

05

Синтез и измерения магнитных свойств наночастиц никеля во фториде магния

© А.Л. Степанов, Р.И. Хайбуллин, Б.З. Рамеев,
А. Рейнхолдт (A. Reinholdt), У. Крейбиг (U. Kreibig)

Институт физики IA, Технический университет Аахена,
52056 Аахен, Германия

Казанский физико-технический институт,

Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия

Технологический институт Гебзе, 41400 Гебзе, Турция

E-mail: anstep@kfti.knc.ru

Поступило в Редакцию 24 июля 2003 г.

Синтезирован новый композитный материал на основе диамагнитной матрицы фторида магния, содержащей металлические наночастицы никеля; и исследованы его структурные и магнитные свойства. Для получения композитного материала была использована высоковакуумная установка LUCAS, а его структурные и магнитные свойства изучены методами просвечивающей микроскопии и ферромагнитного резонанса. Как следует из электронно-микроскопических данных, сформированные наночастицы никеля являются сферическими по форме, а их размеры характеризуются узкой функцией распределения при среднем значении 3.2 nm. Анализ регистрируемых резонансных спектров указывает на сильное взаимодействие между наночастицами никеля в композиционном материале, что вызывает магнитную анизотропию в образце и указывает на формирование гранулярной магнитной пленки.

Композитные системы на основе однородной диамагнитной матрицы, содержащей магнитные наночастицы (НЧ), являются перспективными материалами для приложений в магнитоэлектронике, систем хранения информации и др. Магнитные свойства таких композитов могут варьироваться в широких пределах за счет изменения среднего размера НЧ, функции их распределения по размерам, степени пространственного заполнения матрицы, а также фазового состава магнитных включений и окружающей их диамагнитной среды. Поэтому актуальной является задача по поиску и развитию новых технологий для изготов-

ления композитных материалов с контролируемыми структурными и магнитными параметрами.

В настоящей работе на примере синтеза однородных по размерам НЧ никеля в диамагнитной матрице фторида магния (MgF_2) описана методика получения наноструктурированных композитных магнитных материалов $Ni:MgF_2$ и представлены первоначальные исследования магнитных свойств данной системы.

Синтез НЧ Ni в матрице MgF_2 был реализован при помощи высоковакуумной установки LUCAS (Laser-based Universal Cluster Ablation Source), подробно описанной в работах [1,2]. Вакуумная установка, изначально разработанная для формирования кластерных пучков металлов с низкой температурой плавления, таких, например, как серебро [3], была нами модернизирована и доукомплектована импульсным лазером LUMONICS JK 702H ($Nd:YAG$), излучающим на длине волны $1.064 \mu m$, позволяющим работать с тугоплавкими материалами. Использование мощного лазера позволило формировать атомарный пар никеля путем лазерной абляции объемной химически чистой мишени металлического Ni в атмосфере газа Ar , подаваемого под давлением 0.6 bar в камеру абляции установки. Лазерное облучение металлической мишени никеля проводилось 500 эквивалентными импульсами с энергией $\sim 4.7 \text{ J/cm}^2$ и длительностью 1 ms при частоте 80 Hz . Генерируемый лазерными импульсами металлический пар смешивался с молекулами Ar , и формируемая таким образом газовая смесь $Ar-Ni$ выстреливалась через узкое сопло диаметром 1.2 mm в камеру осаждения установки за счет адиабатической разницы давления, создаваемой вакуумным турбонасосом между камерами. Давление в камере осаждения поддерживалось $\sim 10^{-7} \text{ mbar}$, что позволило формировать устойчивый стабильный поток газовой смеси через сопло. Адиабатическое расширение газовой смеси вызывает быстрое охлаждение металлической компоненты газовой смеси и зарождение в ней металлических НЧ Ni , стабильный пучок которых затем может быть направлен и осажден на любой подложке. В наших экспериментах использовалась кварцевая подложка, предварительно покрытая тонким 50 nm слоем MgF_2 . Осажденные на нем частицы Ni затем покрывались дополнительным защитным слоем MgF_2 , наносимого путем электронного распыления объемной мишени диамагнетика, что препятствовало последующему окислению НЧ Ni в атмосфере воздуха.

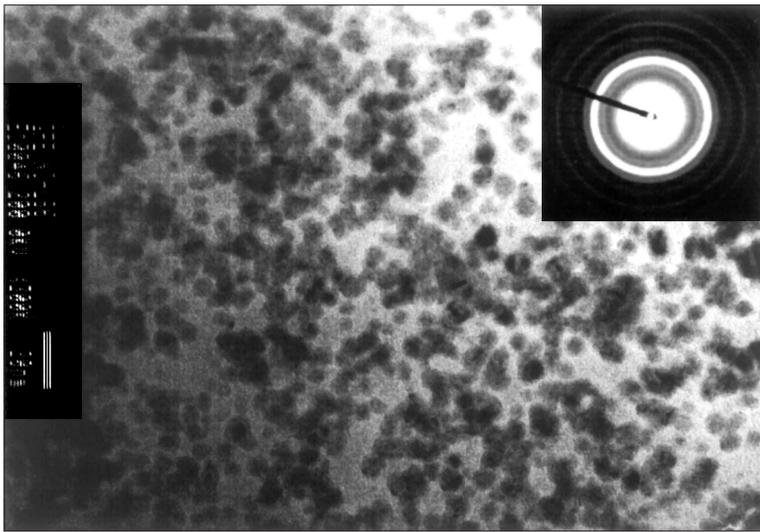


Рис. 1. Электронная микрофотография НЧ Ni.

Для проведения анализа синтезируемого материала на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Philips EM 400T пучок НЧ никеля осаждался на тонкую углеродную пленку, нанесенную на медную сеточку. Магнитные свойства композитной системы Ni:MgF₂ исследовались методами магнитной радиоспектроскопии при комнатной температуре. Регистрация спектров ферромагнитного резонанса (ФМР) выполнялась на ЭПР-спектрометре (ЭПР — электронный парамагнитный резонанс) Bruker EMX в X-диапазоне частот 9.5 Ghz при различной ориентации плоскости образца по отношению к статическому магнитному полю (H). Как традиционно принято, регистрировалась первая производная поглощаемой мощности радиочастотного поля (dP/dH) как функция магнитного поля, а значение величины резонансного поля (H_0) определялось как точка пересечения кривой dP/dH с нулевой линией спектра.

На рис. 1 приведена микрофотография НЧ Ni (темные пятна на светлом фоне), формируемых методом лазерной абляции с последующим адиабатическим расширением металлического пара на установке

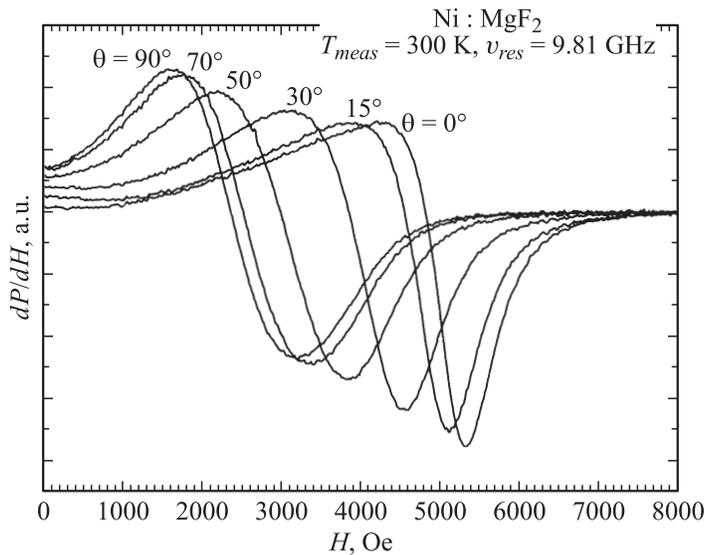


Рис. 2. Спектры ФМР в Ni:MgF₂ композитной пленке при различных значениях полярного угла θ .

LUCAS. Из приведенного рисунка видно, что предложенная методика при заданных режимах позволяет получать и осаждать на различные подложки высокооднородные по размерам и сферические по форме кристаллические НЧ металла. Как следует из гистограммы распределения НЧ Ni по размерам (не приведена на рисунке), средний диаметр частиц равен 3.2 nm, а функция размерного распределения близка к функции нормального распределения с полушириной $\sigma = 2.2$ nm. Отметим, что наблюдаемая статистическая величина σ значительно меньше, чем, например, разброс размерного распределения для НЧ Ni, формируемых золь-гель методом в стекле [3], или путем химического осаждения из раствора НЧ Ni на различные подложки [4].

В магниторезонансных измерениях полученного композиционного Ni:MgF₂ материала был обнаружен интенсивный сигнал при комнатной температуре. На рис. 2 представлены спектры магнитного резонанса, регистрируемые при различных значениях полярного угла θ , характеризующего направление приложенного магнитного поля по отношению

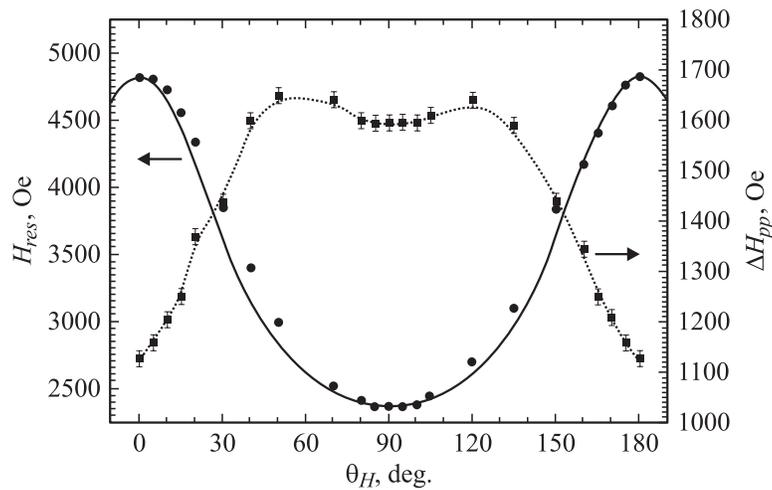


Рис. 3. Угловая зависимость резонансного поля и ширины линии сигнала ФМР в Ni:MgF₂ композитной пленке. Сплошная линия является результатом моделирования при использовании уравнения из работы [5] с параметрами $M_{eff} = 136$ Gs и $g_{eff} = 2.25$.

к вектору нормали к плоскости образца. Как видно из рисунка, с ростом значения угла θ сигнал магнитного резонанса монотонно смещается из высокополевого в низкополевою область спектра. Помимо смещения положения резонансного сигнала наблюдается изменение его ширины и формы линии. При этом, как это и ожидалось из геометрии синтеза, какая-либо зависимость параметров регистрируемых сигналов от азимутального угла φ отсутствовала, т.е. исследуемая тонкая пленка материала N:MgF₂ проявляет только анизотропию формы образца вида „легкая плоскость“.

Наблюдаемые магнитные спектры и угловые зависимости параметров сигнала магнитного резонанса (рис. 3) являются характерными для ФМР в тонкой гранулярной магнитной пленке [5]. Таким образом, наши магнитные измерения подтверждают факт наличия магнитных НЧ Ni, диспергированных в тонком слое MgF₂, а наблюдаемая при этом угловая анизотропия положения сигналов ФМР указывает на наличие сильного диполь-дипольного взаимодействия между НЧ. Результаты

магнитных измерений могут быть интерпретированы в приближении теории эффективной магнитной среды [4–7]. Тогда Ni:MgF₂ композитная система может быть рассмотрена как сплошная магнитная среда с однородной (эффективной) намагниченностью (M_{eff}) и эффективным g -фактором (g_{eff}). Лучшее соответствие экспериментальным значениям для величины резонансного поля при произвольной ориентации образца (полярного угла θ) было получено при моделировании с параметрами $M_{eff} = 136$ Gs и $g_{eff} = 2.25$.

Таким образом, при помощи лазерной абляции никелевой мишени с последующим адиабатическим расширением металлического пара через узкое сопло были синтезированы однородные по размеру НЧ Ni и впервые сформирован тонкопленочный композитный материал Ni:MgF₂. Проведены ФМР исследования полученной композитной системы Ni:MgF₂ и определены значения его намагниченности и магнитной анизотропии при комнатной температуре.

Работа выполнена при Государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (грант № НШ 1904.2003.2) и поддержке Немецкого научного фонда. А.Л. Степанов также благодарит за финансирование научный фонд им. Александра Гумбольдта (Германия).

Список литературы

- [1] *Stepanov A.L., Bour G., Gartz M., Osin Yu.N., Reinholdt A., Kreibig U. // Vacuum. 2001. V. 64. P. 9–14.*
- [2] *Stepanov A.L., Gartz M., Bour G., Reinholdt A., Kreibig U. // Vacuum. 2002. V. 67. P. 223–227.*
- [3] *Hilger A., Tenfelde M., Kreibig U. // Appl. Phys. B. 2001. V. 73. P. 361–372.*
- [4] *Fonseca F.C., Goya G.F., Jardim R.F., Carreno N.L.V., Longo E., Leite E.R., Muccillo R. // Appl. Phys. A. 2003. V. 76. P. 621–624.*
- [5] *Wu S.H., Chen D.H. // J. Col. Inter. Sci. 2003. V. 259. P. 282–286.*
- [6] *Kakazei G.N., Kravets A.F., Lesnik N.A., Pereira de Azevedo M.M., Pogorelov Yu.G., Sousa J.B. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 5654–5656.*
- [7] *Griscom D.L., Krebs J.J., Perez A., Treilleux M. // NIMB. 1988. V. 32. P. 272–278.*