

Магнитные свойства аморфного углерода, модифицированного железом

© С.Г. Ястребов[¶], В.И. Иванов-Омский, В. Поп*, К. Морошану⁺, А. Слав⁺, Ж. Волрон[×]

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Babes-Bolyai University,
400084 Cluj-Napoca, Romania

⁺ National Institute for Materials Physics,
R-76900 Magurele, Bucharest, Romania

[×] Laboratoire L. Neel, CNRS 25,
38042 Grenoble, France

(Получена 8 декабря 2004 г. Принята к печати 22 декабря 2004 г.)

Исследованы структура и магнитные свойства пленок аморфного углерода, модифицированного железом (*a*-C:Fe) при совместном магнетронном распылении железной и графитовой мишеней. С помощью метода рентгеновской дифракции показано, что железо входит в образец в виде нанокристаллов, характерные размеры которых составляют величину порядка 20 нм, а также формирует нанокристаллы гексагонального карбида железа. Исследованы температурные зависимости намагниченности, измеренной в режимах охлаждения в нулевом и в ненулевом магнитных полях. При температуре $T \lesssim 8$ К наблюдался магнитный переход, свидетельствующий о возникновении в исследованном материале магнитного упорядочения. Изотермы намагниченности, измеренные в диапазоне температур 8–20 К, находятся в согласии с этим наблюдением. Показано, что модифицированный формализм Ланжевена хорошо описывает наблюдаемые особенности намагничивания пленок *a*-C:Fe.

1. Введение

Введение магнитного металла в углерод в виде кластеров нанометровых размеров, называемое часто инкапсуляцией, способствует их стабилизации и защите от агрессивного воздействия окружающей среды. Материал, содержащий такие кластеры, перспективен для использования в системах магнитной записи сверхвысокой плотности [1–5].

Далее сообщается об исследовании структуры и магнитных свойств пленок, содержащих более 60 ат % железа, т.е. заведомо свыше порога „протекания“ обменного взаимодействия между атомами и их кластерами.

2. Состав и структура пленок

Инкапсуляция кластеров железа в пленки аморфного углерода *a*-C:Fe производилась с помощью метода магнетронного сораспыления графита и железа на переменном токе. Подробно методика изготовления образцов и определения концентрации железа описана в работе [6].

Элементный состав, толщина и плотность пленок были определены с помощью ядерно-физических методов элементного анализа: спектрометрии обратного резерфордовского рассеяния и ядерных реакций на пучке дейтронов с энергией $E_d = 1$ МэВ [6]. Анализ показал, что в исследованных образцах отношение концентраций $[Fe]/[C] = 0.62$ при небольшой добавке кислорода ($[O]/[C] = 0.05$), толщине пленки, равной 0.95 мкм, и средней плотности материала $\rho = 3.9$ г/см³.

Структура пленок *a*-C:Fe исследовалась методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра Philips PW1050/2 на длине волны излучения Cu-K α . Характерные размеры областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения определялись с помощью известного соотношения Шеррера [7,8]:

$$D = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)_i \cos \theta_{0i}}. \quad (1)$$

Здесь $K = 0.94$ — постоянная Шеррера, D — латеральный размер области когерентного рассеяния, λ — длина волны излучения (в нашем случае — излучения Cu-K α), 2θ — угол рассеяния, θ_{0i} — угол i -го максимума на дифракционной картине, $\Delta(2\theta)_i$ — полуширина i -й дифракционной линии.

На рис. 1 представлена дифрактограмма образцов *a*-C:Fe. Анализ линий, присутствующих на дифрактограммах, свидетельствует о наличии в образце наряду с матрицей аморфного углерода нанокластеров железа и карбида железа. Обращает на себя внимание присутствие на дифрактограмме достаточно богатого набора рефлексов α -Fe и только двух рефлексов гексагонального Fe₂C. Это обстоятельство может свидетельствовать о достаточно высоком совершенстве структуры нанокластеров α -Fe и наличии текстуры в направлении [100]. Присутствие только двух рефлексов карбида железа может свидетельствовать о малой концентрации, дефектности или низкой размерности структуры этой компоненты. Возможно также, что карбид образует низкоразмерные оболочки, обволакивающие нанокластеры металла, подобно тому, как это наблюдалось для наночастиц никеля в работе [9].

[¶] E-mail: yastrebov@mail.ioffe.ru

Таблица 1.

Пик на рис. 1	Положение пика $2\theta_{0i}$, град	Полуширина $\Delta(2\theta)_i$, град	Латеральный размер кластера D , Å
a -C	17.98	3.97	20
(Fe ₂ C hex)	38.15	0.12	800
α -Fe	44.10	0.41	240

О размерах кластеров свидетельствуют оценки размеров областей когерентного рассеяния, выполненные с помощью соотношения (1), приведенные в табл. 1 для основных дифракционных пиков. Как следует из таблицы, размеры нанокластеров различных типов составляют величину от единиц до десятков нанометров.

Оказалось возможным определить функции распределения нанокластеров по размерам, действуя в соответствии с работой [10]. Эта процедура подразумевает алгоритм, широко распространенный при анализе малоуглового рентгеновского рассеяния. Воспользуемся соотношением для волнового вектора излучения s_i , рассеиваемого на угол 2θ :

$$s_i = \frac{4\pi \sin(\theta - \theta_{0i})}{\lambda}$$

Для ансамбля кластеров различных форм используется приближенная формула для функции распределения по размерам в виде

$$D\left(s_i \approx \frac{2}{R_{gi}}\right) \approx \frac{s_i^4 I(s_i)}{\int_0^\infty t^3 i_0(t) dt} \quad (2)$$

Здесь R_{gi} — радиус гирации i -го ансамбля кластеров (например, для сферы $R_g^2 = (3/5)R^2$, где R — геометрический радиус кластера [10]), $i_0(t)$ — форм-фактор. Поскольку форма частиц заранее не известна, то не известна и связь между радиусом гирации и геометрическим радиусом нанокластера, поэтому после применения (2) к экспериментальным данным (рис. 1) получавшийся максимальный размер кластера приводился к его значению из табл. 1. Восстановленная таким образом функция распределения областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения для матрицы аморфного углерода представлена на рис. 2. Видно, что эта функция имеет максимум при $D \approx 2$ нм, а форма пика заметно отличается от гауссовой формы, т.е. при формировании углеродной матрицы имеют место корреляционные эффекты. Функция распределения для нанокластеров железа и для карбида железа представлены на рис. 3. Распределение нанокластеров железа по размерам достигает максимума при $D \approx 24$ нм, а форма пика весьма близка к гауссовой. Это наводит на мысль о том, что условия формирования нанокластеров железа несильно отличались от равновесных. Последнее заключение коррелирует с отмеченным ранее высоким совершенством их структуры и малым

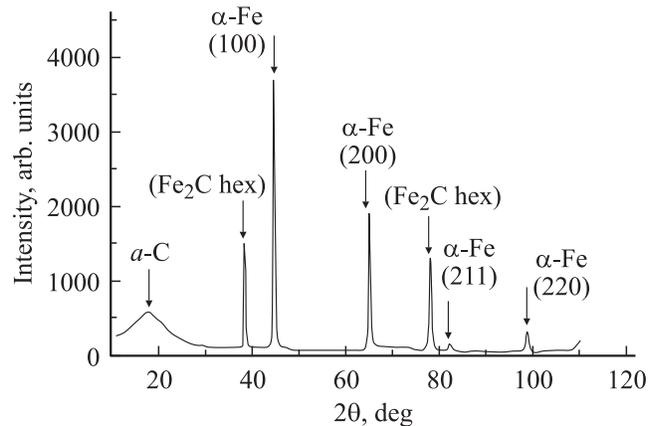


Рис. 1. Типичная картина рентгеновской дифракции образца аморфного углерода, модифицированного железом. Пик при 17.98° представляет вклад областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения матрицы аморфного углерода в суммарное рассеяние рентгеновского излучения, пики при 38.15° и 77.74° соответствуют вкладу карбида железа. Пики при 44.40°, 64.85°, 82.20° и 98.47° — вклад в рассеяние плоскостями (110), (200), (211), (220) α -Fe соответственно.

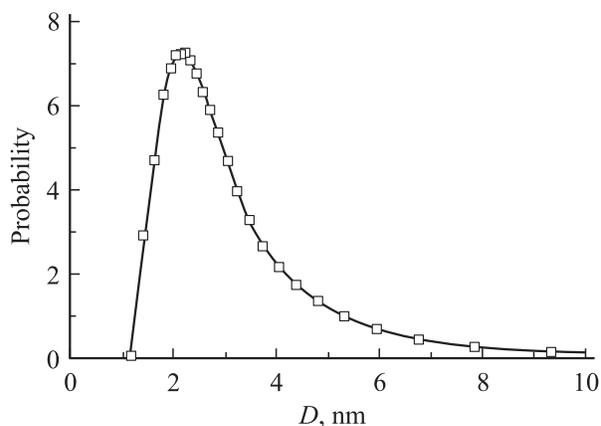


Рис. 2. Функция распределения по размерам областей когерентного рассеяния матрицы аморфного углерода.

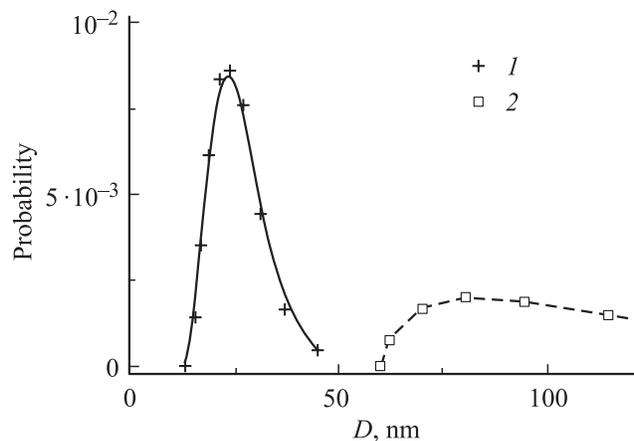


Рис. 3. Функции распределения по размерам нанокристаллов α -Fe (1) и Fe₂C (2).

относительным отклонением размеров кластеров железа от их среднего значения, как показывает малая ширина функции распределения на рис. 3. Как следует из того же рисунка, распределение для кластеров карбида железа оказывается существенно более широким с пиком при $D \approx 77$ нм. Последняя оценка D кажется завышенной, возможно, из-за вклада других механизмов рассеяния рентгеновского излучения, отличных от чисто размерных. Во всяком случае, она явно противоречит факту наблюдения малого количества рентгеновских рефлексов для карбида железа. Что касается размеров нанокластеров железа, то полученная выше величина 24 нм близка к величине оценки 20 нм, полученной в работе [11] для диаметра однодоменного кластера железа.

3. Магнитные свойства

Намагниченность исследуемых пленок измерялась в интервале температур 10–300 К. Измерения проводились с помощью магнетометра Quantum Desing MPMS SQUID в двух режимах. При применении первого из них (ZFC) образец охлаждался до 10 К в нулевом магнитном поле, а затем отогревался до 300 К в магнитном поле $B = 0.01$ Тл. При использовании второго метода (FC) образец и охлаждался, и отогревался в магнитном поле $B = 0.01$ Тл. Изотермы намагниченности получены с помощью Oxford Vibrating Sample Magnetometer.

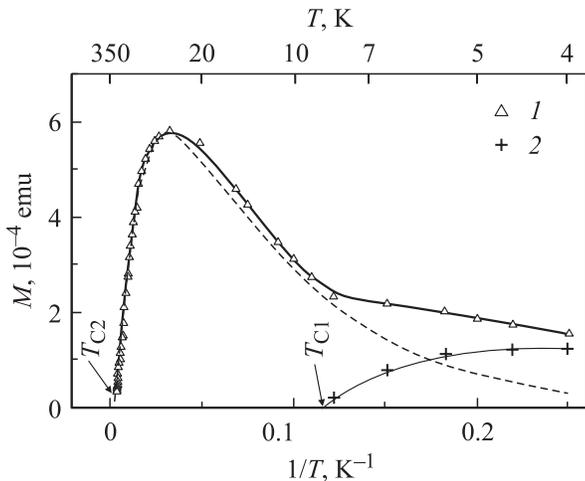


Рис. 4. Зависимости магнитного момента M от температуры, измеренные в режиме ZFC. Пустые треугольники — экспериментальные точки. Штриховая кривая — результат расчета с помощью выражения (4) вклада в магнитный момент от подсистемы магнитных кластеров, имеющих температуру Кюри $T_{C2} \approx 330$ К. Символами 2 показана разность экспериментальных точек и расчетной (штриховой) кривой. Тонкая сплошная линия — результат аппроксимации разности с помощью выражения (4). Толстая сплошная линия — сумма зависимостей, представленных штриховой и тонкой сплошной линиями. Стрелками отмечены температуры Кюри двух магнитных подсистем.

Температурная зависимость намагниченности M для случая ZFC представлена на рис. 4. Видно, что в этом случае при росте температуры от 4 до 8 К наблюдается слабый рост намагниченности, сменяющийся более быстрым ростом в точке перегиба $T_{C1} \approx 8$ К, которую можно считать температурой фазового перехода или в других терминах — блокировочной температурой для взаимодействия моментов. В области температур $8 < T < 30$ К наблюдается ускорение роста намагниченности, достигающей своего максимального значения при $T \approx 30$ К. С дальнейшим увеличением температуры $T > 30$ К намагниченность падает линейно с обратной температурой. С помощью экстраполяции экспериментальных данных к нулевому значению намагниченности на оси обратной температуры можно определить температуру еще одного магнитного фазового перехода $T_{C2} = 330$ К, соответствующего полному магнитному разупорядочиванию, и называемую обычно температурой Кюри. Пропорциональность намагниченности обратной температуре в этой температурной области наводит на мысль о возможности применения модифицированного формализма Ланжевена для интерпретации экспериментальных данных. Модификация состоит в учете активационной зависимости от температуры концентрации свободных магнитных моментов. Запишем зависимость этой концентрации от температуры в виде

$$n_j = n_{0j} \exp\left(-\frac{\Delta E_j}{kT}\right). \quad (3)$$

Здесь ΔE_j — энергия активации, характеризующая взаимодействие между магнитными моментами, k — постоянная Больцмана, n_{0j} — величина, равная концентрации свободных магнитных моментов в предельном случае $T \rightarrow \infty$, индекс j характеризует данную подсистему магнитных моментов.

Для выделения вкладов в экспериментальную температурную зависимость намагниченности от двух проявляющихся в рентгеновской дифракции подсистем кластеров ($j = 1, 2$) с характерными средними размерами 20 и 70 нм воспользуемся формализмом Ланжевена для намагниченности единичного объема в форме:

$$M_j = m_{0j} n_{0j} L(A_j) \exp\left(-\frac{\Delta E_j}{kT}\right), \quad (4)$$

где $L(A_j)$ — функция Ланжевена:

$$L(A_j) = \frac{\exp A_j + \exp(-A_j)}{\exp A_j - \exp(-A_j)} - \frac{1}{A_j},$$

$$A_j = \frac{\varepsilon_j}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Cj}} \right),$$

ε_j — энергия намагниченности в данном магнитном поле, m_{0j} — проекция спонтанных магнитных моментов на направление поля, T_{Cj} — температура j -го магнитного фазового перехода.

Таблица 2.

Режим охлаждения	Индекс подсистемы j	$m_{0j}n_{0j}$, ед.	ε_j , эВ	ΔE_j , эВ	T_{Cj} , К
ZFC	1	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-4}$	8
	2	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	330
FC	2	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	330
	3	$5.8 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$	0	330

Примечание. ZFC — при $B = 0$, FC — при $B = 0.01$ Тл.

На рис. 4 наряду с экспериментальными данными штриховой линией представлены результаты их подгонки с помощью уравнений (3) и (4) с использованием определенной выше температуры Кюри $T_{C2} \approx 330$ К. Видно, что при высоких температурах эксперимент хорошо описывается в рамках классической теории парамагнетизма. Существенное различие возникает при температурах ниже температуры максимума намагниченности. Крестиками 2 на рис. 4 указано расхождение между экспериментальной намагниченностью и расчетом в рамках формализма Ланжевена для температуры T_{C2} . Это расхождение свидетельствует о возникновении спонтанной намагниченности при температурах ниже температуры $T_{C1} \approx 8$ К, которую можно ассоциировать со второй точкой Кюри. Подстановка этой температуры в уравнение (4) хорошо описывает низкотемпературный ход этого вклада в спонтанную намагниченность, как показано тонкой сплошной линией на рис. 4. Наконец, учет в рамках формализма Ланжевена вкладов в намагниченность от двух подсистем магнитных моментов с характеристическими температурами T_{C1} и T_{C2} позволяет полностью описать температурный ход намагниченности в режиме ZFC, как показано толстой сплошной линией на рис. 4. Параметры, полученные в результате подгонки по соотношениям наилучшего соответствия эксперименту с помощью метода наименьших квадратов, приведены в табл. 2.

Перейдем к анализу измерений намагниченности в режиме охлаждения FC (в магнитном поле $B = 0.01$ Тл), результаты которых представлены на рис. 5. Видно, что при отогревании в магнитном поле $B = 0.01$ Тл намагниченность образца не зависит от температуры вплоть до $T \approx 27$ К. При дальнейшем повышении температуры, после небольшого перегиба, зависимость намагниченности от T падает обратно пропорционально температуре, достигая, как и в случае ZFC, нуля при $T_{C2} = 330$ К. Аппроксимация экспериментальных результатов с помощью уравнения (4) с параметрами, представленными в табл. 2 ($j = 3$), показана на рис. 5 сплошной линией. Этот случай соответствует парамагнитному состоянию системы магнитных моментов. На этом же рисунке крестиками показано отклонение аппроксимации от экспериментальных данных. Обращает на себя внимание подобие этой разности температурному ходу намагниченности в режиме ZFC на рис. 4, что может быть

приписано проявлению спонтанной намагниченности, которой не может противодействовать магнитное поле $B = 0.01$ Тл. Аппроксимация разностных величин с помощью уравнения (4) с параметрами из табл. 2 для $j = 2$ показана на рисунке пунктиром. Близость параметров в двух режимах охлаждения для $j = 2$ свидетельствует о проявлении в обоих экспериментах одной и той же подсистемы магнитных моментов, взаимодействие между которыми обуславливает спонтанную намагниченность исследованных образцов при низких температурах.

Таким образом, результаты измерения температурной зависимости намагниченности хорошо описываются с помощью формализма Ланжевена для трех подсистем магнитных моментов с различным типом обменного взаимодействия, приводящего к возникновению двух подсистем со спонтанной намагниченностью с температурами Кюри $T_{C1} \approx 8$ и $T_{C2} \approx 330$ К.

На рис. 6 приводятся изотермы намагниченности исследованного образца. Для температур $T \approx T_{C1}$ наблюдается достаточно хорошо выраженный гистерезис с особенностью вблизи нулевого магнитного поля. Особенность свидетельствует о вкладе в намагниченность при $T \approx T_{C1}$ от двух подсистем со спонтанной намагниченностью, различающихся по коэрцитивной силе. При температуре выше T_{C1} вклад в намагниченность происходит от подсистемы с малой коэрцитивной силой, которая скорее всего состоит из однодоменных кластеров α -Fe. Малость их размеров не обеспечивает пиннинга магнитных моментов, достаточного для проявления измеряемой коэрцитивной силы. При температуре $T \approx T_{C1}$ обменное взаимодействие между кластерами становится достаточным для формирования петли гистерезиса. При этом коэрцитивная сила, соответствующая низкотемпературной фазе спонтанной намагниченности, оказывает

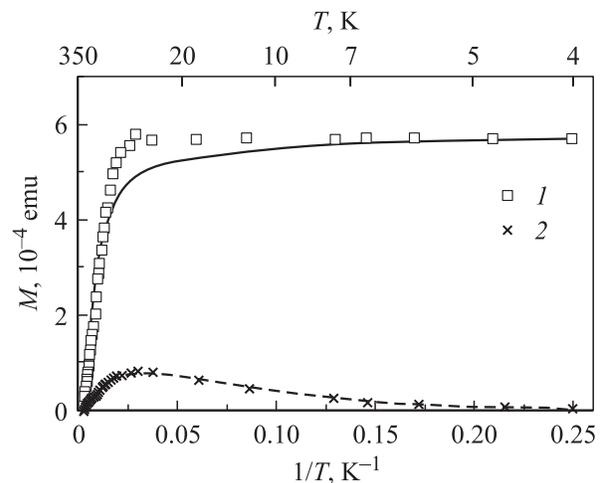


Рис. 5. Зависимости магнитного момента M от температуры, измеренные в режиме FC. Эксперимент (1) и расчет согласно уравнению (4) с параметрами из табл. 2 (сплошная кривая). Символами 2 показана разность экспериментальных точек и расчетной кривой. Штриховая кривая — результат аппроксимации разности с помощью выражения (4) с параметрами из табл. 2.

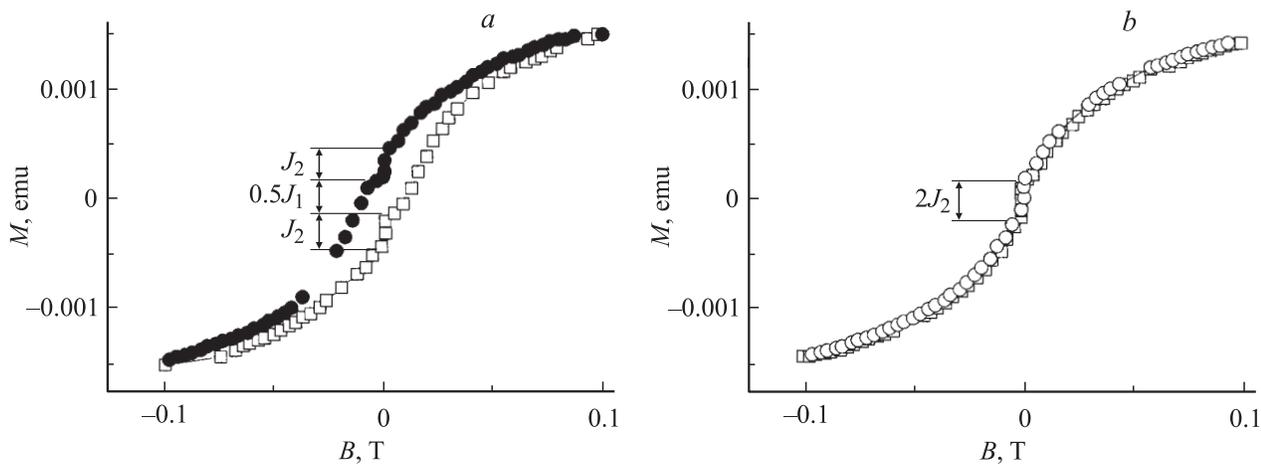


Рис. 6. Изотермы намагниченности, измеренные при двух температурах T , К: a — 10, b — 20.

ся порядка ~ 125 Э, в то время как остаточная намагниченность складывается из намагниченности однодоменных кластеров, охваченных магнитным взаимодействием в различной мере в зависимости от их взаимного расстояния. Только часть кластеров, чьи взаимные расстояния порядка величины обменного взаимодействия, вносят вклад в величину коэрцитивной силы, остальные кластеры образуют магнитную фазу с малой, практически нулевой, коэрцитивной силой. Как видно из рис. 6, a , фазе с большей коэрцитивной силой соответствует остаточная намагниченность $J_1 \approx 6.54 \cdot 10^{-4}$ emu, в то время как остаточная намагниченность $J_2 \approx 3.1 \cdot 10^{-4}$ emu соответствует фазе с подавленным обменным взаимодействием между кластерами. Отношение этих величин равно отношению концентраций атомов железа в этих двух фазах и оказывается порядка единицы. Сравнение остаточной намагниченности J_2 при температуре 10 К (рис. 6, a) с аналогичной величиной при температуре 20 К (рис. 6, b) показывает ее некоторое возрастание от значения $1.8 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ emu. Однако оно может быть связано с неточностью разделения вкладов двух магнитных подсистем. Тем не менее изотермы намагниченности подтверждают наличие двух магнитных подсистем в исследуемых образцах, что коррелирует с результатами измерений температурных зависимостей намагниченности.

4. Заключение

Таким образом, магнетронное сораспыление графита и железа приводит к формированию в матрице аморфного углерода нанокристаллов железа, с размерами ~ 20 нм, наряду с формированием нанокристаллов гексагонального карбида железа.

Температурные зависимости намагниченности и ее изотермы свидетельствуют о том, что в пленках непосредственно после синтеза возникают магнитные подсистемы, различающиеся по величине коэрцитивной силы и температуре магнитного упорядочения.

Переход между подсистемами наблюдается при температуре порядка 8 К и может быть приписан возникновению обменного взаимодействия между кластерами при низких температурах. Модифицированный формализм Ланжевена, как показано, хорошо описывает наблюдаемые особенности намагничивания исследованных пленок a -C:Fe.

Авторы благодарны В.М. Лебедеву за измерения элементного состава.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 03-02-16289. Авторы благодарят также за финансовую поддержку Программу фундаментальных исследований Президиума РАН „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“.

Список литературы

- [1] T. Hayashi, S. Hirono, M. Tomita et al. *Nature*, **381**, 772 (1996).
- [2] J. Jiao, S. Seraphin. *J. Appl. Phys.*, **83**, 2442 (1998).
- [3] T. Cabioch, A. Naudon, M. Jaouen et al. *Phil. Mag. B*, **79**, 501 (1999).
- [4] J.-J. Delaunay, T. Hayashi, M. Tomita et al. *J. Appl. Phys.*, **82**, 2200 (1997).
- [5] Т.К. Звонарева, Е.И. Иванова, Г.С. Фролова и др. *ФТП*, **36**, 734 (2002).
- [6] С.Г. Ястребов, В.И. Иванов-Омский, Ф. Думитраче и др. *ФТП*, **37**, 490 (2003).
- [7] А.А. Русаков. *Рентгенография металлов* (М., Атомиздат, 1977).
- [8] B.E. Warren. *X-Ray Diffraction* (N.Y., Dover, 1990).
- [9] J. Gavillet, A. Loiseau, C. Journet, F. Willaime, F. Ducastelle, J.-C. Charlier. *Phys. Rev. Lett.*, **87** (27), 275 504 (2001).
- [10] G.M. Plavnik. *Crystallography*, **24**, 737 (1979).
- [11] S. Gangopadhyay et al. *Phys. Rev. B*, **45**, 9778 (1992).

Редактор Т.А. Полянская

Magnetic properties of amorphous carbon modified with iron

S.G. Yastrebov, V.I. Ivanov-Omskii, V. Pop*,
C. Morosanu⁺, A. Slav⁺, J. Volron[×]

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* Babes-Bolyai University,
400084 Cluj-Napoca, Romania

⁺ National Institute for Materials Physics,
R-76900 Magurele, Bucharest, Romania

[×] Laboratoire L. Neel, CNRS 25,
38042 Grenoble, France

Abstract Structural and magnetic properties of an amorphous carbon modified with iron by simultaneous magnetron sputtering of graphite and iron targets have been studied. It is shown by X-ray diffraction method that iron forms both α -Fe nanocrystals with diameter of 20 nm and nanocrystals of hexagonal iron carbide. Two different modes of sample cooling were used: zero magnetic field cooling and non-zero magnetic field cooling. A magnetic transition observed at 8 K evidences appearance of magnetic ordering in the investigated material below this temperature. Magnetization isotherms measured within the temperatures range 8–20 K agree with this observation. Modified Langevin formalism was shown to fit the observed peculiarities of magnetization curves of *a*-C:Fe quite reasonably.