

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МАГНИТОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК FeCoZr-CaF_2

Ю. В. Касюк, Ю. А. Федотова, И. А. Свито

В настоящее время актуальным направлением материаловедения является изучение гранулированных нанокomпозиционных (ГНК) материалов, состоящих из наноразмерных металлических частиц (гранул) ферромагнитного сплава, случайным образом распределенных в диэлектрической немагнитной матрице. Интерес к подобного рода материалам обусловлен проявляемыми ими свойствами, отличающими их от массивных материалов (высокая намагниченность насыщения и электросопротивление, низкая коэрцитивная сила, значительный магниторезистивный эффект и др. [1]). Сочетание практически значимых свойств ГНК обуславливают возможность их применения при разработке магнитных ячеек памяти, сенсоров магнитного поля и др. [1, 2].

В качестве объекта исследования в настоящей работе выбраны ГНК пленки FeCoZr-CaF_2 с варьируемым соотношением металлической и диэлектрической фракций для изучения возможности формирования в этих материалах скоррелированных по направлению магнитных моментов металлических частиц, перпендикулярных плоскости пленки. Добавление кислорода при синтезе композитов являлось дополнительным фактором, позволяющим целенаправленно изменять магнитное состояние гранул и механизмы электропереноса в образцах.

ГНК пленки $(\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$, $16 \text{ ат.}\% \leq x \leq 75 \text{ ат.}\%$ ($h = 1-6 \text{ мкм}$), осаждались методом ионно-лучевого распыления составных мишеней в атмосферах Ar и $\text{Ar}+\text{O}_2$ ($P_0 = 4,3$ и $9,8 \text{ мПа}$). Структура пленок исследовалась просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) (Philips EM400T, 120 кВ). Анализ структурно-фазового состава ГНК проводился методами рентгеноструктурного анализа (РСА) (Empyrean PANalytical) в геометрии 2θ (угол падающего излучения составлял 5°) и ядерной гамма-резонансной (ЯГР) спектроскопии (^{57}Fe , источник $^{57}\text{Co/Rh}$, 40 мКи) в просвечивающей геометрии. Полевые ($H = 0 - 80 \text{ кЭ}$) и температурные ($T = 10-300 \text{ К}$) зависимости магнитосопротивления (МС) $\Delta R/R_0$ нанокomпозитов измерялись 4-х зондовым методом (High Field Measurement System).

РСА неокисленных пленок (рис. 1 а) обнаружил большое число линий отражения от ГЦК структуры CaF_2 ($a = 5,48-5,52 \text{ \AA}$) и ОЦК решетки $\alpha\text{-FeCo}$ ($a = 2,86-2,94 \text{ \AA}$), что свидетельствует о кристаллическом состоянии частиц и матрицы. Гранулированная структура пленок подтверждается ПЭМ (рис. 2). Средний размер частиц составляет $\sim 3,3 \text{ нм}$ при $x = 39 \text{ ат.}\%$.

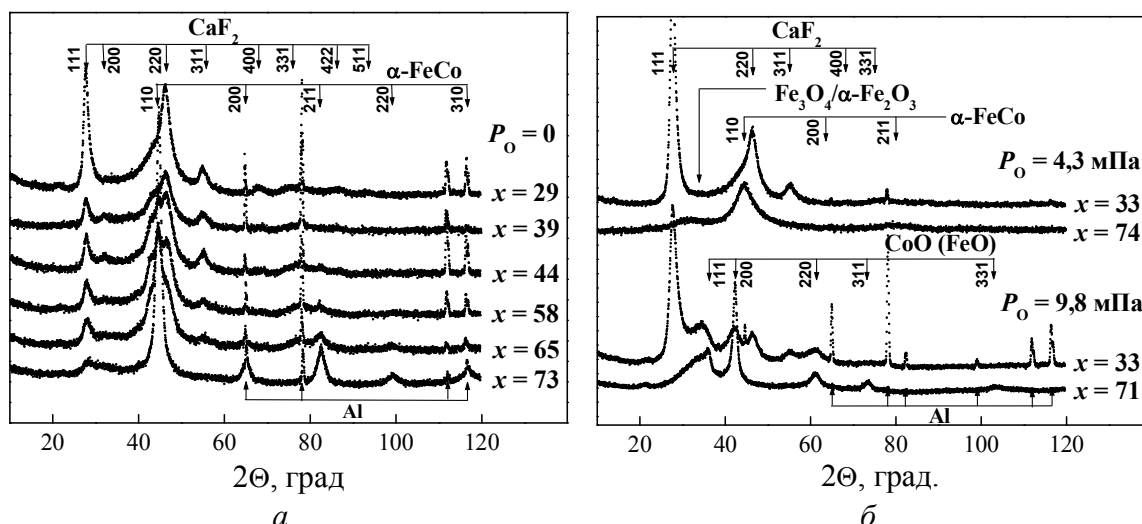


Рис. 1. Рентгенограммы нанокмпозитов $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$, $29 \leq x \leq 74$ ат.%, синтезированных в бескислородной (а) и кислородсодержащих (б) атмосферах

РСА окисленных пленок ($\text{Ar} + \text{O}_2$; $P_0 = 4,3$ мПа) помимо линий отражения от матрицы CaF_2 и наночастиц $\alpha\text{-FeCo}$ показывает в области $x = 53\text{--}74$ ат.% уширенную линию от оксидов ($2\theta = 33\text{--}34^\circ$), относящуюся к Fe_3O_4 либо $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 1 б). Увеличение давления кислорода в атмосфере синтеза до 9,8 мПа приводит к появлению линий отражения от кристаллического оксида CoO (FeO) с ГЦК решеткой ($a = 4,26\text{--}4,31$ Å). Отсутствие линий $\alpha\text{-FeCo}$ свидетельствует о полном окислении металлических наночастиц в образцах, синтезированных при $P_0 = 9,8$ мПа.

Исследования локального окружения Fe методом ЯГР-спектроскопии показали, что пленки, осажденные в атмосфере Ar, содержат наночастицы сплава $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr})$ в суперпарамагнитном (СП) состоянии при $x = 29\text{--}39$ ат.% [3], тогда как увеличение концентрации FeCoZr приводит к постепенному увеличению размеров и агломерации наночастиц, а также к усилению ферромагнитного (ФМ) взаимодействия между ними. Это отражается в появлении в спектрах магнитно-расщепленных секстетов. Важной особенностью спектров данных пленок является наблюдаемое соотношение интенсивностей спектральных линий ($h_3:h_2:h_1$) в этих секстеттах, которое для образца $(\text{FeCoZr})_{73}(\text{CaF}_2)_{27}$ составляет

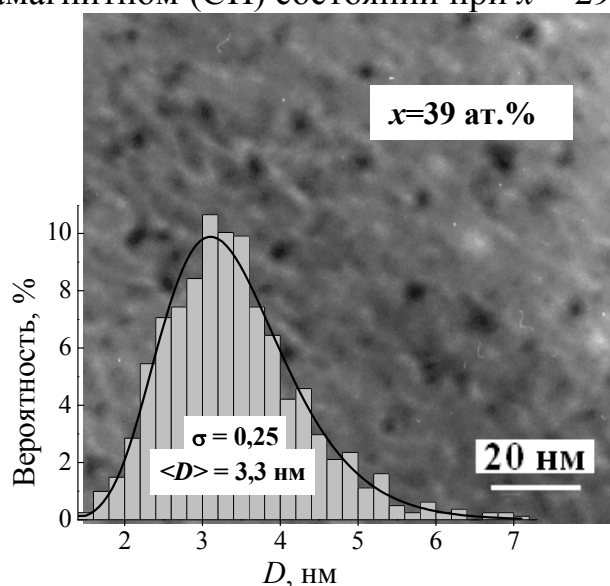


Рис. 2. Изображение ПЭМ и гистограмма распределения наночастиц по размерам

3 : ~0,3 : 1 (рис. 3 а). Это является следствием практически перпендикулярной к плоскости пленки ориентации магнитных моментов атомов Fe ($\theta \sim 20^\circ$) с нормалью к пленке [3]). Возникновение преимущественного направления магнитных моментов гранул, вероятно, связано с анизотропией формы частиц, т.е. с ростом т.н. столбчатых структур [2].

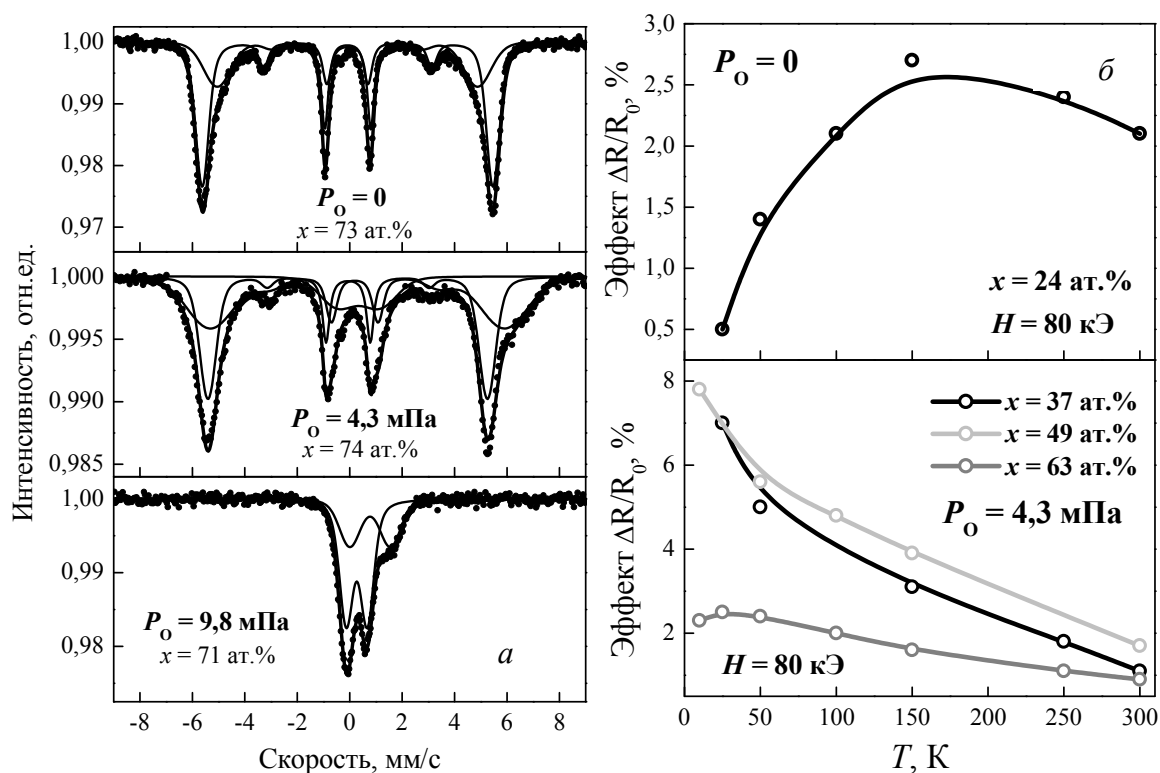


Рис. 3. ЯГР-спектры (а) и зависимости $\Delta R/R_0(T)$ (б) ГНК пленок $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{100-x}$, $24 \leq x \leq 74$ ат.%, синтезированных в атмосфере с разным давлением кислорода

Обнаруженное методом РСА частичное ($P_O = 4,3$ мПа) либо полное ($P_O = 9,8$ мПа) окисление наночастиц подтверждается результатами ЯГР-спектроскопии (рис. 3 а), показывающей дублеты, которые относятся к оксидам $\text{Fe}^{3+}(\text{Co})$ и $\text{Fe}^{2+}(\text{Co})$ в СП состоянии в пленках, полученных при различных P_O . Секстет, характеризующий ферромагнитно взаимодействующие частицы $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr})$, присутствует только в пленках, осажденных при $P_O = 4,3$ мПа.

Анализ МС нанокомпозитов FeCoZr-CaF_2 показал, что в неокисленных пленках с $x = 24\text{--}33$ ат.% электроперенос осуществляется по туннельному спин-зависимому механизму. При более высоких значениях x наблюдается формирование токопроводящей сети и смена режима проводимости на металлический [3]. Зависимость величины эффекта $\Delta R/R_0(T)$ для ГНК с $x = 24$ ат.% (рис. 3 б) имеет немонотонный характер, обусловленный, вероятно, влиянием двух конкурирующих процессов, активизирующихся с понижением температуры, – (i) уменьшением

воздействия тепловых флуктуаций на направления магнитных моментов наночастиц и (ii) снижением энергии электронов, которой становится недостаточно для процесса туннелирования. Величина эффекта МС не превышает 2,5% для пленки с $x = 24$ ат.%, тогда как для образца с $x = 33$ ат.% она снижается до $\sim 0,2$ %.

Окисленные наноккомпозиты FeCoZr-CaF_2 ($P_O = 4,3$ мПа) обладают отрицательным МС во всем исследованном диапазоне концентраций ($x = 27\text{--}63$ ат.%), что связано с отсутствием перколяционного перехода в пленках вследствие частичного окисления гранул. Зависимости $\Delta R/R_0(T)$ окисленных образцов характеризуются монотонным ростом эффекта с понижением температуры (рис. 3 б), а зависимости $\Delta R/R_0(H)$ всех исследованных составов, в отличие от неокисленных ГНК, не выходят на насыщение в полях до 80 кЭ ($T = 10\text{--}300$ К) [3]. Кроме того, наблюдаются высокие значения низкотемпературного эффекта МС для окисленных пленок (7–8 % при $T = 10\text{--}25$ К). Данные наблюдения связаны с присутствием оксидных оболочек вокруг металлических наночастиц. Величина МС в пленках FeCoZr-CaF_2 , полученных при $P_O = 9,8$ мПа, близка к нулю, что связано с полным окислением металлических гранул.

Таким образом, синтез ГНК пленок FeCoZr-CaF_2 в атмосфере с варьируемым содержанием кислорода, приводит к трансформации фазового состава наночастиц с увеличением P_O от $\alpha\text{-FeCo(Zr)}$ до кристаллического CoO (FeO) . Увеличенный низкотемпературный эффект МС в частично окисленных пленках обусловлен образованием оксидных оболочек вокруг наночастиц. Преимущественное направление магнитных моментов гранул, перпендикулярное плоскости пленки, в неокисленных и частично окисленных ($P_O = 4,3$ мПа) ГНК с высоким содержанием FeCoZr ($x \sim 70\text{--}75$ ат. %), вероятно, связано с анизотропией формы металлических частиц, т.е. с ростом столбчатых структур.

Литература

1. Губин С. П., Кокшаров Ю. А., Хомутов Г.Б. и др. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 539–574.
2. Тимофеев А. А., Рябченко С. М., Калита В. М. и др. Ростовая перпендикулярная анизотропия гранул в наногранулярных ферромагнитных пленках Co-Al-O // ФТТ. 2011. Т. 53. №3. С. 463–471.
3. Касюк Ю. В., Федотова Ю. А., Свито И. А., Милосавлиевич М. Локальный атомный порядок и магниторезистивный эффект в пленках FeCoZr-CaF_2 , синтезированных в кислородсодержащей атмосфере // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 1. 2012. №2. С. 56–63.