

## МЕЖАТОМНЫЕ СВЯЗИ В АМОРФНЫХ КОМПОЗИТАХ $(\text{CoFeB})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ С РАЗНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КОМПОНЕНТ ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

©2019 Э. П. Домашевская<sup>1✉</sup>, Чан Ван Ту<sup>1</sup>, А. Н. Лукин<sup>1</sup>, А. В. Ситников<sup>2</sup>, О. В. Стогней<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет

Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет

Московский пр., 14, 394026 Воронеж, Российская Федерация

**Аннотация.** Методом ионно-лучевого распыления двух мишеней (одна из сплава CoFeB, вторая из TiO<sub>2</sub>) на вращающуюся ситалловую подложку получена серия образцов с градиентом состава и толщины композита  $(\text{CoFeB})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ .

На дифрактограммах аморфных композитов обнаружено гало, соответствующее среднему межатомному расстоянию, близкому по величине к значениям межплоскостных расстояний самых интенсивных дифракционных линий в сплавах CoFe.

Методом ИК-спектроскопии проведена идентификация мод, соответствующих межатомным связям в аморфных композитах  $(\text{CoFeB})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  различного состава. Установлено наличие связей с кислородом всех элементов композита Fe–O, Co–O, Ti–O, B–O, а также образование промежуточных химических связей Ti–O–B, Ti–O–Co между атомами диэлектрической и металлической компонент композита.

На основе полученных данных предложена модель аморфных композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ , в которой металлические частицы представляются в виде ядра из металлических кластеров CoFe с оболочкой из оксидов и боридов/оксидборидов *d*-металлов, распределенных в диэлектрической матрице диоксида титана TiO<sub>2-x</sub>.

**Ключевые слова:** аморфные металлосодержащие композиты, ИК-спектры, моды колебаний, межатомные связи.

### ВВЕДЕНИЕ

Композитные пленки, состоящие из магнитных металлических наногранул, равномерно распределенных в диэлектрической матрице, являются перспективными материалами СВЧ электроники и спинтроники [1–6]. Наряду с особыми электрическими, магнитными и оптическими свойствами данных структур одной из наиболее значимых характеристик таких нанокompозитов является наличие в них гигантского магнитосопротивления. Сочетание уникальных особенностей позволяет считать этот класс соединений перспективным для всестороннего изучения и использования в различных областях науки и техники.

Магнитные свойства гетерофазных систем зависят от многих параметров атомного и электронного строения компонент. К основным относится соотношение объемов ферромагнитной и немагнитной фаз, которое влияет на расстояния между наночастицами металлического сплава и, следовательно, на величину магнитного взаимодействия между магнитными моментами гранул. Важным параметром, влияющим на свойства гранулированных композитов, является размер металлических гранул, который контролируется условиями получения и объемной долей металла (*x*), которая может изменяться от 0 до 1.0. В качестве матриц гранулированных композитов чаще всего используются диэлектрики SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MgF<sub>2</sub> и другие. Для композитов с малой величиной *x* металлические гранулы изо-

✉ Домашевская Эвелина Павловна,  
e-mail: ftt@phys.vsu.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.  
The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

лированы друг от друга в объёме матрицы, и поэтому такие среды близки по своим свойствам к изоляторам. Проводимость в таких композитах осуществляется, в основном, за счёт туннелирования электронов между металлическими гранулами или за счёт прыжковой проводимости по локализованным состояниям в диэлектрической матрице. С другой стороны, для составов с большой величиной  $x$  реализуется металлический режим проводимости. При этом размеры и количество гранул в единице объема возрастают настолько, что происходит формирование проводящих кластеров и сплошных металлических каналов (цепочек или «сеток» из взаимно контактирующих друг с другом гранул), пронизывающих весь материал и обеспечивающих преимущественно металлический тип проводимости. Между каналами существуют диэлектрические области, которые увеличивают общий уровень электросопротивления материала, но не влияют на механизм проводимости в целом. В этом режиме материал ведет себя как металлический проводник, хотя те его свойства, которые зависят от длины свободного пробега электрона, значительно изменены вследствие сильного рассеяния на границах гранул. Электрическая проводимость таких композитов меньше в несколько раз относительно значений, характерных для чистых металлов или металлических сплавов [2, 3].

Протяженная проводящая «сетка» и магнитная замкнутая структура возникают в композитах при достижении так называемого перколяционного предела (порога протекания), при котором механизм проводимости изменяется с туннельного или прыжкового на металлический за счёт формирования сплошных проводящих каналов из металлических гранул.

Экспериментально установлено, что для большого количества гранулированных композитов порог протекания соответствует составам с  $x = 50-60$  [2, 3]. Для большинства общеизвестных металлов, таких как Fe, Co, Au, Cu и т. д., гранулы могут иметь размер от одного до нескольких десятков нанометров. Это та область размеров, в которой гранулы становятся однодоменными и возможен переход в суперпарамагнитное состояние.

Гранулированные композиты могут быть получены различными методами, однако ионное распыление является наиболее универсальным методом [2, 3]. Формирование гранулированной структуры происходит на поверхности подложки, куда осаждаются атомы или атомные комплексы, выбитые из мишени. Разделение кон-

денсирующейся среды на две компоненты (диэлектрическая и металлическая) осуществляется в результате процессов самоорганизации, движущей силой которых является стремление к снижению энтропии при реализации нестационарного процесса, которым является конденсация из газовой фазы [2, 3].

При большом расстоянии между гранулами эта система имеет неупорядоченное пространственное расположение собственных магнитных моментов, и материал находится в суперпарамагнитном состоянии. С увеличением относительного объема ферромагнитной фазы уменьшаются расстояния, возникает обменное взаимодействие между магнитными моментами атомов различных гранул и возникает корреляция магнитных моментов структуры в целом.

Ранее в работах [7, 8] с помощью методов XANES (*X-ray absorption near edges spectra*), USXES (*ultrasoft X-ray emission spectra*) и ИК-спектроскопии мы изучили межатомные связи в аморфных гранулированных композитах  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$  с различным содержанием сплава  $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}$  в матрице из оксида кремния. Полученные данные показали влияние элементного состава и химических связей, в том числе и оборванных связей в  $\text{SiO}_{2-x}$ , на физические свойства гранулированных нанокompозитов. Одновременно была продемонстрирована эффективность метода ИК-спектроскопии при исследовании межатомных взаимодействий в аморфных нанокompозитах  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$  [8].

В одной из последних наших работ [9] методом ИК-спектроскопии мы установили наличие химических связей между компонентами многослойных наноструктур  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si})_{40}$  и  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{32}$  с одинаковыми металлическими слоями и различными прослойками из аморфного кремния и диоксида кремния. Результаты исследования показали наличие межатомных связей не только внутри металлических гранул, но пограничных связей с кислородом компонент как металлических слоев Fe–O и Co–O, так и неметаллических прослоек Si–O–Si и Si–O.

Целью данной работы является исследование межатомных взаимодействий между элементами в аморфных композитах  $(\text{CoFeB})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  с различным содержанием  $x$  металлических кластеров/гранул CoFeB в диэлектрической матрице из диоксида титана  $\text{TiO}_2$  методом ИК-спектроскопии.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служили 5 образцов (№ 5, 19, 21, 33, 55) композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$

разного состава  $x$ , полученных методом ионно-лучевого распыления двух мишеней на вращающуюся ситалловую подложку [5, 6]. Одна мишень представляла собой металлическую пластину сплава  $\text{CoFeB}$ , полученного методом индукционной плавки в вакууме. Второй мишенью была пластина двуокиси титана  $\text{TiO}_2$ . Для создания градиента состава (и толщины) композита между мишенью и подложками устанавливали V-образный экран. Напыление проводили в атмосфере  $\text{Ar}$  при давлении  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr.

Номера исследованных образцов возрастают в соответствии с увеличением содержания металлической компоненты  $x$  в композите и толщины напыленного слоя.

Рентгенодифракционные (РД) исследования композитов проводили на дифрактометре ДРОН-4 с  $\text{CoK}\alpha$ -излучением ( $1.789 \text{ \AA}$ ) в режиме пошагового сканирования в диапазоне углов  $2\theta = (10-110)^\circ$ .

Микрофотографии поверхности и срезов образцов сделаны на растровом электронном микроскопе JSM-6380LV.

ИК-спектры композитов получены на инфракрасном Фурье-спектрометре VERTEX 70 (ЦКП ИО ВГУ), который предназначен для измерения оптических спектров пропускания и отражения в средней области ИК диапазона  $100 \times 600 \text{ cm}^{-1}$  и  $400 \times 4000 \text{ cm}^{-1}$ . Регистрацию ИК-спектров на от-

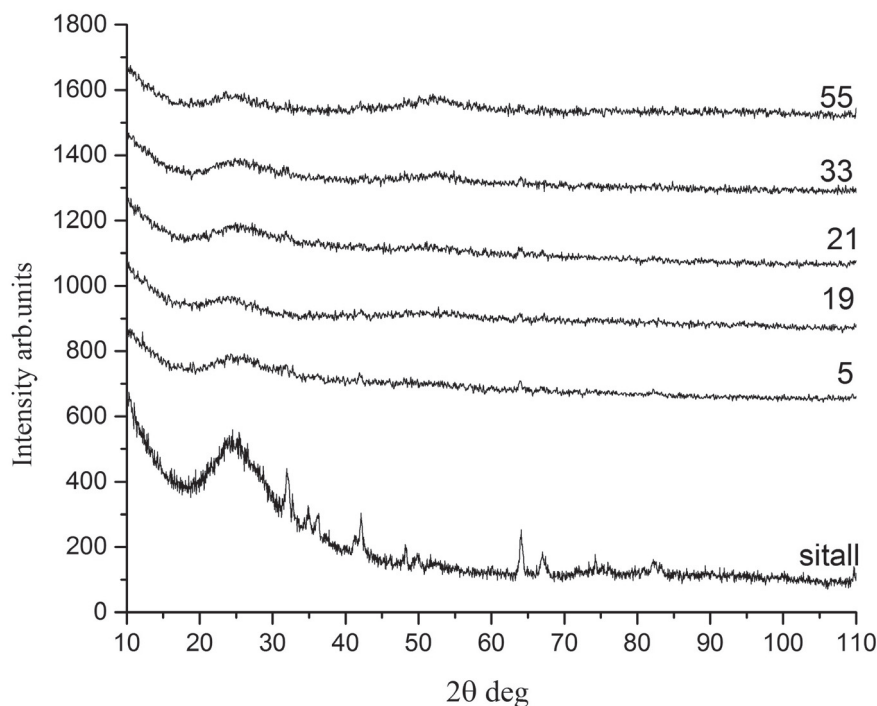
ражение осуществляли с использованием методики НПВО – нарушенного полного внутреннего отражения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Рентгенодифракционные исследования композитов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов композитов № 5, 19, 21, 33 и 55 различных составов, нанесенных на ситалловые подложки.

Анализ полученных результатов, представленных на рис. 1, показал, что первое гало при  $2\theta = 25^\circ$  и несколько слабых линий на дифрактограмме от образца № 5 соответствуют гало и самым интенсивным линиям ситалловой подложки. Однако, начиная с образца № 19, у всех последующих образцов с большим содержанием металлической компоненты и большей толщиной, наблюдается подъем интенсивности в виде второго гало в области углов  $2\theta = 53^\circ$ . Максимум отражения этого гало в соответствии с соотношением Вульфа–Брэггов  $2d^* \sin \theta = n\lambda$ , при длине волны  $\text{CoK}\alpha \lambda = 1.789 \text{ \AA}$ , соответствует среднему межплоскостному расстоянию  $d = 2.004 \text{ \AA}$ , близкому по величине к значениям межплоскостных расстояний самых интенсивных дифракционных линий в сплавах кобальта и железа:  $\text{CoFe } d = 2.02 \text{ \AA}$  [10],  $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.7} d = 2.02 \text{ \AA}$  [11] и  $\text{Co}_{0.72}\text{Fe}_{0.28} d = 2.064 \text{ \AA}$  [12].



**Рис. 1.** Обзорные дифрактограммы образцов композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  № 5–55 и чистого ситалла [Fig. 1. Survey diffractograms of samples of composites  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  No. 5–55 and pure glass]

Таким образом, результаты РД исследований показывают, что композиты с различным содержанием металлической и диэлектрической компонент  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  являются аморфными. При этом металлические гранулы могут состоять из кластеров с различным числом атомов Co и Fe, но, в среднем, близким к равному числу атомов кобальта и железа в кластере.

#### Растровая электронная микроскопия

Исследование профилей образцов с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) позволило выявить, что при напылении композитов описанным выше методом на ситалловых подложках формируются однородные слои композитов микронной толщины. В качестве примера на рис. 2 представлены профили образцов № 5 (слева) и № 19 (справа) композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ . В серии 1504

$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  толщины слоев переменного состава изменялись в пределах от 0.8  $\mu\text{m}$  (образец № 5) до 2.3  $\mu\text{m}$  (образец № 55).

Кроме того, с помощью РЭМ был определен элементный состав исследуемых нанокompозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ . Данные для пяти образцов (№ 5, 19, 21, 33, 55) приведены в табл. 1.

В соответствии с одинаковым содержанием Co и Fe в распыляемом сплаве  $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10}$  в исследуемых образцах нанокompозита  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  процентные соотношения железа и кобальта оказались очень близкими (две последние строки табл. 1), в то время как содержание этих элементов в композите увеличивается примерно в 5 раз с увеличением номера образца от № 5 до № 55. Одновременно с увеличением содержания Co и Fe в образцах наблюдается антибатное уменьшение содержания эле-

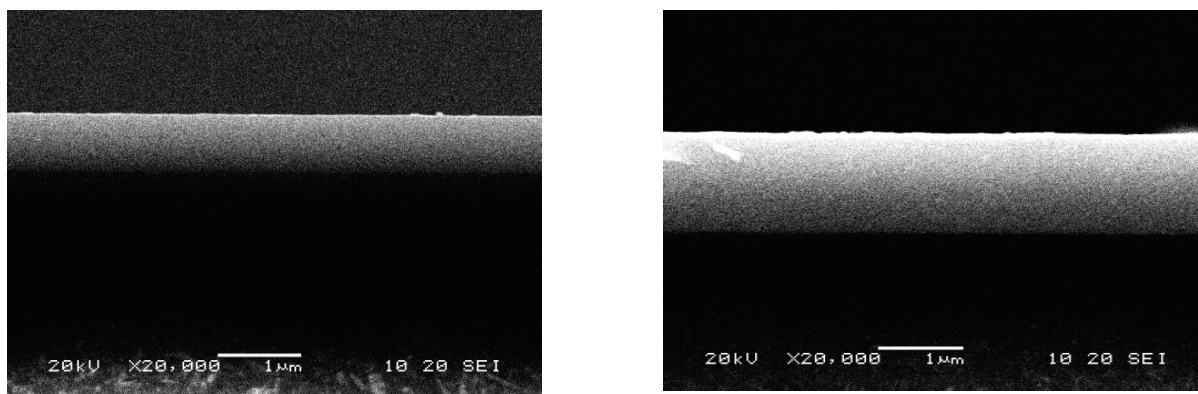


Рис. 2. РЭМ профилей образцов разного состава.

№ 5 (слева) и № 55 (справа) композита  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$

[Fig. 2. SEM profiles of samples of different composition.

No. 5 (left) and No. 55 (right) of the composite  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ ]

Таблица 1. Элементный состав нанокompозита  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  в образцах № 5–9 с различным значением металлической компоненты x

[Table 1. The elemental composition of the composites  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  in samples No. 5 – No. 55 with different values of the metal component x]

Элемент [Element]	Относительное содержание элементов в атомных процентах (%) [Relative element content in atomic percent (%)]				
	Образец № 5 [Sample No. 5]	Образец 19 [Sample No. 19]	Образец 21 [Sample No. 21]	Образец 33 [Sample No. 33]	Образец 55 [Sample No. 55]
C	8.10	7.97	8.96	10.67	10.75
O	55.10	48.28	47.44	40.03	30.14
Al	1.16	0.25	0.22	0.23	0.29
Si	5.34	0.75	0.43	0.34	0.40
Ca	1.17	0.30	0.21	0.12	00
Ti	19.31	21.17	20.78	18.00	12.48
Fe	5.00	10.44	10.75	14.86	22.60
Co	4.83	10.82	11.21	15.74	23.34

ментов диэлектрической компоненты  $\text{TiO}_2$  титана и кислорода при сохраняющемся соотношении этих элементов в образцах около 1:2.5.

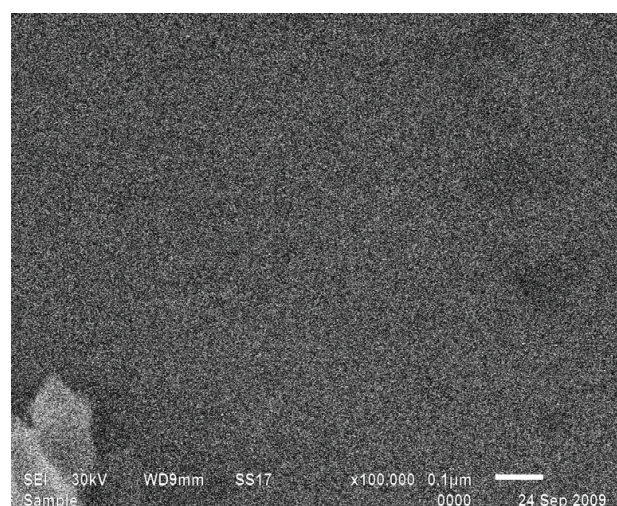
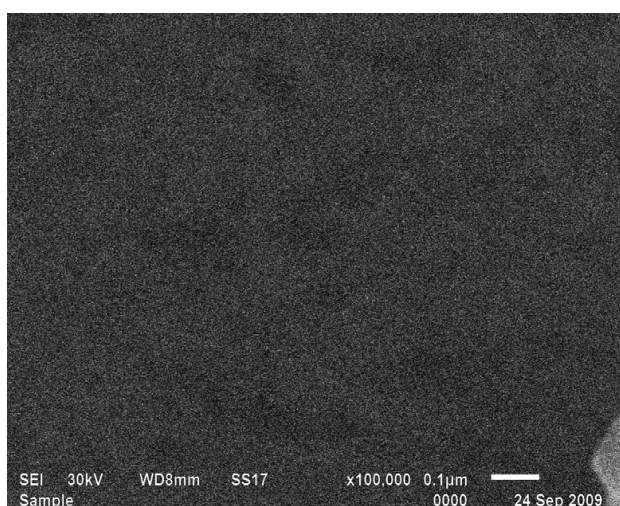
Несколько увеличенное содержание кислорода в образцах можно объяснить влиянием адсорбированного кислорода из воздуха.

Относительно близкие показатели содержания углерода в разных образцах можно считать признаком стабильности условий, в которых получали образцы и проводили эксперимент.

Поскольку бор является наиболее лёгким элементом из составляющих композит элементов, исследование изменений его процентного содержания лежит за пределами возможностей проведения микроанализа на данном приборе. Поэтому информация по данному элементу не представлена в табл. 1.

Кроме того, при анализе полученных данных следует учитывать, что наименее точные данные о составе композита получены для самого тонкого образца № 5 из-за влияния ситалловой подложки, благодаря ее элементам Si, Al, Ca, O, наибольшее содержание которых обнаружено именно в этом образце (первый столбец табл. 1).

В качестве примера на рис. 3 представлены микрофотографии РЭМ поверхности образцов № 5 (слева) и № 55 (справа) композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ . Они показывают как изменяется контраст практически однородных изображений аморфных композитов от темного до светлого при изменении содержания в них металлической компоненты от минимального (образец № 5) до максимального (образец № 55).



**Рис. 3.** РЭМ поверхности образцов разного состава. № 5 (слева) и № 55 (справа) композита  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$   
**[Fig. 3.** SEM of the surface of samples of different composition. No. 5 (left) and No. 55 (right) of the composite  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ ]

### ИК-спектры аморфных композитов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ разного состава

На ИК-спектрах, представленных на рис. 4, были выявлены моды колебательных спектров в области  $100 \div 1500 \text{ cm}^{-1}$ , относительная интенсивность которых варьируется в соответствии с изменением содержания металлической и диэлектрической компонент в аморфных композитах.

На рис. 4 сплошными линиями изображены экспериментальные ИК-спектры композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  с различным содержанием металлической  $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10}$  и диэлектрической  $\text{TiO}_2$  компонент. Штриховыми линиями на том же рисунке представлены моделированные ИК-спектры, соответствующие разложению на компоненты в форме гауссиан, произведенному с помощью программы *Magic Plot*.

В табл. 2 приведены значения максимумов мод в обратных сантиметрах, полученных в результате разложения ИК-спектров и идентифицированных с помощью литературных источников [8, 13–20].

Результаты, представленные на рис. 4 и в табл. 2 показывают, что самое большое число мод принадлежит связям кислорода со всеми элементами композита, в том числе диэлектрической компоненты Ti–O и связям Co–O. Следует отметить, что кислород, источником которого является диэлектрическая компонента  $\text{TiO}_2$ , образует связи не только со всеми остальными компонентами композита Fe–O и B–O, но и промежуточные связи между элементами диэлектрической и металлической компонент композита.

**Таблица 2.** Моды ИК-спектров композитов  $(\text{CoFeB})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  в образцах № 5, 19, 21, 33 и 55 в диапазоне 100–1400  $\text{cm}^{-1}$

**[Table 2.** Modes of the IR spectra of the composite  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  in samples No. 5 – No. 55 in the range of 100–1400  $\text{cm}^{-1}$ ]

Моды колебаний, $\text{cm}^{-1}$ [Modes of oscillation, $\text{cm}^{-1}$ ]					
Номера образцов [Sample numbers]					Данные литературы [References]
№5	№19	№21	№33	№55	
	1442	1473	1438	1442	B-O 1396~1450 [13]
1383	1385	1395			Ti-O-B 1397 [14]
1300	1294	1302			Ti-O 1320 [15]
1186			1188	1198	Fe-O 1160 [17]
	1084	1094	1100	1108	Ti-O 1110 [15]
1029		999	1036	1025	Ti-O 1110 [15]
934	915	907	919	921	Co-O 936 [18]
838	822	818	828	828	Ti-O- Co 820 [10]
751	742	738	746	746	Fe-B 754 [8]
661	651	649	651	649	Co-O; Ti-O 650 [15] [16]; 670 [14]
565	561	557	557	557	Co- B 580 [8] или Co- Fe 516-540 [19]
476 и 380	474	462	445	474	Ti-O 450 [20] 469,670 [14]. 375 [15]
	309	325	338	327	Ti-O -Co 310[12]
256		268	234	214	Co-O 285,250 220 [15]
185	146	126	124		Co-O 160 [15] Co-O 135 [15]

зита Ti–O–B и Ti–O–Co. При этом относительная интенсивность последней моды возрастает с увеличением содержания металлической компоненты композита, т. е. с увеличением номера образца.

Обращает на себя внимание интенсивная мода колебания, соответствующая связи между атомами Fe–B, превосходящая по интенсивности моды колебаний Co–B и B–O и сопоставимая с модами колебаний Co–O–Ti и Co–O. И это несмотря на относительно малое содержание бора в исходном металлическом сплаве  $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10}$ , служащем источником металлической компоненты композита. Кроме того, наличие связей B–O и Ti–O–B указывает на активное участие бора в связях между атомами металлической и диэлектрической компонент композита.

Следует отметить, что изменение относительного содержания металлической и диэлектрической компонент в образцах мало влияет на состав мод ИК-спектров, т. е. на их количество. Однако с уменьшением содержания диэлек-

трической компоненты  $\text{TiO}_2$ , служащей источником кислорода, в образцах № 33 и 55 происходит общее уменьшение интенсивности центральной области ИК-спектра, содержащей, главным образом, моды металл-кислород.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дифракционные исследования образцов аморфных композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  с разным отношением металлической и диэлектрической компонент обнаружили гало, соответствующее среднему межатомному расстоянию близкому к межплоскостным расстояниям наиболее интенсивных отражений в сплавах CoFe.

ИК-спектры аморфных композитов содержат моды колебаний, соответствующие связям кислорода со всеми элементами металлической и диэлектрической компонент Fe–O, Co–O, B–O, Ti–O.

Кроме того, обнаружены промежуточные связи кислорода с элементами обеих компо-

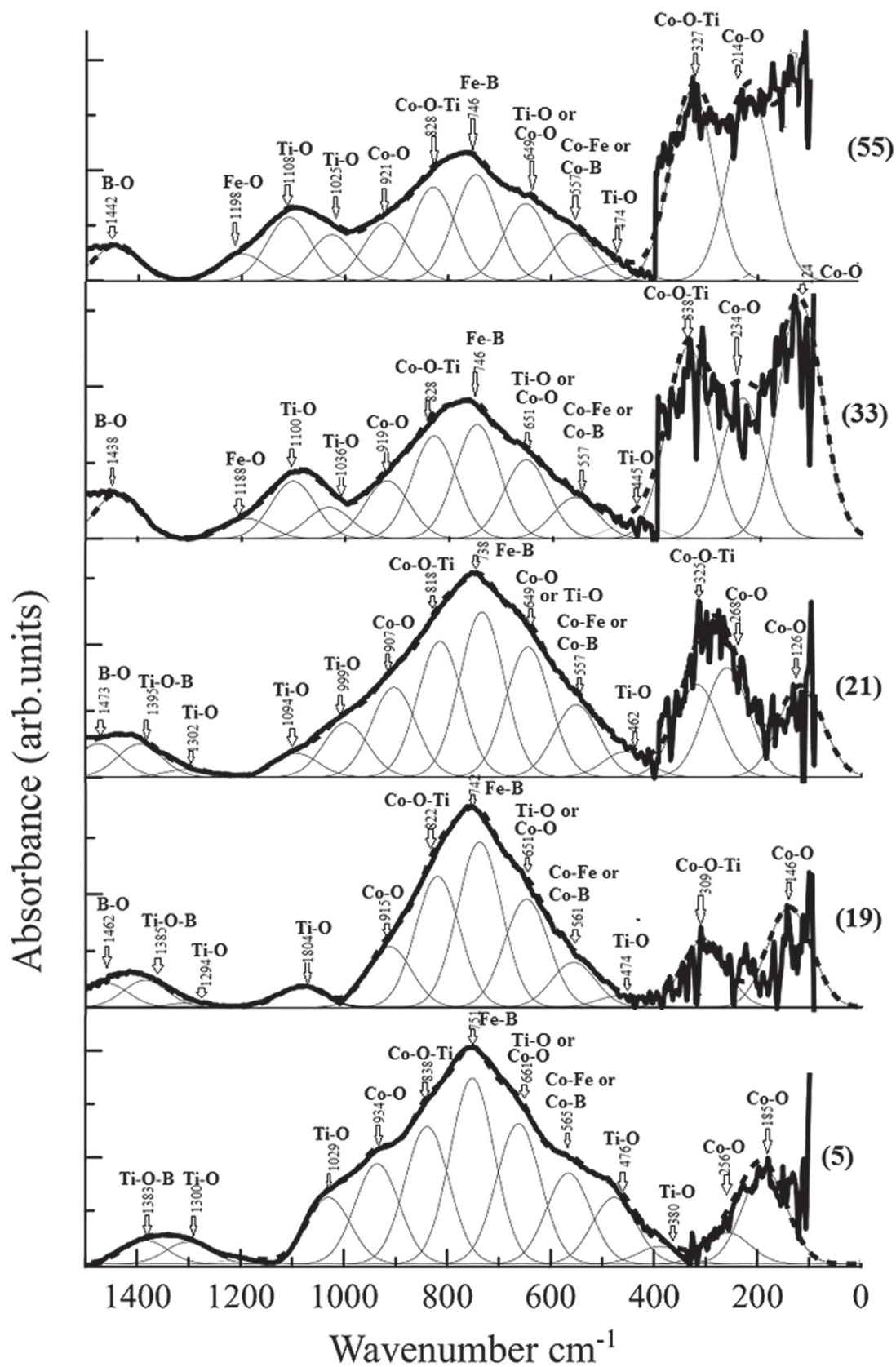


Рис. 4. ИК-спектры образцов разного состава композита  $(\text{CoFeB})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$   
 [Fig. 4. IR spectra of samples of different composition of the composite  $(\text{CoFeB})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ ]

нент, диэлектрической и металлической Ti–O–B, Ti–O–Co.

Установлено, что, несмотря на относительно небольшое содержание в исходном металлическом сплаве  $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10}$ , бор обнаруживает связи Fe–B, Co–B не только в металлических кластерах, но и участвует в связях с кислородом диэлектрической матрицы B–O. Связи бора с титаном осуществляются через кислород Ti–O–B.

Таким образом, на основании полученных данных ИК-спектроскопии о межатомных связях в аморфных композитах можно предложить следующую модель: композиты  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{B}_{10})_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$  состоят из частиц в виде ядра из металлических кластеров CoFe, покрытых оболочкой из боридов и оксидов d-металлов, распределенных в диэлектрической матрице диоксида титана.

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2017–2019 годы. Проект № 3.6263.2017/ВУ.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотухин И. В., Калинин Ю. Е., Стогней О. В. *Новые направления физического материаловедения*. Изд-во ВГУ, Воронеж, 2000, 456 с.
2. Гриднев С. А., Калинин Ю. Е., Ситников А. В., Стогней О. В. *Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах*. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2012, 352 с.
3. Стогней О. В. *Электроперенос и магнитные свойства аморфных наногранулированных композитов металл-диэлектрик*. Дис.... д-ра физ.-мат. наук. Воронеж, 2004, 290 с.
4. Dianu B., Serious V.S., Metin, Parkin S., Gurney B. A., Baumgart P., Wilhoit D. R. Magnetotransport properties of magnetically soft spin-valve structures // *J. Appl. Phys.*, 1991, v. 69(9), pp. 4774–4779. DOI: 10.1063/1.348252
5. Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V., Stognei O. V., Zolotukhin I. V., Neretin P. V. Electrical properties and giant magnetoresistance of the CoFeB–SiO<sub>2</sub> amorphous granular composites // *Materials Science and Engineering: A*, 2001, v. 304–306, pp. 941–945. DOI: 10.1016/S0921-5093(00)01606-3
6. Kotov L. N., Turkov V. K., Vlasov V. S., Lasek M. P., Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V. Conductive, magnetic and structural properties of multilayer films // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2013, v. 47. 012027. DOI: 10.1088/1757-899X/47/1/012027
7. Домашевская Э. П., Сторожиков С. А., Турищев С. Ю., Кашкаров В. М., Терехов В. А., Стогней О. В., Калинин Ю. Е., Ситников А. В., Молодцов С. Л. XANES- и USXES-исследования межатомных взаимодействий в нанокompозитах  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  // *ФТТ*, 2008, т. 50(1), с. 135–141. DOI: 10.1134/S1063783408010253].
8. Щекочихин А. В., Домашевская Э. П., Карпов С. И. Влияние элементного состава на основе CoFeB – SiO<sub>2</sub> на магнитные и магниторезистивные свойства // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2006, т. 8(1), с. 64–66. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_08\\_1\\_2006\\_013.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_08_1_2006_013.pdf)
9. Домашевская Э. П., Чан Ван Ту, Чернышев А. В., Лукин А. Н. Исследование межатомного взаимодействия в многослойных наноструктурах  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{a-Si})_{40}$  и  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}/\text{SiO}_2)_{52}$  методами ИК-спектроскопии и малоугловой дифракции // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2017, т. 19(2), с. 195–204. DOI: 10.17308/kcmf.2017.19/192
10. JCPDS – International Centre for Diffraction Data. 2001, no. 51-0740.
11. JCPDS – International Centre for Diffraction Data. 2001, no. 49-1588.
12. JCPDS – International Centre for Diffraction Data. 2001, no. 48-1817.
13. Kongfa Chen, Lihua Fang, Teng Zhang, San Ping Jiang. New zinc and bismuth doped glass sealants with substantially suppressed boron deposition and poisoning for solid oxide fuel cells // *J. Mater. Chem. A*, 2014, v. 2(43), pp. 18655–18665. DOI: 10.1039/c4ta02951h
14. Wenjie Zhang, Bo Yang, Jinlei Chen. Effects of calcination temperature on preparation of boron-doped TiO<sub>2</sub> by sol-gel method // *International Journal of Photoenergy*, 2012, v. 2012, pp. 1–8. DOI: 10.1155/2012/528637
15. Rihcard A., Nyquist Ronald, Kagel O. *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*. New York and London, Academic Press, 1971, 499 p.
16. Милованов Ю. С., Кузнецов Г. В., Скрышевский В. А., Стюпан С. М. Транспорт заряда в нанокompозитных структурах кремний–SiO<sub>2</sub>, кремний–TiO<sub>2</sub> // *ФТП*, 2014, т. 48(10), с. 1370–1376. DOI: 10.1134/s1063782614100200
17. Четверикова А. Г., Маряхина В. С. Исследования полиминеральной глины, содержащей трехслойные алюмосиликаты физическими методами // *Вестник Оренбургского государственного университета*, 2015, №1 (176), с. 250–255.
18. Щекочихин А. В., Домашевская Э. П., Карпов С. И., Стогней О. В. // Межатомное взаимодействие и моды ИК-спектров в аморфных нанокompозитах  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  // *Вестник ВГУ. Серия: физика. Математика*, 2008, № 1, с. 109–114. URL:



<http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/physmath/2008/01/schekochihin.pdf>

19. María E., Pérez Bernal, Ricardo J., Ruano Casero, Vicente Rives. Mixed Oxides Co-Fe Mixed Oxides & Calorie/Calcination of Layered Double // *Ceramics – Silikáty*, 2004, v. 48(4), pp. 145–154. URL:

[https://www.irsm.cas.cz/materialy/cs\\_content/2004/Bernal\\_CS\\_2004\\_0000.pdf](https://www.irsm.cas.cz/materialy/cs_content/2004/Bernal_CS_2004_0000.pdf)

20. Nicholas T. Nolan, Michael K. Seery, Suresh C. Pillai. Spectroscopic investigation of the anatase-to-rutile transformation of sol-gel synthesised TiO<sub>2</sub> photocatalysts // *J. of Physical Chemistry C*, 2009, v. 113, pp. 16151–16157. DOI: 10.1021/jp904358g

UDC 539.216.2:537

DOI: 10.17308/kcmf.2019.21/1151

Received 05.06.2019

Accepted 15.08.2019

## INTERATOMIC INTERACTIONS IN AMORPHOUS COMPOSITES (CoFeB)<sub>x</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> WITH DIFFERENT CONTENT OF METAL AND DIELECTRIC COMPONENT ACCORDING TO IR SPECTROSCOPY

© 2019 E. P. Domashevskaya<sup>1✉</sup>, Tran Van Tu<sup>1</sup>, A. N. Lukin<sup>1</sup>, A. V. Sitnikov<sup>2</sup>, O. V. Stogney<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University

1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

<sup>2</sup>Voronezh State Technical University

14, Moskovskii pr., 394026 Voronezh, Russian Federation

### Abstract

**Purpose.** By a method of ion-beam sputtering of two targets (one of the CoFeB alloy, the second of TiO<sub>2</sub> on a rotating glass-substrate substrate, a series of samples were obtained with a gradient of the composition and thickness of the composite (Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>x</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> on the diffraction patterns of amorphous composites, a halo was found corresponding to the average interatomic distance close in magnitude to the interplanar spacing of the most intense diffraction lines in CoFe alloys.

**Results.** Using IR spectroscopy, the modes were identified that correspond to interatomic bonds in amorphous composites (CoFeB)<sub>x</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> of various compositions. The presence of bonds with oxygen of all elements of the composite Fe – O, Co – O, Ti – O, B – O, as well as the formation of intermediate chemical bonds Ti – O – B and Ti – O – Co between the atoms of the dielectric and metal components of the composite has been established.

**Conclusions.** Based on the data obtained, a model of amorphous composites (Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub>)<sub>x</sub>(TiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> is proposed, in which metal particles are represented as a nucleus of metal CoFe clusters with a shell of d-metals oxides and borides/oxyborides distributed in a dielectric matrix of titanium dioxide TiO<sub>2-*x*</sub>.

**Keywords:** amorphous metal-containing composites, IR spectra, vibration modes, interatomic bonds.

### SOURCE OF FINANCING

The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation as part of a state assignment to universities in the field of scientific activity for 2017-2019. Projects No. 3.6263.2017 / WC and No. 16.8158.2017 / 8.9.

### CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

### REFERENCES

1. Zolotukhin I. V., Kalinin Yu. E., Stogney O. V. *New directions of physical materials science*. Voronezh, Voronezh State University Publ., 2000, 456 p. (in Russ.)

✉ Domashevskaya Evelina P, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

2. Gridnev S. A., Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V., Stognay O.V. *Nonlinear phenomena in nano- and microheterogeneous systems*. Moscow, BINOM. Lab knowledge Publ., 2012, 352 p. (in Russ.)
3. Stognay O. V. *Electric transport and magnetic properties of amorphous nano-granulated metal-dielectric composites*. Doc. Sci. diss, Voronezh, 2004, 280 p.
4. Diany B., Serious V.S., Metin, Parkin S., Gurney B. A., Baumgart P., Wilhoit D.R. Magnetotransport properties of magnetically soft spin-valve structures. *J. Appl. Phys.*, 1991, v. 69(9), pp. 4774–4779. DOI: 10.1063/1.348252
5. Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V., Stognei O. V., Zolotukhin I.V., Neretin P.V. Electrical properties and giant magnetoresistance of the CoFeB–SiO<sub>2</sub> amorphous granular composites. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, v. 304–306, pp. 941–945. DOI: 10.1016/S0921-5093(00)01606-3
6. Kotov L. N., Turkov V. K., Vlasov V. S., Lasek M. P., Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V. Conductive, magnetic and structural properties of multilayer films. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2013, v. 47. 012027. DOI: 10.1088/1757-899X/47/1/012027
7. Domashevskaya E. P., Storozhilov S. A., Turi-shchev S. Yu., Kashkarov V. M., Terekhov V. A., Stognay O. V., Kalinin Yu. E., Sitnikov A. V., Molodtsov S. L. XANES and USXES studies of interatomic interactions in (Co<sub>41</sub>Fe<sub>39</sub>B<sub>20</sub>)<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> nanocomposites. *Physics of the Solid State*, 2008, v. 50(1), pp. 139–145. DOI: 10.1134/S1063783408010253
8. Shchekochikhin A. V., Domashevskaya E. P., Karpov S. I. Effect of elemental composition based on CoFeB–SiO<sub>2</sub> on magnetic and magnetoresistive properties. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2006, v. 8(1), pp. 64–66. URL: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_08\\_1\\_2006\\_013.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_08_1_2006_013.pdf) (in Russ.)
9. Domashevskaya E. P., Chan Van Tu, Chernyshev A. V., Lukin A. N. Investigation of the interatomic interaction in multilayer nanostructures (Co<sub>45</sub>Fe<sub>45</sub>Zr<sub>10</sub>/a-Si)<sub>40</sub> and (Co<sub>45</sub>Fe<sub>45</sub>Zr<sub>10</sub>/SiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub> by method of IR-spectroscopy and small angle diffraction. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy* [Condensed Matter and Interphases], 2017, v. 19(2), pp. 195–204. DOI: 10.17308/kcmf.2017.19/192 (in Russ.)
10. JCPDS – International Centre for Diffraction Data. 2001, no. 51–0740.
11. JCPDS – International Centre for Diffraction Data. 2001, no. 49–1588.
12. JCPDS – International Centre for Diffraction Data. 2001, no. 48–1817.
13. Kongfa Chen, Lihua Fang, Teng Zhang, San Ping Jiang. New zinc and bismuth doped glass sealants with substantially suppressed boron deposition and poisoning for solid oxide fuel cells. *J. Mater. Chem. A*, 2014, v. 2(43), pp. 18655–18665. DOI: 10.1039/c4ta02951h
14. Wenjie Zhang, Bo Yang, Jinlei Chen. Effects of calcination temperature on preparation of boron-doped TiO<sub>2</sub> by sol-gel method. *International Journal of Photoenergy*, 2012, v. 2012, pp. 1–8. DOI: 10.1155/2012/528637
15. Rihcard A., Nyquistand R., Kagel O. *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*. New York and London, Academic Press, 1971, 499 p.
16. Milovanov Yu. S., Kuznetsov G. V., Skryshesky V. A., Stupan S. M. Transport of Charge in Nanocomposite Structures of Silicon-SiO<sub>2</sub>, Silicon-TiO<sub>2</sub>. *Semiconductors*, 2014, v. 48(10), pp. 1335–1341. DOI: 10.1134/s1063782614100200
17. Chetverikova A. G., Maryakhina V. S. Studies of polymineral clay containing three-layer aluminosilicates by physical methods. *Bulletin of the Orenburg State University*, 2015, no. 1 (176), pp. 250–255. (in Russ.)
18. Shchekochikhin A. V., Domashevskaya E. P., Karpov S. I., Stognei O. V. Interatomic interaction and modes of IR spectra in amorphous nanocomposites (Co<sub>45</sub>Fe<sub>45</sub>Zr<sub>10</sub>)(SiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>. *Proceedings of Voronezh State University. Series: Physics. Mathematics*, 2008, no. 1, pp. 109–114. URL: <http://www.vestnik.vsu.ru/pdf/physmath/2008/01/schekochihin.pdf> (in Russ.)
19. María E., Pérez Bernal, Ricardo J., Ruano Casero, Vicente Rives. Mixed Oxides Co-Fe Mixed Oxides & Calorie/Calcination of Layered Double. *Ceramics – Silikáty*, 2004, v. 48(4), pp. 145–154. URL: [https://www.irsm.cas.cz/materialy/cs\\_content/2004/Bernal\\_CS\\_2004\\_0000.pdf](https://www.irsm.cas.cz/materialy/cs_content/2004/Bernal_CS_2004_0000.pdf)
20. Nicholas T. Nolan, Michael K. Seery, Suresh C. Pillai. Spectroscopic investigation of the anatase-to-rutile transformation of sol-gel synthesised TiO<sub>2</sub> photocatalysts // *J. of Physical Chemistry C*, 2009, v. 113, pp. 16151–16157. Doi: 10.1021/jp904358g

Домашевская Эвелина Павловна – д. ф.-м. н., профессор, зав. кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [ftt@phys.vsu.ru](mailto:ftt@phys.vsu.ru). ORCID iD 0000-0002-6354-4799.

Domashevskaya Evelina P. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Head of the Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [ftt@phys.vsu.ru](mailto:ftt@phys.vsu.ru). ORCID iD 0000-0002-6354-4799.

*Чан Ван Ту* – магистр кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [ftt@phys.vsu.ru](mailto:ftt@phys.vsu.ru)

*Лукин Анатолий Николаевич* – к. ф.-м. н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [ckp\\_49@mail.ru](mailto:ckp_49@mail.ru). ORCID iD 0000-0001-6521-8009.

*Ситников Александр Викторович* – д. ф.-м. н., профессор кафедры физики твердого тела, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [sitnikov04@mail.ru](mailto:sitnikov04@mail.ru). ORCID iD 0000-0002-9438-9234.

*Стогней Олег Владимирович* – д. ф.-м. н., профессор кафедры физики твердого тела, Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: [sto@sci.vrn.ru](mailto:sto@sci.vrn.ru). ORCID iD 0000-0002-2464-8376.

*Chan Van Tu* – Master of the Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [ftt@phys.vsu.ru](mailto:ftt@phys.vsu.ru)

*Lukin Anatoly N.* – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the Department of Solid State Physics and Nanostructures, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [ckp\\_49@mail.ru](mailto:ckp_49@mail.ru). ORCID iD 0000-0001-6521-8009.

*Sitnikov Alexander V.* – Dr. Sci. (Phys. -Math.), Professor of the Department of Solid State Physics, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [sitnikov04@mail.ru](mailto:sitnikov04@mail.ru). ORCID iD 0000-0002-9438-9234.

*Stognay Oleg V.* – Dr. Sci. (Phys. -Math.), Professor of the Department of Solid State Physics, Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: [sto@sci.vrn.ru](mailto:sto@sci.vrn.ru). ORCID iD 0000-0002-2464-8376.