

06

Наноструктурированные магнитные пленки оксидов железа, полученные методом лазерного электродиспергирования

© Б.Т. Мелех, Д.А. Курдюков, Д.А. Явсин, В.М. Кожевин,
С.А. Гуревич, С.В. Гастев, М.П. Волков, А.А. Ситникова,
М.А. Яговкина, А.Б. Певцов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: pevtsov@gvg.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 20 мая 2016 г.

Методом лазерного электродиспергирования получены наноструктурированные пленки FeO со средним размером наночастиц порядка 6–10 nm. Отжиг при $T = 300^\circ\text{C}$ в вакууме приводит к диспропорционированию частиц FeO на Fe₃O₄ и α -Fe. При этом пленки демонстрируют выраженную кристаллическую ориентацию — текстуру с осью [111]. Величины коэрцитивной силы и намагниченности насыщения синтезированных наноструктурированных пленок Fe₃O₄/ α -Fe достигали значений ~ 660 Oe и ~ 520 emu/cm³ соответственно, что заметно превышает аналогичные характеристики для поликристаллических пленок Fe₃O₄.

Оксиды железа существуют в четырех основных магнитных модификациях: ферримагнетики магнетит (Fe₃O₄) и маггемит (γ -Fe₂O₃), антиферромагнетик вюстит (FeO) и слабый ферромагнетик гематит (Fe₂O₃). Интерес к исследованиям магнитных наноструктурированных пленок и отдельных наночастиц оксидов железа сильно возрос в последнее десятилетие в связи с перспективами их использования в различных приложениях, таких как спинтроника [1], создание систем памяти высокой плотности [1,2] и биомедицина. Здесь, в первую очередь, следует упомянуть магниторезонансную томографию [3] и гипертермию [4]. С фундаментальной точки зрения особое внимание уделяется изучению особенностей магнитного взаимодействия между наночастицами оксидов железа в зависимости от их размера и расстояния между ними [5,6]. Дополнительный интерес к исследованиям пленок магнетита связан

с тем, что он является одним из редких мультиферроиков, который обладает одновременно сильными переключающими свойствами на субнаносекундном масштабе как электрической поляризации, так и намагниченности [7].

Для создания магнитных наноструктур применяется широкий спектр технологических методов, среди которых можно отметить рост самоорганизующихся массивов магнитных наночастиц на гофрированных подложках, фото-, электронная и рентгеновская литография, различные химические методы и др. Подробное описание различных методик получения магнитных наноструктур можно найти в обзоре [8].

Основная задача настоящей работы — демонстрация новых возможностей оригинального метода лазерного электродиспергирования (ЛЭД) [9] и синтез с его помощью наноструктурированных магнитных пленок FeO и Fe_3O_4 с повышенными значениями намагниченности насыщения и коэрцитивной силы. Ранее метод ЛЭД был успешно опробован при осаждении наноструктурированных пленок аморфных металлов (Pt , Ni , Cu) [10] и полупроводников (Si , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) [11,12]. В основе метода лежит процесс каскадного деления расплавленных субмикронных капель, выплескиваемых с поверхности мишени мощным лазерным импульсом. Особенностью метода является то, что подложка не участвует в процессе формирования частиц, поэтому ни тип материала подложки, ни класс обработки ее поверхности практически не влияют на структурные параметры получаемых пленок. Метод дает возможность легко контролировать плотность покрытия поверхности подложки наночастицами.

В качестве мишени в методе ЛЭД мы использовали диски из монокристаллического Fe_3O_4 диаметром ~ 8 mm и толщиной ~ 5 mm. Мишени вырезались из образцов кристаллов, синтезированных методом прямого индукционного плавления порошкообразного Fe_2O_3 (марки ОСЧ) в холодном контейнере с последующей направленной кристаллизацией путем перемещения контейнера относительно индуктора в воздушной атмосфере [13]. Рентгенофазовый анализ (рис. 1, *a*) подтвердил, что мишени являются монофазными и обладают кристаллической структурой магнетита.

Осаждение пленок методом ЛЭД осуществлялось на кварцевые подложки в вакуумной камере объемом 56 литров, в центре которой располагались узлы мишени и подложкодержателя. Камера откачивалась до 10^{-5} Pa. Расстояние между мишенью и подложкой составляло 40 mm. Для эффективного плавления и испарения мишени Fe_3O_4

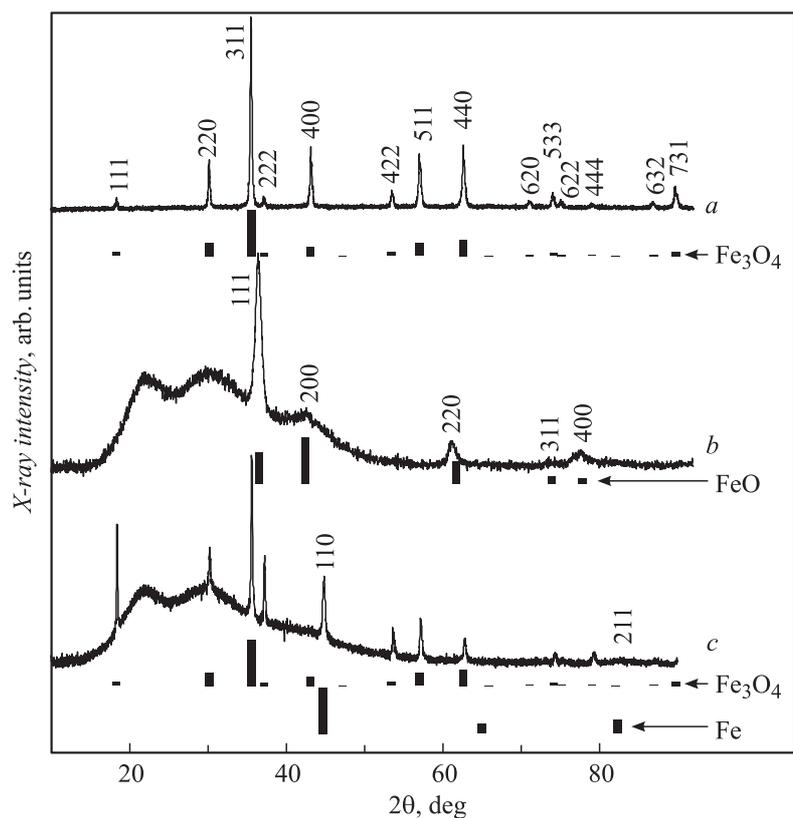


Рис. 1. Дифрактограммы исходной мишени Fe_3O_4 (a), пленки FeO , осажденной методом ЛЭД (b), пленки с наноразмерными комплексами $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}$, полученной отжигом пленки FeO при $T = 300^\circ\text{C}$ (c). Под дифракционными спектрами приведены положения и относительные интенсивности соответствующих эталонных линий из базы международного центра по дифракционным данным (ICDD-PDF-2-2014).

использовался импульсный лазер $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$: длина волны 1064 nm, плотность мощности 10^9 W/cm^2 , частота повторения импульсов 30 Hz и диаметр сфокусированного пятна 1 mm. В плазме лазерного факела жидкие капли, выплескиваемые с поверхности мишени, заряжаются.

При достижении предела Рэлея, когда сила кулоновского расталкивания, обусловленная зарядом капель, превышает силу поверхностного натяжения, капли начинают делиться. По мере уменьшения размера дочерних капель поток электронов с их поверхности возрастает. Как только он становится больше, чем поток электронов из плазмы, капли разряжаются, становятся устойчивыми, и деление резко прекращается. Таким образом, в результате деления микронных и субмикронных капель формируются нанометровые частицы с узкой дисперсией по размерам. Для практической оценки минимального диаметра частиц (d_{min}) в нанометрах, получаемых методом ЛЭД, можно использовать следующее соотношение [9]: $d_{min} = C\sigma w^{-3}$, где σ — коэффициент поверхностного натяжения (N/m), w — работа выхода (eV), $C = 8 \cdot 10^{-7}$ — численный коэффициент. В частности, для железа $\sigma \approx 1.1$ N/m, $w \approx 4.31$ eV, $d_{min} \approx 11$ nm.

Отметим, что при малых временах осаждения пленки частицы располагаются на подложке в один слой. Поверхностная плотность наночастиц в однослойной пленке, так же как и число слоев частиц в случае более толстых пленок, определяется в рамках данного метода выбором времени осаждения, т.е. количеством лазерных импульсов. Независимый контроль толщины пленок осуществлялся профилометром Ambios Technology XP-1.

Рентгенофазовый анализ полученных пленок толщиной 200 nm показал, что образцы демонстрируют набор пиков, характерный для нанокристаллических частиц вюстита (FeO) с выраженной текстурой (111), и наличие аморфного материала (рис. 1, *b*). Известно [14], что вюстит в нормальных условиях является нестехиометрическим соединением $Fe_{1-x}O$ ($0.17 > x > 0.05$) и при комнатной температуре существует в метастабильной фазе, которую можно реализовать закалкой исходного $Fe_{1-x}O$, нагретого до $T > 570^\circ\text{C}$. В дальнейшем мы будем использовать для вюстита обозначение FeO. Образование FeO в нашем случае обусловлено особенностями процесса ЛЭД. Перегретые капли расплава Fe_3O_4 теряют кислород и превращаются в FeO. Последние, в свою очередь, эффективно делятся до нанометровых размеров в плазме лазерного факела, что обеспечивает их быстрое ($> 10^{10}^\circ\text{C/s}$) охлаждение. В результате на подложке осаждается метастабильная фаза в виде нанокристаллического FeO. Часть частиц не успевает кристаллизироваться и застывает в аморфном состоянии. Оценка размеров нанокристаллитов по формуле Шеррера показывает, что их диаметр составляет ~ 10 nm.

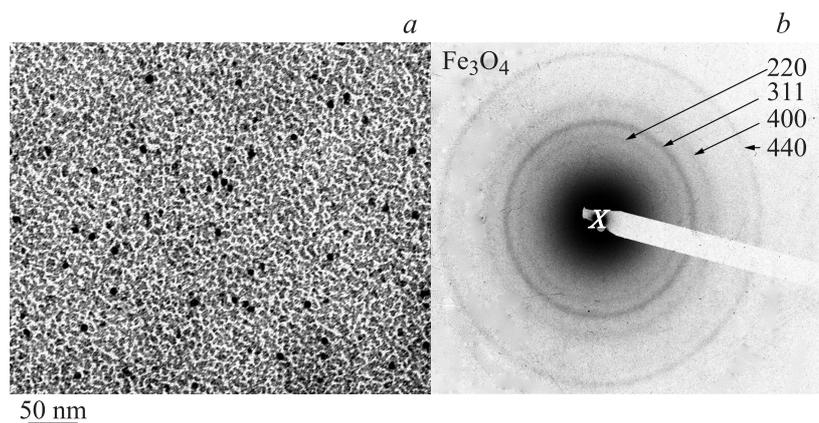


Рис. 2. Микрофотография поверхности специально приготовленной наноструктурированной отожженной пленки с отдельными наночастицами (черного цвета) со средним размером 6 nm, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа (a), и соответствующая электронограмма, отвечающая структуре магнетита (Fe_3O_4) (b).

Для формирования Fe_3O_4 образцы FeO подвергались термическому отжигу в вакууме 10^{-4} Pa при $T = 300^\circ\text{C}$ в течение 1 h при непрерывной откачке. Установлено [14], что при нагревании до температуры ниже 570°C метастабильная фаза FeO должна диспропорционировать на Fe_3O_4 и Fe ($4\text{FeO} \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$). На рис. 1, c приведена дифракционная кривая образца после проведенного отжига. Видно, что наблюдаются только узкие пики, характерные для Fe_3O_4 и Fe . При этом ширина дифракционных линий заметно уменьшилась по сравнению с исходной пленкой FeO . По-видимому, в процессе отжига происходит объединение наночастиц в кластеры, средний размер которых, оцененный по формуле Шеррера, составляет ~ 45 nm. Отметим, что подобный процесс объединения наблюдался ранее для наночастиц никеля, осажденных методом ЛЭД [15]. Сравнение интенсивностей дифракционных линий с эталонным спектром (рис. 1, c) свидетельствует о заметной текстуре Fe_3O_4 с осью [111] в отожженной пленке.

На рис. 2 приведена микрофотография поверхности пленки после отжига при 300°C , полученная с помощью просвечивающего электрон-

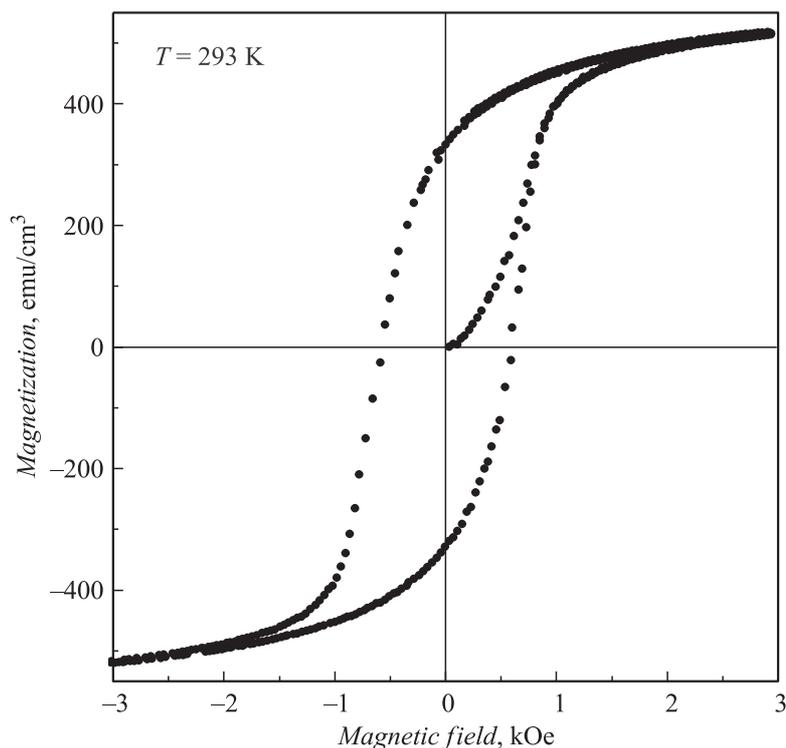


Рис. 3. Зависимость намагниченности от величины приложенного магнитного поля для наноструктурированной пленки ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}$) толщиной 200 nm, полученной методом лазерного электродиспергирования с последующим отжигом.

ного микроскопа (ПЭМ) Philips EM450. Для этих исследований был приготовлен специальный образец толщиной ≤ 10 nm. Процесс ЛЭД был ограничен 150 лазерными импульсами, чтобы минимизировать количество частиц, осажденных на подложку. На ПЭМ-изображении отчетливо видны отдельные частицы (черного цвета), средний размер которых (~ 6 nm) находится в разумном согласии с данными рентгеновского анализа. Картина электронной микродифракции подтверждает, что частицы обладают кристаллической структурой магнетита.

Измерения магнитного момента пленок проводились при температуре 293 К с помощью вибрационного магнитометра VSM, входящего в состав измерительного комплекса PPMS-14, фирмы Quantum Design. Магнитное поле при измерениях было направлено в плоскости пленки. Скорость изменения поля 20 Oe/s, точность стабилизации температуры 0.01 К. На рис. 3 приведена петля гистерезиса для наноструктурированной пленки ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}$) толщиной 200 nm. Величина намагниченности насыщения (M_s) достигала $\sim 520 \text{ emu/cm}^3$. Отметим, что образец не демонстрирует суперпарамагнитного поведения, характерного для материалов с изолированными невзаимодействующими наночастицами магнетита (см., например, [16]). Наблюдаемая величина остаточной намагниченности ($\sim 0.6M_s$) и относительно большое значение коэрцитивной силы ($H_c \sim 660 \text{ Oe}$) могут являться следствием образования в отожженных пленках кластеров со средним размером ($\sim 45 \text{ nm}$), превышающим однодоменный предел ($\sim 12.4 \text{ nm}$ [17]), обладающих значительной магнитной анизотропией в плоскости пленки и случайной ориентацией осей легкого намагничивания. Значения M_s и H_c в синтезированных образцах превосходят аналогичные параметры для поликристаллических пленок Fe_3O_4 и сравнимы с величинами для поликристаллических пленок магнетита с подслоем железа [18]. Возможной причиной улучшения магнитных характеристик является повышенная плотность межфазных границ в наноструктурированной пленке, а также их неоднородность по структуре и составу [19].

Таким образом, продемонстрировано, что метод лазерного электродиспергирования с последующим отжигом можно успешно использовать для синтеза магнитных пленок, содержащих комплексы наночастиц ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}$). Результаты рентгеновской дифракции и электронно-микроскопических исследований показали, что средний размер магнитных наночастиц в пленках составляет 6–10 nm. Достигнутые значения намагниченности насыщения и коэрцитивной силы в синтезированных наноструктурированных пленках позволяют их рассматривать как перспективных кандидатов для магнито жесткого электрода в элементах энергонезависимой памяти на основе магнитного туннельного перехода [1,18].

Д.А. Курдюков, Д.А. Явсин и А.Б. Певцов благодарят РФФИ (грант 15-52-12011), DFG в рамках ICRC TRR 160 и ЦКП ФТИ за поддержку работы.

Список литературы

- [1] Spintronics for Next Generation Innovative Devices / Ed. by K. Sato, E. Saitoh. Chichester: Wiley, 2015. 280 p.
- [2] Kang Y.S., Risbud S., Rabolt J.F., Stroeve P. // Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 2209.
- [3] Lee N., Hyeon T. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 2575.
- [4] Périgo E.A., Hemery G., Sandre O. et al. // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. P. 041 302.
- [5] Caruntu D., Caruntu G., O'Connor C.J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. P. 5801.
- [6] El Ghandour H.H., Zidan H.M., Khalil M.M.H., Ismail M.I.M. // Int. J. Electrochem. Sci. 2012. V. 7. P. 5734.
- [7] Alexe M., Ziese M., Hesse D. et al. // Adv. Mater. 2009. V. 21. P. 4452.
- [8] Губин С.П., Кошаров Ю.А., Хомутов Г.Б. и др. // Успехи химии. 2005. Т. 74. В. 6. С. 539.
- [9] Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Kouznetsov V.M. et al. // J. Vac. Sci. Tech. B. 2000. V. 18. P. 1402.
- [10] Lokteva E.S., Peristy A.A., Kavalerskaya N.E. et al. // Pure Appl. Chem. 2012. V. 84. P. 495.
- [11] Кен О.С., Левицкий В.С., Явсин Д.А. и др. // ФТП. 2016. Т. 50. В. 3. С. 423.
- [12] Явсин Д.А., Кожевников В.М., Гуревич С.А. и др. // ФТП. 2014. Т. 48. В. 12. С. 1607.
- [13] Мелех Б.Т., Андреев А.А., Карпенко Н.Ф. и др. // Неорган. матер. 1982. Т. 18. В. 1. С. 98.
- [14] Tokumitsu K., Nasu T. // Scripta Mater. 2001. V. 44. P. 1421.
- [15] Козуб В.И., Кожевников В.М., Явсин Д.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2008. Т. 1. В. 5. С. 287.
- [16] Ge J., Yin Y. // Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 5041.
- [17] Kronmüller H. // Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials. V. 2/ Ed. by H. Kronmüller, S. Parkin. Chichester: Wiley, 2007. P. 703–741.
- [18] Анисимов А.В., Гойхман А.Ю., Куприянова Г.С. и др. // ФТТ. 2012. Т. 54. В. 6. С. 1084.
- [19] Балашев В.В., Коробцов В.В., Писаренко Т.А. и др. // ЖТФ. 2011. Т. 81. В. 10. С. 122.