

Синтез и магнитооптические свойства наногранулированных пленок Co—Ti—O

© В.В. Поляков*, К.П. Полякова*, В.А. Середкин*, С.М. Жарков*,**

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

** Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: pkr@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 15 января 2009 г.)

Представлены результаты исследования структурных и магнитооптических свойств наногранулированных пленок Co—Ti—O, полученных в условиях твердотельной реакции с обменом кислородом в слоистых структурах CoO/Ti. Показано образование гранулированных пленок составов в области и ниже порога перколяции. Обнаружены особенности магнитооптических спектров полученных пленок в сравнении со спектрами сплошных пленок металлов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 06-03-32970 и 07-03-00190а).

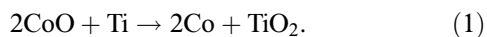
PACS: 75.75.+a, 75.70.-I, 78.20.Ls

Наногранулированные пленки, состоящие из ферромагнитных гранул, находящихся в диэлектрической матрице, вызывают повышенный интерес исследователей благодаря необычным свойствам. Здесь прежде всего следует отметить аномальный эффект Холла, туннельное магнитосопротивление, магниторефрактивный эффект, увеличение магнитооптических эффектов.

Большинство исследований посвящено гранулированным пленкам в диэлектрических матрицах SiO₂ и Al₂O₃. Теоретические расчеты показывают, что магнитооптические спектры в неоднородных системах в отличие от сплошных пленок зависят от коэффициента заполнения магнитной фракцией (или относительного объема магнитной фракции) и типа диэлектрической матрицы [1]. В связи с этим представляют интерес магнитооптические свойства гранулированных пленок в матрице TiO₂ с диэлектрической константой, превышающей соответствующие значения SiO₂ и Al₂O₃.

Ранее нами было показано, что продуктами твердотельных реакций, проходящих в слоистых структурах Fe₂O₃/Al и Fe₂O₃/Ti с обменом кислородом в слоях, являются наночастицы Fe в диэлектрических матрицах Al₂O₃ и TiO₂ соответственно [2,3]. Оксидная матрица при этом имела нанокристаллическую или аморфную структуру.

Учитывая высокую химическую активность титана по отношению к кислороду, для получения гранулированных пленок Co в диэлектрической матрице окиси титана мы использовали следующую реакцию:



Здесь реагентами могут служить слои CoO и Ti на подложке. Из уравнения (1) следует, что относительный объем магнитной фазы в продуктах реакции составляет 0.4. Для изменения соотношения объемов магнитной

и диэлектрической фаз в продуктах реакции необходимо менять не только соотношение толщин слоев реагентов, но и давление остаточных газов. Более простым представляется получение пленок с концентрацией магнитной фазы в продуктах реакции вблизи 0.4 и ниже. В таком случае восстановление кобальта происходит полностью, а избыток титана относительно равновесного значения в уравнении реакции может быть окислен при отжиге.

В работе представлены результаты синтеза композитных пленок в области значений относительного объема $X = 0.2-0.52$ в условиях изотермического отжига при температуре 620–670 К и давлении $10^{-6}-10^{-5}$ Torr.

Пленки CoO были получены окислением на воздухе при температуре 670 К пленок кобальта, осажденных методом термического испарения в вакууме $\sim 10^{-6}$ Torr на пластины покровного стекла при температуре 470–520 К. Слои титана осаждались методом ионно-плазменного распыления массивной мишени титана в атмосфере аргона при давлении $(4-5) \cdot 10^{-4}$ Torr и температуре подложки ~ 320 К. Твердотельная реакция осуществлялась в режиме изотермического отжига при температуре 620–670 К в вакууме $10^{-6}-10^{-5}$ Torr. Температура твердотельной реакции была выбрана такой же, как для твердотельной реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 1/2\text{Ti} \rightarrow 2\text{Fe} + 1.5\text{TiO}_2$ [2]. Были получены структуры с объемными долями магнитной фазы $X = 0.2-0.52$. Здесь $X = V(\text{Co})/V(\text{Co} + \text{Ti}-\text{O})$.

Химический состав и толщина полученных образцов определялись с помощью рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. Картины рентгеновской дифракции получены на установке ДРОН-3 (CuK α -излучение). Измерения намагниченности насыщения осуществлялись на торсионном магнитометре. Исследования структуры пленок и фазовый анализ проведены методами просвечивающей и дифракционной электронной микроскопии на

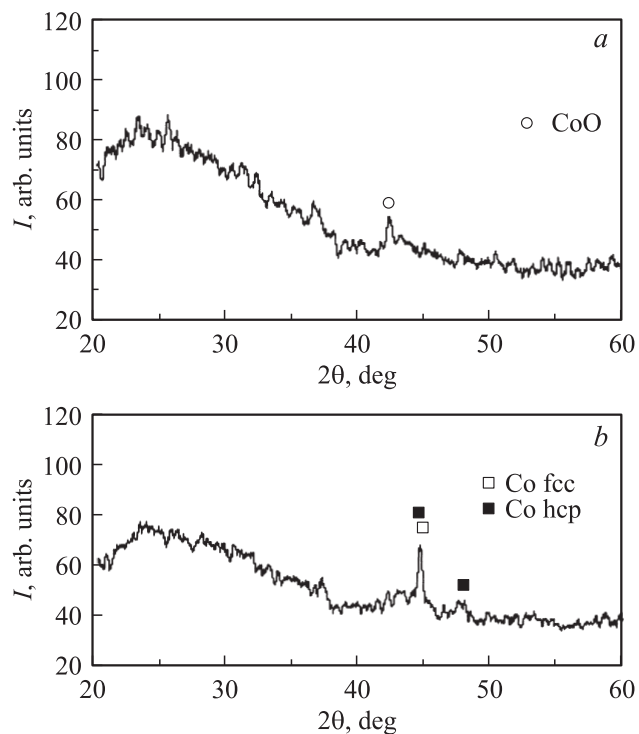


Рис. 1. Дифрактограмма слоистой структуры CoO/Ti до (a) и после (b) отжига.

просвечивающем электронном микроскопе ПРЭМ-200. Величины полярного магнитооптического эффекта Керра θ_k и эффекта Фарадея θ_F , а также их спектральные зависимости измерялись по методике нуль-анализатора с двойной модуляцией плоскости поляризации падающего света по азимуту на магнитооптической установке в полях до 14 кОе. Измерения проводились при комнатной температуре в интервале длин волн 350–1000 нм. Точность измерения составляла 0.2'. Коэрцитивная сила H_c определялась из магнитооптических петель гистерезиса.

Для идентификации фаз продуктов твердофазной реакции в слоистой структуре CoO/Ti были проведены рентгеноструктурные исследования. Для исследования были выбраны двухслойные структуры CoO/Ti на подложке покровного стекла до реакции и после проведения реакции в условиях, указанных выше.

На рис. 1, a представлена дифрактограмма слоистой структуры CoO/Ti с относительным объемом магнитной фазы $X = 0.4$. Дифрактограмма содержит отражение от фазы CoO. Рефлексы титана на дифрактограмме отсутствуют, что, скорее всего, указывает на образование аморфного титана. Отметим, что исследование структуры пленок титана толщиной ~ 300 нм, полученных в этих же условиях, также показало образование аморфной структуры.

На рис. 1, b показана дифрактограмма описанной выше слоистой структуры после проведения твердофазной реакции при температуре 670 К и давлении в вакуумной камере $1 \cdot 10^{-6}$ Торр. Картина дифракции содержит пик,

который может быть отнесен как к кубическому, так и к гексагональному Co. На дифрактограмме отсутствуют дифракционные пики соединений титана, что свидетельствует об аморфной структуре оксидов титана. Последнее не противоречит данным [4], указывающим на образование пленок оксидов титана аморфной структуры толщиной до 35 нм при температурах подложки менее 620 К. Авторы [5] отмечают осаждение аморфных оксидов титана при температуре подложки не более 720 К.

Электронно-микроскопические исследования пленок с $X = 0.56$ после проведения твердофазной реакции, полученных на подложке монокристалла NaCl, показали, что пленки состоят из мелких кристаллитов размером ≈ 10 –20 нм и более крупных размером ≈ 50 –100 нм (рис. 2).

В результате расшифровки картины дифракции электронов было установлено, что в пленке после проведения реакции присутствуют следующие фазы.

1) Co с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой, пространственная группа $P6_3/mmc$, параметры решетки $a = 2.503$ Å, $c = 4.0605$ Å (JCPDS card N 05-0727).

2) CoO с кубической гранецентрированной решеткой, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, параметр решетки $a = 4.260$ Å (JCPDS card N 09-0402).

3) Co₂TiO₄ с кубической структурой, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, параметр решетки $a = 8.4348(2)$ Å (JCPDS card N 39-1410).

На электронограмме рефлексы, соответствующие фазам CoO и Co₂TiO₄, имеют вид, характерный для поликристаллов, колец, а точечные рефлексы соответствуют фазе ГПУ-Co. На основании этого можно сделать вывод, что фазы CoO и Co₂TiO₄ находятся в мелкокристаллическом состоянии (размер кристаллитов ≈ 10 –20 нм) и образуют своеобразную матрицу, в которой находятся более крупные кристаллиты Co (размером ≈ 50 –100 нм).

Как видно, в данном случае диэлектрическая матрица имеет сложный фазовый состав. Наличие фазы

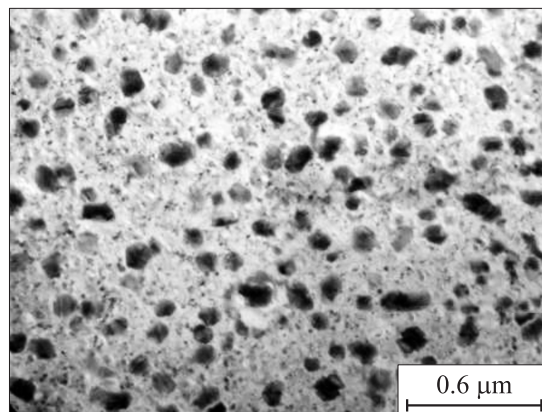


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение пленки CoO/Ti после реакции.

CoO можно в некоторой степени объяснить, с одной стороны, тем, что реакция с обменом кислородом в слоях проходит не на всю глубину, а с другой — избытком CoO при $X = 0.56$ относительно равновесного содержания ($X = 0.4$). Образование в диэлектрической матрице соединения Co_2TiO_4 оказалось неожиданным и, скорее всего, связано с многообразием фаз в системе Co–Ti–O. Требуется, по-видимому, оптимизация условий твердотельной реакции.

Таким образом, рентгеноструктурные и электронно-микроскопические исследования пленок, синтезированных в условиях изотермической реакции в слоистых структурах CoO/Ti, однозначно указывают на образование металлического Co в продуктах реакции (1). Наличие диэлектрической матрицы подтверждается относительно высокими значениями электросопротивления образцов в исследуемой области концентрации магнитной фазы (10^{-3} – $10^{-1} \Omega \cdot \text{m}$).

Исследование магнитных свойств полученных наногранулированных пленок Co–Ti–O показало следующее.

Кривые перемагничивания пленок Co–Ti–O, измеренные магнитооптическим методом (полярный эффект Керра) в магнитном поле до 14 кОе, для составов с объемной концентрацией магнитной фазы $X = 0.3$ – 0.52 носят ферромагнитный характер, а для концентрации 0.21 они не имеют гистерезиса, что указывает на суперпарамагнитное состояние [2,6].

Магнитооптические спектры полученных пленок были исследованы в области видимого оптического диапазона в магнитном поле до 14 кОе. На рис. 3 представлены спектральные зависимости керровского вращения для наногранулированных пленок с различной концентрацией магнитной фазы (Co). Видно, что спектральные кривые носят немонотонный характер. Для структуры $X = 0.52$ кривая проявляет резонансный характер со значительным увеличением угла керровского вращения в области длин волн 500–700 нм.

На рис. 4 изображены зависимости абсолютного максимального значения угла керровского вращения, а также абсолютных значений угла на длинах волн 630 и 700 нм от относительного объема магнитной фазы X . Следует отметить, что наблюдаемые особенности в спектре эффекта Керра полученных наногранулированных пленок характерны для неоднородных сред металл–диэлектрик [7–9].

Концентрационные зависимости (рис. 4) имеют две области увеличения угла вращения, одна из которых находится в доперколяционной области, а другая — вблизи порога перколяции. Первый максимум наблюдался в работе [9] и связан, по мнению авторов, с эффектами интерференции. Вторая область объясняется, скорее всего, процессом перколяции [9,10].

Исследование спектров фарадеевского вращения полученных пленок показало следующее. Исходная слоистая структура CoO/Ti, не подвергнутая отжигу, характеризуется наличием фарадеевского вращения, что сви-

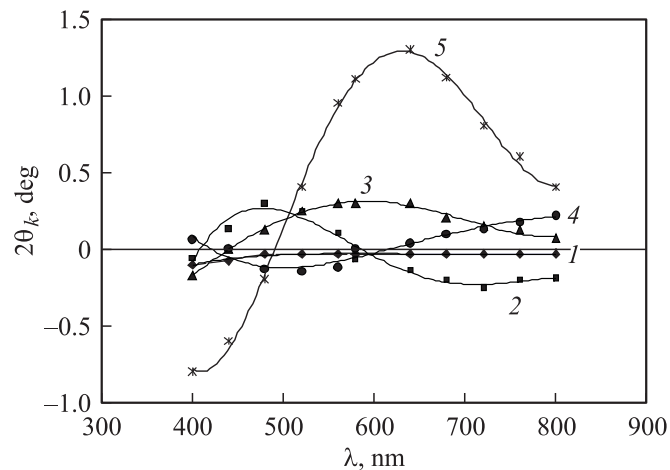


Рис. 3. Спектральные зависимости угла керровского вращения наногранулированных пленок Co–Ti–O с различной объемной долей магнитной фазы. $X = 0.21$ (1), 0.28 (2), 0.38 (3), 0.48 (4), 0.52 (5).

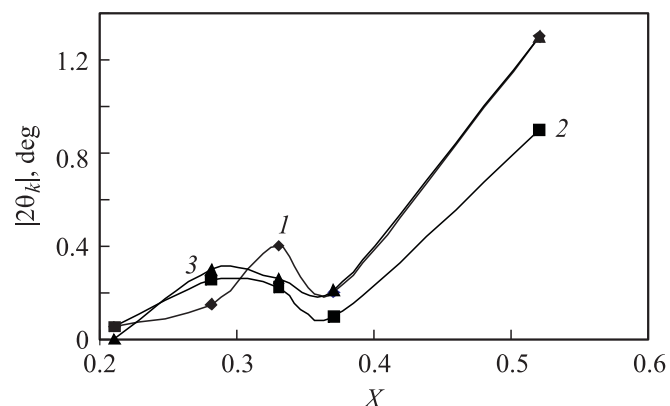


Рис. 4. Зависимость угла керровского вращения от объемной концентрации магнитной фазы. 1 — в случае максимального угла, 2 — на длине волны 700 нм, 3 — на длине волны 630 нм.

детельствует о том, что твердотельная реакция идет уже во время нанесения слоя титана на слой окиси кобальта, несмотря на условно холодную подложку (320 К). Так, для пленок с объемной долей магнитной фазы $X = 0.46$ величина удельного фарадеевского вращения на длине волны 630 нм до отжига составляет $6.5 \text{ deg}/\mu\text{m}$. Отжиг приводит к увеличению фарадеевского вращения до $12 \text{ deg}/\mu\text{m}$. Спектры фарадеевского вращения, так же как и керровского, немонотонны. На рис. 5 показана зависимость значений угла удельного фарадеевского вращения от содержания магнитной фазы на длине волны 630 нм. Здесь обращает на себя внимание корреляция концентрационных зависимостей керровского и фарадеевского вращения (ср. с кривой 3 на рис. 4).

Отметим основные результаты проведенных исследований физических свойств наногранулированных пленок Co–Ti–O, полученных в условиях твердотельных реакций в слоистых структурах CoO/Ti.

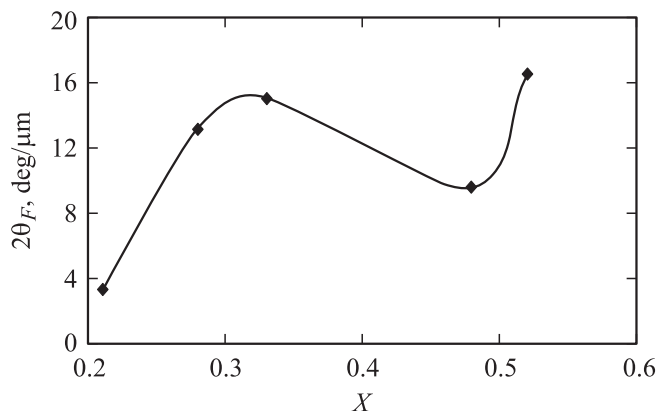


Рис. 5. Зависимость удельного фарадеевского вращения от объемной концентрации магнитной фазы X на длине волны 630 nm.

Продуктами твердотельной реакции в режиме изотермического отжига в слоистой структуре CoO/Ti являются металлический Co и аморфные соединения Ti–O. Наногранулированные пленки представляют собой частицы металлического кобальта, помещенные в диэлектрическую матрицу. Вид кривых перемагничивания образцов с концентрацией магнитной фазы $X = 0.3–0.52$ свидетельствует о ферромагнитном взаимодействии магнитных областей.

Магнитооптические спектры эффекта Керра пленок с относительным объемом магнитной фракции от 0.3 до 0.52 носят немонотонный характер в отличие от спектра сплошной пленки Co. Наблюдается увеличение угла керровского вращения для $X = 0.52$ в области длин волн 550–700 nm в 2–2.5 раза по сравнению с обычными пленками Co. Установлена корреляция концентрационных зависимостей керровского и фарадеевского вращения.

Список литературы

- [1] M. Abe, M. Gomi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, 1580 (1984).
- [2] В.Г. Мягков, К.П. Полякова, Г.Н. Бондаренко, В.В. Поляков. *ФТТ* **45**, 131 (2003).
- [3] V.G. Miagkov, K.P. Polyakova, V.V. Polyakov. *J. Magn. Magn. Mater.* **258–259**, 358 (2003).
- [4] Л. Холлэнд. *Нанесение тонких пленок в вакууме*. Госэнергоиздат, М.–Л. (1962). 608 с.
- [5] M. Lottiaux, C. Boulesteix, G. Nihoul, F. Varnier, F. Flory, R. Galindo, E. Pelletier. *Thin Solid Films* **170**, 107 (1989).
- [6] D. Kumar, J. Narayan, A.V. Rvit, A.K. Sharma, J. Sankar. *J. Magn. Magn. Mater.* **232**, 161 (2001).
- [7] Ю.А. Дынный, И.С. Эдельман, Т.П. Морозова, П.Д. Ким, И.А. Турпанов, А.Я. Бетенькова. *Письма в ЖЭТФ* **65**, 53 (1997).
- [8] В.С. Жигалов, Р.Д. Иванцов, И.С. Эдельман, В.А. Середкин, Г.И. Фролов, Г.В. Бондаренко. *ФТТ* **47**, 1092 (2005).
- [9] А.М. Калашникова, В.В. Павлов, Р.В. Писарев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, Th. Rasing. *ФТТ* **46**, 2092 (2004).
- [10] Z.S. Jiang, G.J. Jin, J.T. Ji, H. Sang, Y.W. Du. *J. Appl. Phys.* **78**, 439 (1995).