

Эволюция структуры и магнитооптических свойств пленок $Mn_xFe_{3-x}O_4$, полученных методом твердотельных реакций

© И.С. Эдельман, О.С. Иванова*, К.П. Полякова, В.В. Поляков, О.А. Баюков

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

* Сибирский федеральный университет,
660041 Красноярск, Россия

E-mail: ise@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 7 апреля 2008 г.)

Исследованы структура, магнитные и магнитооптические свойства тонких пленок $Mn_xFe_{3-x}O_4$, полученных с помощью твердотельных реакций: изотермического отжига, самораспространяющего высокотемпературного синтеза и последовательности этих двух режимов. Установлены режимы, приводящие к формированию пленок, близких по составу и структуре к стехиометрическим соединениям $MnFe_2O_4$ либо Fe_3O_4 . Особенности спектральных зависимостей магнитооптического эффекта Фарадея и магнитного кругового дихроизма пленок $MnFe_2O_4$ сопоставлены с электронными переходами в магнитных ионах, в основном Fe^{3+} , занимающих октаэдрические позиции в структуре шпинели.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 07-02-92174_НЦНИ) и Программой „Развитие научного потенциала высшей школы“.

PACS: 78.20.Ls, 68.55.Ln

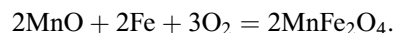
1. Введение

Ферриты-шпинели с общей формулой MFe_2O_4 , где M — двухвалентный катион, представляют собой класс магнитных оксидов, важных как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Среди них магнетит, Fe_3O_4 , и марганцевый феррит, $MnFe_2O_4$, привлекают значительное внимание. Магнетит используется в индустрии красителей как материал-прекурсор для магнитных жидкостей, гетерогенный катализатор и т.д. Марганцевый феррит — один из основных материалов СВЧ-техники. Кроме того, ферриты-шпинели являются уникальными материалами для магнитооптических устройств в диапазоне длин волн $0.8-1.5 \mu m$, где они характеризуются высокой прозрачностью и большой величиной вращения Фарадея. Магнитооптические свойства оксидных шпинелей зависят не только от их химического состава, но также от распределения магнитных катионов по кристаллографическим позициям в шпинельной решетке, а следовательно, и от технологии изготовления. В настоящей работе сообщаются результаты исследования магнитных и магнитооптических свойств поликристаллических пленок $Mn_xFe_{3-x}O_4$ в зависимости от особенностей их структуры. Пленки изготавливались с помощью метода твердотельных реакций в трех различных режимах. Использовались изотермический отжиг, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [1–3], весьма популярный в настоящее время, и последовательность этих двух режимов. Ранее техника СВС была впервые использована для случая тонких пленок ферритов на примере пленок $Co_{0.4}CrFe_{1.6}O_4$ [4].

2. Получение пленок и экспериментальные методы

Поликристаллические пленки Mn-феррита были получены в условиях твердотельных реакций в слоистых структурах металл/оксид. Твердотельные реакции могут проходить как в режиме изотермического отжига, так и в режиме СВС [4]. Для реализации СВС требуется наличие в исходной смеси горючего и окислителя для осуществления процесса в режиме горения. Горючим при синтезе оксидов, как правило, является металл. Роль окислителя выполняет кислород. Реакция окисления металла является основной, так как она обеспечивает необходимое для СВС выделение тепла. При этом кислород может быть использован из двух источников: внутреннего и внешнего.

Для получения пленок феррита марганца была использована твердофазная реакция вида



Реагенты реакции представляют собой слои в пленочной структуре MnO/Fe.

Слой Mn нанесены методом термического испарения в вакууме при давлении остаточных газов $P = 10^{-5}$ Торр на подложку (покровное стекло) при температуре последней $450-500$ К. Пленки осаждены в нескольких циклах испарения, идентичных по условиям. Образцы № 1–4 получены одновременно в одном цикле напыления. Затем пленки Mn подвергались окислению в течение 1 h на воздухе при температуре 650 К.

На все окисленные пленки Mn методом термического испарения наносился слой Fe в условиях, описанных выше. Толщина каждого слоя находилась в пределах $30-70$ nm. В двух случаях навеска Fe содержала 50%

Таблица 1. Состав конечной фазы, толщина пленки по данным РФА

Номер образца	Структура	Толщина, nm	Режим твердотельной реакции	M_s , G
1	Преимущественно Fe_3O_4	190	СВС (~ 700 К)	450
2	Преимущественно Mn-феррит	190	Изотермический отжиг при 620 К, 3 h	250–350
3	Преимущественно Mn-феррит	190	Изотермический отжиг при 720 К, 3 h	150
4	Преимущественно Mn-феррит	190	СВС + изотермический отжиг при 770 К, 10 min	
5	$Mn_{1.2}Fe_{1.8}O_4$	130	Изотермический отжиг при 620 К, 3 h	320
6	Преимущественно Fe_3O_4 (с Fe^{57})	450	СВС + изотермический отжиг при 700 К, 6 h	450
7	$MnFe_2O_4$ (Fe^{57})	230	СВС + изотермический отжиг при 620 К, 3 h	150

изотопа Fe^{57} . Полученные таким образом двухслойные образцы MnO/Fe затем подвергались термическим обработкам в режиме твердотельных реакций. Были использованы три различных способа: СВС, изотермический отжиг и СВС, сопровождаемый последующим изотермическим отжигом.

Для получения пленок феррита в режиме СВС пленочную структуру помещали на нагреватель и нагревали со скоростью не менее 20 К/с (тепловой взрыв) до температуры инициирования волны СВС (~ 700 К). Картина распространения фронта наблюдалась визуально и была типичной для СВС тонких пленок [2].

Твердотельная реакция в режиме изотермического отжига осуществлялась нагревом в печи при температурах 620–720 К в течение 3 h. В тех случаях, когда отжиг производился после реакции СВС, его длительность была различной. Пленки, синтезированные с использованием твердотельных реакций в слоистых структурах, визуально имеют гладкую зеркальную поверхность независимо от режима твердотельной реакции и температуры отжига. Исключение составили пленки толщиной 450 nm, полученные с изотопом железа Fe^{57} в режиме СВС. Эти пленки содержали отдельно расположенные небольшие фрагменты (~ 0.5 mm²), оптически более плотные, видимые глазом на просвет. Режимы синтеза и толщина образцов приведены в табл. 1.

Химический состав полученных образцов (абсолютное содержание Fe и Mn) определялся с помощью рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА). Затем толщина пленок оценивалась согласно формуле конечного продукта реакции в соответствии с данными рентгеновской дифракции. Картины рентгеновской дифракции получены на установке ДРОН-3 (CuK_{α} -излучение). Спектры эффекта Мессбауэра измерены при комнатной температуре с источником $^{57}Co(Cr)$ в режиме постоянных ускорений. Изомерные химические сдвиги указаны относительно металлического железа α -Fe. Измерения намагниченности насыщения осуществлялись на торсионном магнитометре. Вращение Фарадея измерялось с использованием модуляции светового луча по плоскости поляризации, точность измерения угла поворота ± 0.2 min. Спектральный интервал составлял 450–1000 nm. Внешнее магнитное поле было равно 2 кОе. Магнитный круговой дихроизм (МКД), пред-

ставляющий собой разность коэффициентов поглощения для волн, поляризованных по правому или левому кругу по отношению к направлению намагниченности вещества, в котором они распространяются, исследовался с помощью фазовой модуляции светового потока [5]. Относительная точность измерения была не хуже $\pm 0.5\%$ измеряемой величины.

3. Результаты

3.1. Структурный и фазовый анализ. На рис. 1 показана рентгеновская дифрактограмма двухслойного образца оксида марганца с нанесенным сверху слоем железа до проведения в нем твердотельной реакции. Дифрактограмма содержит пики фазы α -Fe, Mn_3O_4 ,

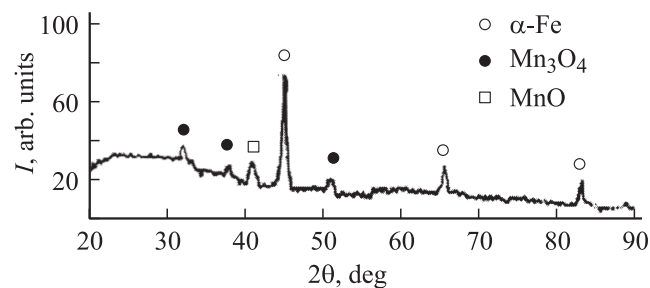


Рис. 1. Дифрактограмма двухслойной пленки (соответствующей образцу № 2) до проведения твердотельной реакции.

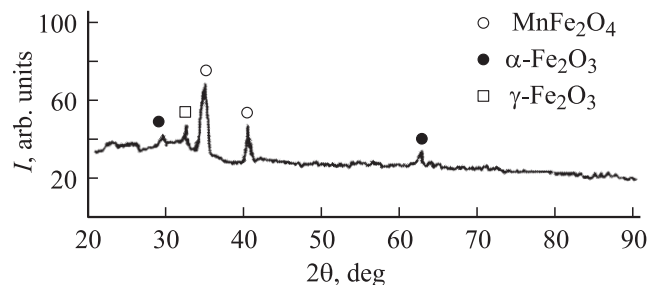


Рис. 2. Дифрактограмма образца № 2.

Таблица 2. Параметры сверхтонкой структуры мессбауэровских спектров (IS — изомерный химический сдвиг относительно α -Fe, H — сверхтонкое поле на ядре железа, QS — квадрупольное расщепление, W — ширина линии поглощения, S — долевая заселенность неэквивалентной позиции)

Номер образца	$IS, \pm 0.02 \text{ mm/s}$	$H, \pm 5 \text{ kOe}$	$QS, \pm 0.03 \text{ mm/s}$	$W, \pm 0.03 \text{ mm/s}$	$S, \pm 0.03$	Структура
7	0.38	516	-0.32	0.27	0.21	α -Fe ₂ O ₃
	0.33	501	0.43	0.26	0.08	γ -Fe ₂ O ₃
	0.43	491	0	0.63	0.43	MnFe ₂ O ₄
	0.45	446	0.13	0.72	0.14	
	0.44	385	0	0.98	0.15	
6	0.33	493	0.03	0.51	0.35	Fe ₃ O ₄
	0.62	448	0	0.67	0.24	
	0.41	475	-0.12	0.38	1.12	MnFe ₂ O ₄
	0.44	407	0	1.25	0.26	
	1.03	0	0.48	0.48	0.03	Fe ²⁺

а также MnO. Таким образом, двухслойная структура представляет собой суперпозицию из смеси железа и оксидов Mn₃O₄ и MnO. Дифрактограмма этой пленки после прохождения твердотельной реакции в режиме изотермического отжига при температуре 620 К (рис. 2) содержит два рефлекса, принадлежащие фазе феррита MnFe₂O₄. Согласно табличным данным, это наиболее интенсивные полосы дифракции, соответствующие межплоскостным расстояниям [311] и [400] [6]. Рефлексы слабой интенсивности можно было бы отнести к окиси железа (α - и γ -Fe₂O₃) как примесной фазе либо к поверхностной пленке, которая образуется в результате медленного охлаждения образца после изотермического отжига, что часто наблюдается при синтезе и термообработке ферритов и пленок ферритов. Аналогичная картина рентгеновской дифракции наблюдается для образцов № 2–5 и 7. Таким образом, дифрактограммы пленочных структур после прохождения твердотельной реакции в режиме изотермического отжига указывают на образование поликристаллического феррита марганца.

На рис. 3, *a* приведен мессбауэровский спектр образца № 7. Заметим, что после реакции СВС пленка содержит отдельные небольшие участки (0.5 mm²) черного цвета, скорее всего, остаточной фазы Fe₃O₄, которые исчезают при отжиге на воздухе в течение 3 h. В табл. 2 приведены параметры сверхтонкой структуры спектра образца № 7. В этом образце обнаруживаются позиции железа, мессбауэровские параметры, а следовательно, и локальное окружение которых, близки к таковым в гематите α -Fe₂O₄ (~ 20%) и маггемите γ -Fe₂O₄ (~ 8%) [7]. Параметры позиций остального железа (~ 78%) близки к параметрам марганцевого феррита [8]. Более высокие значения изомерных химических сдвигов и большие ширины линий свидетельствуют о нестехиометрии марганцевого феррита. Так же как и феррит марганца, маггемит имеет шпинельную структуру (Fe)[Fe_{5/3}□_{1/3}]O₄, где □ представляет собой катионную вакансию. Таким

образом, шпинельную фазу образца № 7 можно рассматривать и как твердый раствор γ -Fe₂O₃ + MnFe₂O₄, и как феррит марганца с катионными вакансиями.

Иная картина наблюдается для более толстого образца № 6 (рис. 3, *b*), в котором обнаруживается железо смешанной валентности, характерное для магнетита Fe₃O₄. Для сравнения на рис. 3, *c* приведен спектр природного магнетита. Результаты грубой оценки, проведенной путем подгонки экспериментального спектра

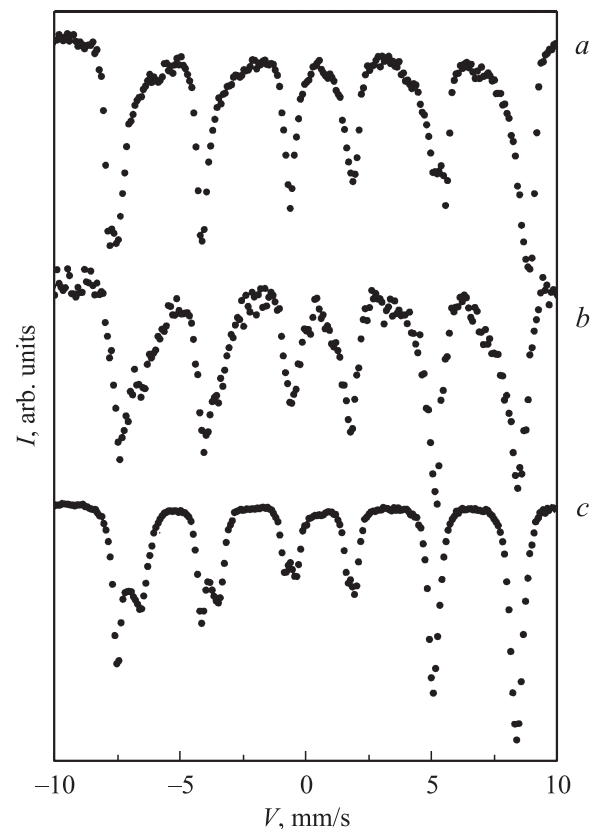


Рис. 3. Спектры эффекта Мессбауэра образцов № 7 (*a*), 6 (*b*) и природного магнетита (*c*).

к четырем секстетам и одному дублету, представлены в табл. 2. Из этих результатов следует, что $\sim 60\%$ общего содержания железа в пленке может находиться в локальном окружении, близком к окружению в магнетите, и $\sim 40\%$ — в фазе марганцевого феррита. Таким образом, образец № 6 может представлять собой твердый раствор магнетита и феррита марганца. Наличие в продуктах реакции указанных выше фаз свидетельствует о том, что твердофазная реакция не проходит до конца.

3.2. Намагниченность. Результаты измерения намагниченности представлены в табл. 1. Видна зависимость намагниченности насыщения M_S синтезированных пленок от толщины и режимов твердофазных реакций. В частности, значения намагниченности насыщения пленок, полученных в условиях твердофазной реакции в режиме СВС, существенно выше соответствующего значения намагниченности пленок, полученных в условиях твердофазной реакции в режиме изотермического отжига. Поскольку определяющим отличительным кинетическим параметром этих режимов реакции является скорость реакции, разные значения намагниченности могут быть связаны с различием степени окисления во время реакции в слоистых структурах и, следовательно, с присутствием ионов железа другой валентности (Fe^{2+}) и, таким образом, магнетита как примесной фазы. Это предположение не противоречит результатам измерения оптических спектров полученных пленок в различных режимах твердофазной реакции.

Наблюдается также различие намагниченности пленок после изотермического отжига при разных температурах. Видна зависимость намагниченности и от состава для пленок, полученных в одинаковых условиях.

3.3. Магнитооптические эффекты. Спектральные зависимости эффекта Фарадея (ЭФ) показаны на рис. 4. В длинноволновой области характер спектра ЭФ существенно зависит от режима твердофазной реакции. Для образца № 1, полученного в результате синтеза в режиме СВС (без последующего изотермического отжига), в области положительных значений наблюдается широкий максимум, центрированный вблизи 700 нм (рис. 4, *a*, кривая 1). Наличие такого максимума характерно для спектра ЭФ пленок магнетита Fe_3O_4 [9]; он приписывается разрешенному по спину электронному переходу в двухвалентных ионах железа. Присутствие магнетита в этом образце отмечается и в картине рентгеновской дифракции (рис. 1), и в спектре эффекта Мессбауэра (рис. 3). Таким образом, реакция окисления в режиме СВС не проходит до конца. Последующий отжиг этой пленки при температуре 770 К в течение 10 мин приводит к резкому уменьшению этого максимума (кривая 2 на рис. 4, *a*), что свидетельствует об интенсификации процесса окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} . Однако в данном случае этот процесс еще остается незавершенным. Изотермический отжиг в течение длительного времени (без предварительного проведения синтеза в режиме СВС) обеспечивает полное окисление

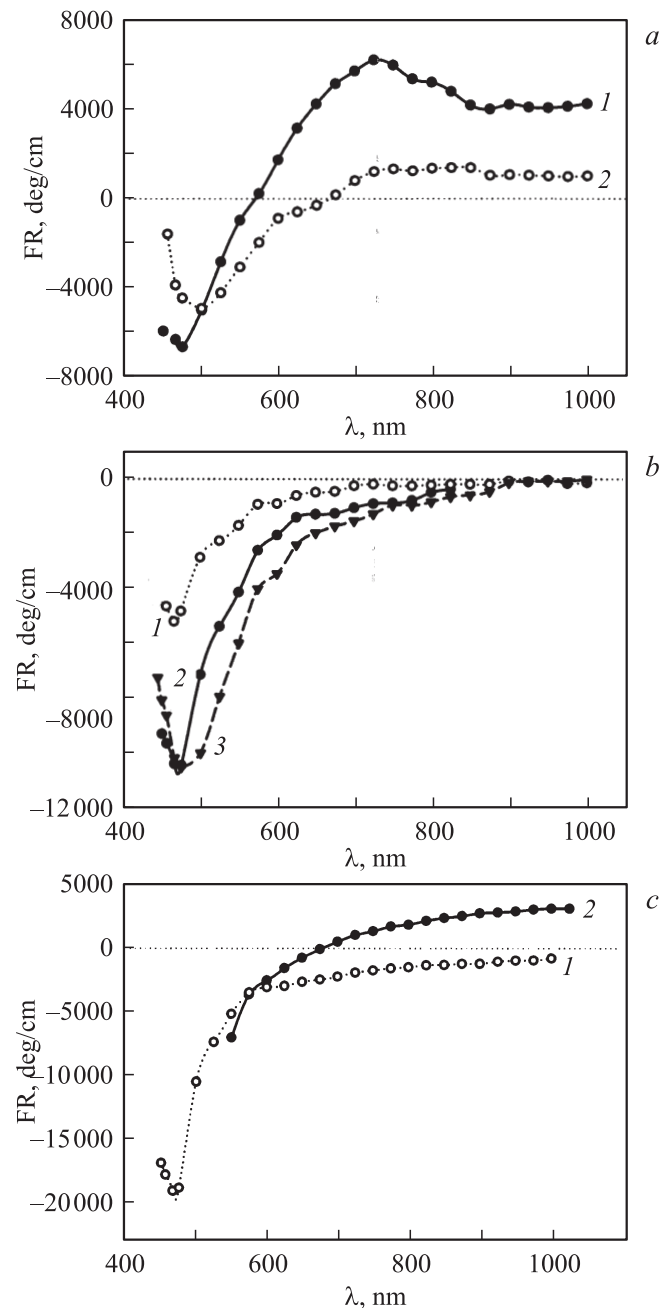


Рис. 4. Спектры ЭФ при комнатной температуре в магнитном поле 2 кОе для различных образцов. *a* — образцы № 1 (1) и 4 (2); *b* — образцы № 3 (1), 2 (2) и 5 (3); *c* — образцы № 6 (1) и 7 (2).

двухвалентных ионов Fe, и кривые ЭФ для такой обработки в длинноволновой области близки друг к другу и не содержат никаких максимумов (рис. 4, *b*). К такому же результату приводит длительный отжиг после реакции СВС (рис. 4, *c*, кривая 1). Неожиданным оказалось влияние толщины пленки на результаты прохождения твердофазных реакций. Для образца примерно вдвое большей толщины по сравнению со всеми другими образцами реакция окисления не проходит до конца: в спектре

эффекта Мессбауэра возникает расщепление, характерное для магнетита, а в спектре ЭФ снова появляется длинноволновый положительный максимум. Можно предположить, что отличие прохождения твердотельных реакций в последнем обсуждаемом образце связано с другим качеством навески железа, содержащего изотоп ^{57}Fe . Однако спектр ЭФ более тонкого образца также с изотопом (образец № 7, табл. 1) совпадает со спектрами ЭФ образцов № 2, 3, 5. Это позволяет предположить, что поперечное сечение твердотельной реакции меньше, чем толщина пленки № 6. Сравнение величин ЭФ в длинноволновой области для образцов № 1 и 6 позволяет оценить поперечное сечение твердотельной реакции, которое приблизительно равно 380 nm.

Для всех исследованных образцов на кривых ЭФ наблюдается отрицательный максимум вблизи длины волны 460 nm. Такой максимум характерен для ионов Fe^{3+} в кубическом окружении [9–11]. Он приписывается электронному переходу ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g, {}^4A_{1g}$ в ионах Fe^{3+} в октаэдрическом окружении. Такая идентификация основана на том факте, что эта полоса наблюдается в борате железа, в котором имеются только трехвалентные ионы железа в октаэдрических позициях. Однако и ионы марганца могут вносить вклад в ЭФ вблизи 460–500 nm. Дальнейшее осложнение интерпретации этой области связано с возможным вкладом Fe^{2+} , как это наблюдалось ранее (рис. 2 в [9]). Сравнивая спектры ЭФ и эффекта Мессбауэра (рис. 3, б), можно утверждать, что в образце № 7 присутствует в основном одна магнитная фаза MnFe_2O_4 . Пиковое значение ЭФ при ~ 470 nm в этом случае значительно превосходит соответствующие значения ЭФ в других образцах. Пока остается неясной природа столь существенных различий величин ЭФ в коротковолновом максимуме, величин намагниченности различных образцов, а также отсутствия соответствия между величиной ЭФ и намагниченностью в ряде случаев. Четкая корреляция значений ЭФ и намагниченности имеет место только для образцов № 2, 3, 5, синтезированных в процессе изотермического отжига. Возможно, это связано с неоднородностью образцов, возникающей на этапе СВС.

Рассмотрим теперь спектры МКД, которые во многих случаях являются более информативными по сравнению со спектрами ЭФ, так как МКД наблюдается в узких полосах поглощения. На рис. 5 показан такой спектр для образца № 7. При ≈ 450 nm (2.75 eV) наблюдается интенсивный максимум (отрицательного знака), положение которого совпадает с максимумом, наблюдаемым в полярном эффекте Керра [12] на наночастицах марганцевого феррита $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, приготовленных химическим способом. Такое совпадение неудивительно, так как МКД и поворот при эффекте Керра обусловлены в основном мнимой частью недиагональной компоненты тензора диэлектрической проницаемости вещества. Другой отчетливый максимум (также отрицательного знака) наблюдается при ~ 660 nm. Совпадение знаков двух особенностей может свидетельствовать о том, что

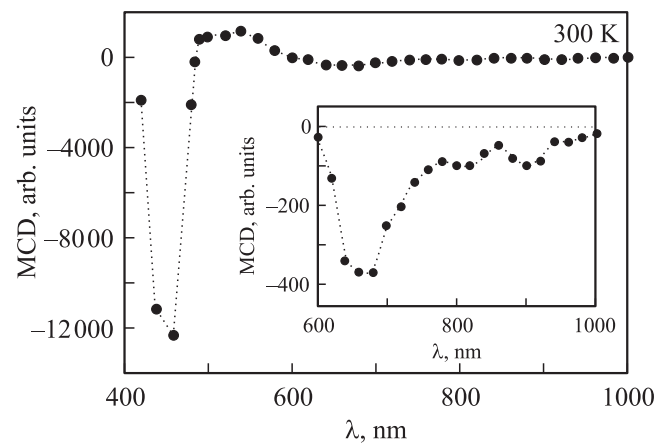


Рис. 5. Спектр МКД образца № 7. На вставке — длинноволновая область с большим увеличением.

они связаны с одинаковыми ионами в одной подрешетке. Заметим, что в борате железа FeVO_3 , содержащем только трехвалентные ионы железа в одном типе кристаллических позиций — октаэдрических, наблюдались полосы поглощения при 435 и 610 nm, связанные с электронными переходами ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g, {}^4A_{1g}$ и ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ соответственно [10,11]. Логично предположить, что и в рассматриваемом случае особенности в спектре МКД связаны с этими переходами в октаэдрических ионах Fe^{3+} . Длины волн этих особенностей в пленке феррита сдвинуты примерно на 15 и 50 nm к большим значениям (т.е. к меньшим значениям энергии) по сравнению с боратом железа, что обусловлено несколько меньшим радиусом октаэдрических пустот и связанной с этим большей величиной кристаллического поля в феррите. Большой сдвиг полосы ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ по сравнению с полосой ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g, {}^4A_{1g}$ соответствует более слабой зависимости энергии последней от величины кристаллического поля (см., например, [13]). В таком случае слабые перекрывающиеся особенности положительного знака при ~ 500 и ~ 545 nm могут быть связаны с электронными переходами в Fe^{3+} , Mn^{2+} в тетраэдрических позициях. МКД от ионов в тетраэдрах должен иметь противоположный знак по сравнению с октаэдрическими ионами.

Таким образом, с помощью твердотельных реакций можно синтезировать пленки как раствора магнетита и марганцевого феррита, так и феррита марганца на основе двухслойных пленок Mn и Fe, получаемых термическим напылением. Характерные особенности спектров ЭФ согласуются с данными рентгеновской дифракции и эффекта Мессбауэра. Особенности в спектре МКД удалось качественно связать с электронными переходами в основном в ионах трехвалентного железа между энергетическими уровнями, расщепленными кристаллическим полем.

Авторы благодарят Г.Н. Бондаренко за измерения рентгеновской дифракции.

Список литературы

- [1] А.Е. Сычев, А.Г. Мержанов. Успехи химии **73**, 157 (2004).
- [2] В.Г. Мягков, Л.Е. Быкова. Докл. РАН **354**, 777 (1997).
- [3] V.G. Miagkov, K.P. Polyakova, G.N. Bondarenko, V.V. Polyakov. J. Magn. Magn. Mater. **258–259**, 358 (2003).
- [4] K.P. Polyakova, V.V. Polyakov, V.G. Miagkov, G.P. Solyanik, V.A. Seredkin, O.I. Bachina. Phys. Metals Metallorgaphy **100**, Suppl. 1, S60 (2005).
- [5] S.N. Jaspersen, S.E. Schnatterly. Rev. Sci. Instr. **40**, 6761 (1969).
- [6] Database PDF-2. JCPDS. N 74-2403 (1997).
- [7] В.В. Чекин. Мессбауэровская спектроскопия сплавов железа, золота и олова. Энергоиздат, М. (1981). 106 с.
- [8] G.A. Sawatzky, Van Der Woude, A.H. Morrish. Phys. Rev. **187**, 747 (1969).
- [9] Z. Šimša, P. Tailhades, L. Presmanes, C. Bonningue. J. Magn. Magn. Mater. **242–245**, 381 (2002).
- [10] В.Н. Заблуда, А.В. Малаховский, И.С. Эдельман. ФТТ **27**, 133 (1985).
- [11] А.В. Малаховский, И.С. Эдельман, В.Н. Заблуда. ФТТ **21**, 2164 (1979).
- [12] B. Kalska, J.J. Paggel, P. Fumagalli, J. Rybczynski, D. Satula, M. Hilgendorff. J. Appl. Phys. **95**, 1343 (2004).
- [13] Д.Т. Свиридов, Р.К. Свиридова, Ю.Ф. Смирнов. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. Наука, М. (1976). 266 с.