

## Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и магнитные особенности гранулированных Fe–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пленок

© В.Г. Мягков, К.П. Полякова, Г.Н. Бондаренко\*, В.В. Поляков

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

\* Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

E-mail: miagkov@iph.krasn.ru

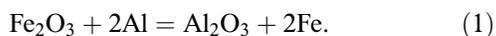
(Поступила в Редакцию 18 апреля 2002 г.)

На примере инициирования в тонких пленках классической твердофазной реакции между слоями Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al показано, что в продуктах реакции образуются гранулированные пленки Fe, помещенные в непроводящую Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> матрицу. Из уравнения реакции следует, что объемная доля железа в гранулированных пленках ниже порога перколяции. Это определяет магнитные свойства кластеров железа, которые находятся в суперпарамагнитном состоянии. Предполагается, что нанокристаллическая микроструктура должна присутствовать в тонких пленках после твердофазных реакций, проходящих в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки (грант № 11F001C).

Гранулированные пленки, состоящие из ферромагнитных нанокластеров, находящихся в непроводящей матрице, в последние годы интенсивно исследуются, поскольку обладают такими интересными свойствами как гигантское магнитосопротивление [1], гигантский аномальный эффект Холла [2], особенности оптических свойств [3], размерный квантовый эффект [4]. В прикладном плане такие пленки могут иметь потенциальные приложения в качестве сред для магнитной и магнитооптической записи информации [5,6]. Гранулированные магнитные пленки, содержащие нанокластеры Fe, Ni, Co и их сплавов, находящиеся в SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, являются основным объектом этих исследований. Распространенным методом получения металлических нанокластеров в непроводящей матрице в тонких пленках является совместное осаждение на подложку металла и изолятора. В этом случае нанокластеры случайно распределены в матрице, и их размер зависит от режимов температурных отжига и условий осаждения. Однако при последовательном осаждении металла и изолятора может наблюдаться самоорганизация в формировании металлических нанокластеров [7]. Создание новых методов получения гранулированных образцов является важным, так как позволяет расширить структурные характеристики, которые определяют физические свойства нанокластеров.

Данная работа посвящена исследованию наногранулированных пленок Fe, находящихся в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> матрице. Метод получения основан на инициировании в тонких пленках классической твердофазной реакции



В работах [8,9] показано, что твердофазные реакции в двухслойных тонких пленках при больших скоростях нагрева проходят в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). СВС в тонких

пленках представляет волну поверхностного горения и характеризуется температурой инициирования  $T_0$ . Реагенты для реакции (1) представляли собой двухслойные и мультислойные пленочные Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образцы, полученные методом ионно-плазменного распыления на постоянном токе последовательным без нарушения вакуума нанесением слоев Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и алюминия. В качестве мишеней для получения Al и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пленок использовались соответственно пластины из монолитного алюминия и проводящего керамического покрытия окисла железа, приготовленного методом плазменного напыления [10].

Осаждение пленок осуществлялось в атмосфере аргона при давлении  $5 \cdot 10^{-2}$  Па на стеклянные подложки при температуре  $\sim 320$  К. Скорость распыления алюминия составляла 0.3 nm/s, окисла железа — 0.2 nm/s. Общая толщина пленок алюминия находилась в пределах 15–50 nm, окисла железа — в пределах 40–120 nm. Полученные образцы нагревали со скоростью не менее 20 K/s для инициирования волны СВС. Для двухслойных образцов твердофазная реакция проходила при температурах выше температуры инициирования  $T_0 \sim 800$  К в режиме СВС. Картина распространения фронта, который наблюдался визуально, является типичной для СВС в тонких пленках [8,9]. Для мультислойных образцов наблюдение фронта СВС было затруднительным. Поэтому эти образцы подвергались температурному отжигу, который включал нагрев до температуры на 10–20 К выше температуры инициирования  $T_0$  и выдержку при этой температуре в течение 50–10 min (время, необходимое для прохождения реакции и последующего отжига). На рис. 1, а приведена типичная дифрактограмма (20 nm Al/40 nm Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)  $\times$  4 мультислойного пленочного образца до реакции, содержащая отражения от  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Образование небольшого количества Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> также возможно в исходных образцах. Отсутствие отражений от Al предполагает, что он был аморфным

или мелкокристаллическим. После реакции (рис. 1, *b*) отражения от  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  исчезают и появляются отражения от Fe и аморфного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Присутствие на дифрактограммах отражения от (110)Fe и слабое или полное отсутствие других отражений предполагает, что нанокристаллиты железа имеют преимущественную ориентацию плоскостью (110) параллельно подложке. В гранулированных материалах важными факторами, определяющими их магнитные свойства, являются распределение нанокластеров по размерам и относительный объем металлической функции  $x$ . Из уравнения для реакции следует, что  $x_r = 0.365$ . Это значение меньше перколяционного порога  $x_p$ , который для многих гранулированных систем, состоящих из металлических нанокластеров, помещенных в диэлектрическую матрицу, находится в пределах  $x_p = 0.5-0.6$  [11]. Это предполагает, что металлические нанокластеры изолированы друг от друга. Изолированность нанокластеров железа подтверждается высоким удельным сопротивлением полученных образцов  $\rho = 10^{-6}-10^{-4} \Omega\text{m}$ , которое является типичным для металлических кластеров в непроводящей матрице ниже порога перколяции.

Определение размеров зерна железа в направлении, перпендикулярном плоскости образца, по уширению дифракционного пика Fe(110) с использованием известной формулы Шеррера дает среднее значение 28 нм. Это значение совпадает с размером, ниже которого частицы железа находятся в одномерном состоянии [12]. Предполагая, что и в других направлениях размер кластеров железа имеет то же значение, получаем, что в магнитном отношении кластер должен быть однодоменным. Образец в этом случае является ансамблем однодоменных частиц и его поведение описывается теорией Стонера-Вольфарта. Кривая намагничивания ансамбля однодоменных частиц имеет петлю гистерезиса с параметрами  $M_r = 0.5M_s$ ,  $H_c = 0.958 \text{ K}/M_s$  (см., например, [13]). На рис. 2 приведена типичная кривая намагничивания Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пленочных образцов, полученных после реакции (1). Отсутствие петли гистерезиса заставляет предположить, что значительная часть кластеров железа находится в суперпарамагнитном состоянии. Аналогичная кривая намагничивания, которую можно рассматривать как суперпозицию кривых намагничивания нанокластеров железа, находящихся в суперпарамагнитном и магнитном состояниях, наблюдалась в Co-Ag гранулированных пленках [14]. Существование суперпарамагнитного и магнитного состояний возможны также и для ферромагнитных нанокластеров, находящихся в непроводящей матрице [15]. Критический размер, ниже которого нанокластеры железа в матрице Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> находятся в суперпарамагнитном состоянии, равен  $\sim 10 \text{ nm}$  [12]. Это предполагает, что в исследуемых образцах распределение нанокластеров Fe по размерам является весьма широким, захватывая размеры от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров. Надо отметить, что гистерезисная петля не появляется даже при температуре 77 К. Отсюда следует, что температура блокировки  $T_B$  для наночастиц

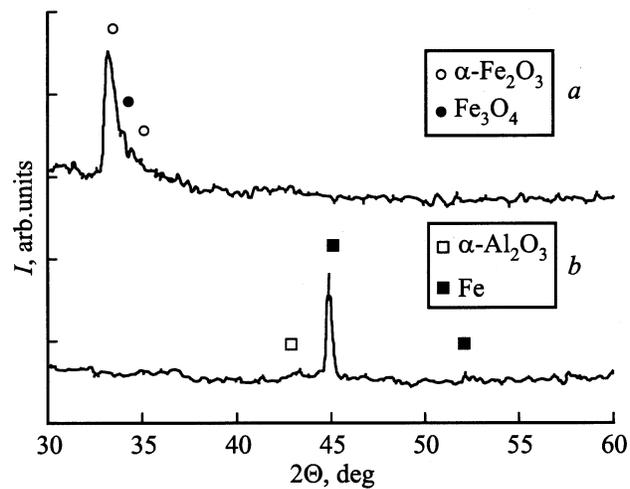


Рис. 1. Дифрактограммы (20 nm Al / 40 nm Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) × 4 мультислойного пленочного образца: исходного (а) после десятиминутного температурного отжига при температуре 800 К (б).

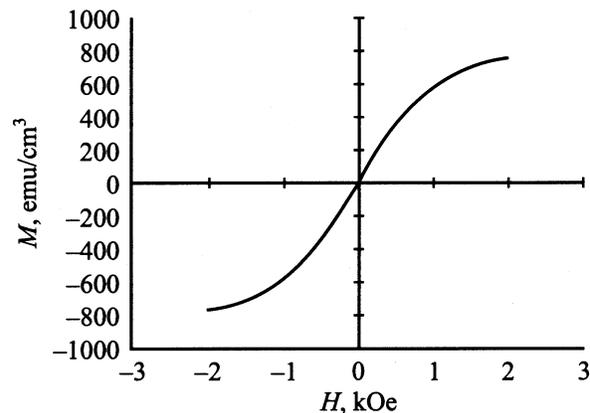


Рис. 2. Кривая намагничивания (20 nm Al / 40 nm Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) × 4 мультислойного пленочного образца после десятиминутного температурного отжига при температуре 800 К. Намагниченность приведена на единицу объема железа.

железа, находящихся в суперпарамагнитном состоянии, лежит ниже этой температуры.

Образование продуктов реакции происходит исключительно на фронте СВС. Характеристическое время реакции составляет  $t = \tau/V_f^2$ , где  $\tau$  — температуропроводность двухслойного образца,  $V_f$  — скорость фронта при температуре инициирования СВС. Допуская, что  $\tau$  определяется температуропроводностью металлического окисла  $\tau \sim (1-5) \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  и  $V_f \sim 1 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$  [8,9], получим оценку характеристического времени реакции  $t = (1-5) \cdot 10^{-3} \text{ s}$ . Полагая, что реакция идет в твердой фазе при температуре, близкой к температуре плавления металла, и принимая коэффициент диффузии  $D \sim 10^{-12}-10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ , получим оценку размеров металлических кластеров

$r \sim \sqrt{Dt} = (3-70)$  nm, которая хорошо совпадает с приведенными размерами нанокластеров Fe, образующихся после реакции (1). Скорость фронта СВС  $V_f$  зависит по закону, близкому к аррениусовскому, от температуры подложки  $T_S$  ( $T_S > T_0$ ) и, следовательно, должна определять функцию распределения по размеру и средний размер наночастиц железа. Поэтому, варьируя температуру подложки  $T_S$  при инициировании СВС в двухслойных Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пленочных образцах, а также подбирая режимы последующих отжигов, можно управлять микроструктурой, которая определяет магнитные свойства Fe–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гранулированных пленок.

Надо отметить, что нанокристаллическая микроструктура должна быть доминирующей после прохождения волны СВС во всех образцах, в которых содержится более двух фаз в продуктах реакции. В частности, аналогичные микроструктура и магнитные свойства наблюдаются в пленочных образцах Fe–TiO<sub>2</sub> после твердофазной реакции между слоями Ti и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В данной работе показано, что твердофазные реакции, проходящие в режиме СВС, могут использоваться для получения гранулированных сред. В частности, гранулированные Fe–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пленочные образцы получены после твердофазной реакции между слоями Al и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Уравнение реакции определяет, что объемная доля железа находится ниже порога перколяции. Нанокластеры железа в данных образцах имеют текстуру (110) и находятся в суперпарамагнитном и магнитном состояниях.

## Список литературы

- [1] S. Mitani, S. Takahashi, K. Takahashi, K. Yakushiji, S. Maekawa, H. Fujimori. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 13, 2799 (1998).
- [2] A.B. Pakhomov, X. Yan, Y. Xu. *J. Appl. Phys.* **79**, 8, pt 2B, 6140 (1996).
- [3] А.Н. Драченко, А.Н. Юрасов, И.В. Быков, Е.А. Ганьшина, А.Б. Грановский, В.В. Рылков, Д.В. Смирнов, J. Leotin, Dieny. *ФТТ* **43**, 5, 897 (2001).
- [4] B. Raquet, M. Goiran, N. Negre, J. Leotin, B. Aranson, V. Rylkov, E. Meilikov. *Phys. Rev. B* **62**, 24, 17 144 (2000).
- [5] S.H. Liou, C.L. Chien. *Appl. Phys. Lett.* **52**, 6, 512 (1988).
- [6] Z.S. Jiang, G.J. Jin, J.T. Ji, H. Sang, Y.W. Du, S.M. Zhou, Y.D. Wang, L.Y. Chen. *J. Appl. Phys.* **78**, 1, 439 (1995).
- [7] D. Babonneau, F. Petrov, J.-L. Maurice, F. Fetta, A. Vaures. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 20, 2892 (2000).
- [8] В.Г. Мягков, Л.Е. Быкова. *ДАН* **354**, 6, 777 (1997).
- [9] В.Г. Мягков, В.С. Жигалов, Л.Е. Быкова, В.К. Мальцев. *ЖТФ* **68**, 10, 58 (1998).
- [10] А.А. Лепешев, В.Н. Саунин, С.В. Телегин, К.П. Полякова. *ЖТФ* **70**, 5, 130 (2000).
- [11] C.L. Chien. *J. Appl. Phys.* **69**, 8, 5267 (1991).
- [12] C. Chen, O. Kitakami, Y. Shimada. *J. Appl. Phys.* **84**, 4, 2184 (1998).
- [13] М. Прагтон. Тонкие ферромагнитные пленки. Судостроение, Л. (1967).
- [14] S. Honda, M. Nawate, M. Tanaka, T. Okada. *J. Appl. Phys.* **82**, 2, 764 (1997).
- [15] Y. Xu, B. Zhao, X. Yan. *J. Appl. Phys.* **79**, 8, pt 2B, 6137 (1996).