верификацией метода и подтверждает, что восстановленная корреляционная функция адекватно описывает

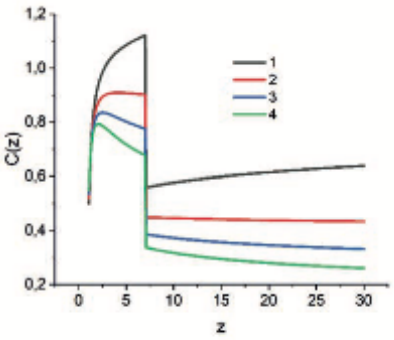


Рис. 4. Корреляционные функции C(z) при a = 1 (кривая 1 соответствует μ = -0,8; 2 – μ = -0,74; 3 – μ = -0,7; 4 – μ = -0,662)

реальное магнитное состояние массива наночастиц.

Скачок C(z) при z ≈ 2–3 (соответствует 2–3 радиусам частицы) происходит при резком изменении корреляции осей анизотропии и интерпретируется как самоорганизация наночастиц в кластеры: внутри кластера оси анизотропии сильно скоррелированы, а между кластерами корреляция слабая. Граница кластера проявляется как скачок корреляционной функции. Этот скачок является прямым метрологическим признаком кластеризации – структурной особенности, критически важной для спинтронных приложений.

В отличие от микроскопических методов (СЭМ, ПЭМ), предлагаемый метод позволяет детектировать кластеризацию только по одной кривой намагничивания, измеренной на стандартном VSM-магнитометре. Это делает его пригодным для экспресс-контроля качества в технологическом процессе.

Полученные результаты позволяют предложить классификацию массивов ферромагнитных наночастиц по типу корреляционной функции. Первый тип – монотонно убывающие функции C(z) (m < 0,5) – соответствует слабому межчастичному взаимодействию, когда доминирует случайная анизотропия отдельных частиц. Второй тип – монотонно возрастающие C(z) (m > 0,5) – свидетельствует об усилении корреляций за счет анизотропии оболочки или эффекта обменного смещения [3, 4]. Третий тип – осциллирующие C(z) – указывает на наличие косвенного обменного взаимодействия через электроны проводимости подложки [4]. Четвертый тип – C(z) со скачком – является однозначным признаком кла-

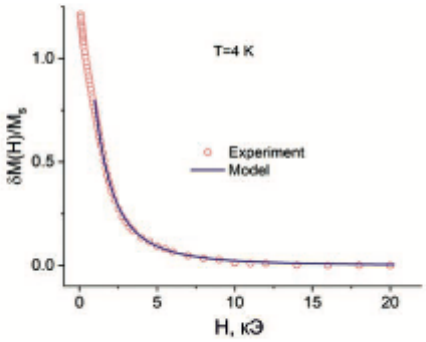


Рис. 5. Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) зависимости, полученные для образца Co/CoO/Cu при температуре T = 4 K

стеризации [6]. Каждый из этих типов может служить «метрологическим паспортом» образца, дополняя традиционные параметры M_s и H_c.

Полученные результаты имеют непосредственное прикладное значение для спинтроники. В спинтронных устройствах (магниторезистивная память MRAM, магнитные сенсоры) массивы ферромагнитных наночастиц являются ключевыми элементами. Эффективность этих устройств критически зависит от двух факторов: времени спиновой релаксации и стабильности магнитных состояний. Корреляционная функция осей анизотропии C(z) непосредственно определяет оба этих фактора. При слабой корреляции (монотонно убывающая C(z)) спины отдельных частиц флуктуируют независимо, что приводит к быстрой спиновой релаксации, но обеспечивает низкую коэрцитивность. При сильной корреляции (возрастающая C(z)) возникает коллективное поведение, повышающее стабильность магнитного состояния, – это важно для энергонезависимой памяти. Осциллирующая C(z), обнаруженная для наночастиц на медной подложке, указывает на наличие косвенного обменного взаимодействия, которое может быть использовано для управления спиновыми состояниями на нанометровых расстояниях [4]. Скачок C(z), как показано выше, является признаком кластеризации – особенности, которая может существенно влиять на характеристики спинтронных устройств. Таким образом, предлагаемый метод восстановления C(z) может служить инструментом неразрушающего контроля качества при производстве спинтронных структур.

В отличие от модели случайной анизотропии, постулирующей экспоненциальную корреляцию и требующей априорного выбора соотношения между полем обмена и полем анизотропии, предлагаемый метод измеряет C(z) непосредственно из эксперимента [1, 6, 2], что важно для метрологической аттестации наномагнитных материалов, особенно на этапе отработки технологических режимов синтеза.

На основе предлагаемого подхода может быть разработан стандартный образец наномагнитного материала, аттестованный не по намагниченности насыщения, а по типу корреляционной функции. Такой образец позволит проводить калибровку магнитометров в режиме, чувствительном к пространственной корреляции магнитных моментов, что недоступно существующим эталонам. В отличие от традиционных стандартных образцов, аттестуемых по одному или двум скалярным параметрам (M_s, H_c), предлагаемый подход открывает возможность аттестации образца по функции распределения – корреляционной функции C(z). Это создает основу для создания линейки стандартных образцов, охватывающих различные типы корреляций: от слабо коррелированных систем ($m < 0,5$) до систем с выраженной кластеризацией (скачок C(z)). Для реализации этой перспективы необходимы дальнейшие исследования по аттестации образцов с различными типами C(z), оценке их долговременной стабильности и проведению межлабораторных сличений.

Таким образом, в настоящей работе на основе интегрального преобразования Мейера разработана методика восстановления корреляционной функции осей магнитной анизотропии C(z), исходя из кривых приближения к намагниченности насыщения [2, 5]. Описана метрологическая процедура, включающая этапы от измерения петли гистерезиса до идентификации типа корреляционной функции. На примере массивов Co/CoO на меди и графене показано, что функция C(z) может быть монотонной, осциллирующей или содержать скачки [3, 4, 6]. Установлена высокая чувствительность формы C(z) к температуре измерения, материалу подложки и структурным особенностям образца. Обнаруженное явление скачка C(z) интерпретировано как признак кластеризации наночастиц. Тип корреляционной функции предложен в качестве дополнительного метрологического признака при сертификации наномагнитных материалов, расширяющего традиционный набор параметров (M_s, H_c).

Применительно к спинтронике показано, что тип C(z) определяет время спиновой релаксации и стабильность магнитных состояний, а скачок C(z) – структурную особенность, важную для спинтронных устройств.

В перспективе предложенный подход может быть положен в основу создания стандартного

образца наномагнитного материала, аттестованного по корреляционной функции, что позволит осуществлять калибровку магнитометров в режиме, чувствительном к пространственной корреляции магнитных моментов.

Список источников

1. Alben, R. Random anisotropy in amorphous ferromagnets / R. Alben, J. J. Becker, M. C. Chi // Journal of Applied Physics. – 1978. – Vol. 49. – P. 1653–1658.

2. Chudnovsky, E. M. Dependence of the magnetization law on structural disorder in amorphous ferromagnets / E. M. Chudnovsky // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1989. – Vol. 79. – P. 127–130.

3. CVD graphene sheets electrochemically decorated with "core-shell" Co/CoO nanoparticles / V. G. Bayev, J. A. Fedotova, J. V. Kasiuk [et al.] // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 440. – P. 1252–1260.

4. Low-temperature magnetic ordering in Co core/CoO shell nanoparticles on the copper surface / A. L. Danilyuk, E. S. Nazarenka, S. A. Vorobyova [et al.] // Current Applied Physics. – 2023. – Vol. 56. – P. 79–84.

5. Erdelyi, A. Tables of Integral Transforms / A. Erdelyi. – New York : McGraw-Hill Book Co., 1954. – Vol. 2. – 451 p.

6. Назаренко, Е. С. Моделирование корреляционных функций осей случайной анизотропии двумерной системы ферромагнитных наночастиц / Е. С. Назаренко, А. Л. Данилюк // Компьютерное проектирование в электронике = Electronic Design Automation : сб. трудов Междунар. науч.-практ. конф. (Республика Беларусь, г. Минск, 28 ноября 2024 года) / редкол.: В. Р. Стемпицкий [и др.]. – Минск : БГУИР, 2024. – С. 130–132. – URL: https://edaconf.bsuir.by/m/12_136156_1_190888.pdf (дата обращения: 17.04.2026).

Екатерина Сергеевна НАЗАРЕНКО,
инженер по стандартизации научно-исследовательского отдела законодательной и теоретической метрологии, научно-технических программ БелГИМ;
Александр Леонидович ДАНИЛЮК,
доцент кафедры микро- и наноэлектроники факультета радиотехники и электроники БГУИР, кандидат физико-математических наук, доцент;
Сергей Леонидович ПРИЩЕПА,
профессор кафедры защиты информации факультета информационной безопасности БГУИР, доктор физико-математических наук, профессор.

УНИКАЛЬНОЕ ПРЕДЛОЖЕНИЕ НА РЫНКЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ УСЛУГ



МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ АУДИТ

Республиканское унитарное предприятие
«Белорусский государственный
институт метрологии»
Старовиленский тракт, 93, г. Минск, Республика Беларусь, 220053

Производственно-методический отдел общей метрологии
Телефон: +375 17 363 57 99
E-mail: po@belgim.by
www.belgim.by