

12,13,05

Нанокompозитные пленки Co–In₂O₃: синтез, структурные и магнитные свойства

© Л.Е. Быкова¹, В.С. Жигалов¹, В.Г. Мягков¹, М.Н. Волочаев^{1,2}, А.А. Мацынин¹, Г.Н. Бондаренко³, Г.С. Патрин^{1,4}

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

² Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

³ Институт химии и химической технологии, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

⁴ Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: lebyk@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 2 апреля 2018 г.)

В данной работе представлены результаты исследования структурных и магнитных свойств Co–In₂O₃ гранулированных нанокompозитных пленок, полученных путем отжига в вакууме двухслойных пленок In/Co₃O₄ при температуре 550°C. Синтезированные пленки Co–In₂O₃ содержат ферромагнитные нанокластеры кобальта со средним размером 60 nm, намагниченностью ~ 340 emu/cm³, окруженные слоем In₂O₃, и имеют термически активированный механизм проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00069) и частично Совета по грантам Президента Российской Федерации (СП-1373.2016.3).

DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46535.087

1. Введение

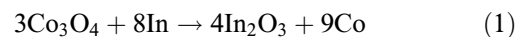
Гранулированные нанокompозиты, состоящие из ферромагнитных наночастиц, встроенных в полупроводниковые (In₂O₃, TiO₂, ZnO, SnO₂) или диэлектрические (SiO₂, Al₂O₃, MgO, ZrO₂) матрицы, широко исследуются, как с фундаментальной точки зрения, так и точки зрения практических применений [1–3]. Магнитные и физико-химические свойства этих нанокompозитов сильно зависят от способа получения, размера частиц, концентрации и химической связи между наночастицами и матрицей. Для получения гранулированных наноматериалов широко используются методы мокрой химии, такие как золь-гель метод, спрей-пиролиз, микроэмульсионный метод [4–6], магнетронное распыление, импульсное лазерное осаждение, ионная имплантация [7–9], совместное осаждение [10] и т.д. Однако поиск новых способов создания гибридных пленочных нанокompозитов является актуальным. В предыдущих наших работах [11–17] рассматривается новый подход к синтезу ферромагнитных нанокompозитных пленочных материалов основанный на инициировании термитных реакций между пленками окислов 3d-металлов Fe₂O₃, Co₃O₄ и металлами In, Zr, Zn, Al, окислы которых являются широкозонными полупроводниками или диэлектриками. Были получены гранулированные пленки, содержащие наночастицы железа в оксидных матрицах In₂O₃, ZrO₂, Al₂O₃ [11–13], кобальта в матрицах ZrO и Al₂O₃ [14,15], FePt в матрице Al₂O₃ [16], магнетита Fe₃O₄ в матрице ZnO [17].

Нанокompозиты Co–In₂O₃ и допированный кобальтом In₂O₃ привлекают внимание в связи с их возможным использованием в устройствах оптоэлектроники, спинтроники [18–21], газовой сенсорике [22–25].

В данной работе представлены результаты исследования структурных и магнитных свойств, гранулированных нанокompозитных пленок Co–In₂O₃, полученных при инициировании термитной реакции в двухслойной пленочной системе In/Co₃O₄ путем отжига в вакууме при температуре 550°C.

2. Методика экспериментов и приготовление образцов

Синтез гранулированных пленочных нанокompозитов Co–In₂O₃ с использованием термитной реакции (1) в двухслойной пленочной системе In/Co₃O₄:



состоял из двух этапов

1. Получение In/Co₃O₄ двухслойных пленок, которое включало:

а) термическое осаждение пленок Co толщиной ~ 50 nm в вакууме 10⁻⁶ Torr на стеклянные подложки толщиной 0.18 mm, которые предварительно обезгаживались в течение часа при температуре 350°C;

б) образование пленок Co₃O₄, окислением на воздухе слоев Co при температуре 450°C в течение 30 min;

в) термическое осаждение слоя In толщиной ~ 100 nm в вакууме 10⁻⁶ Torr на поверхность Co₃O₄ пленки. Для предотвращения неконтролируемой реакции между слоями In и Co₃O₄ осаждение In производилось при комнатной температуре.

2. Отжиг полученных образцов In/Co₃O₄ в вакууме 10⁻⁶ Torr в температурном интервале 50–550 °C с шагом 50 °C и выдержкой при каждой температуре в течение 30 min.

Для определения толщин слоев In и Co использовался рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. Измерение намагниченности производили на вращательном магнетометре по методике, приведенной в работе [26]. Фазовый состав исследовался методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием излучения CuK_α (длина волны 0.15418 nm). Структурные исследования исходных и синтезированных пленок проводили методами просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Hitachi HT7700, оснащенном энергодисперсионным спектрометром Bruker X-Flash 6T/60, при ускоряющем напряжении 100 kV. Для этого были подготовлены пленки In/Co₃O₄/NaCl (001) с толщиной Co₃O₄, равной 20 nm и In — 40 nm. Затем пленки отделялись от подложки NaCl в дистиллированной воде, высаживались на поддерживающие сетки для просвечивающей электронной микроскопии и отжигались в вакууме 10⁻⁶ Torr при температуре 550 °C.

Поперечные срезы изготавливали с помощью однолучевой системы фокусируемого ионного пучка (FIB, Hitachi FB2100) по методике, описанной в работе [27], согласно которой для защиты от разрушения в процессе приготовления среза образец заранее покрывают защитной пленкой аморфного германия.

Все измерения проводились при комнатной температуре.

Температурная зависимость сопротивления пленки In/Co₃O₄ была измерена четырехзондовым методом с прижимными контактами в вакууме 10⁻⁶ Torr со скоростью нагрева ~ 5°/min.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Структурная схема термитного синтеза нанокompозитных пленок Co–In₂O₃ приведена на рис. 1. Исходные образцы In/Co₃O₄ представляли двухслойную пленочную систему, что подтверждалось рентгеновским спектром, который содержал только отражения от In и поликристаллического Co₃O₄ (рис. 2, a). Дифракционные картины после отжига пленок при 300 °C и 400 °C показывали только уменьшение пиков от индия и образование пиков от In₂O₃. Отражений от кобальта не наблюдалось в виду его малого количества и высокой дисперсности. После отжига при 500 °C дифракционная картина резко менялась, появились пики от β-Co, In₂O₃ и небольшие пики от непрореагировавшего индия и CoIn₂, которые при отжиге 550 °C не изменялись (рис. 2, b).

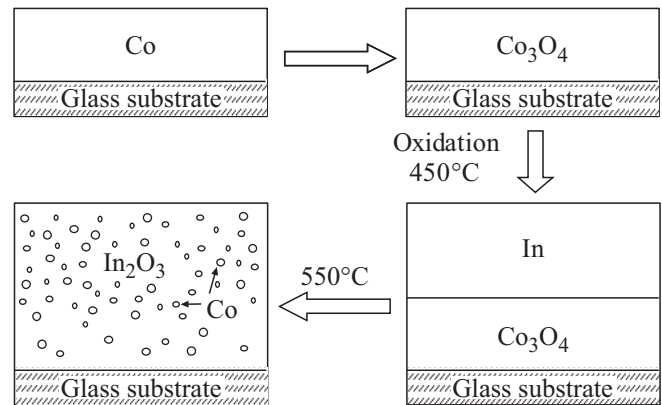


Рис. 1. Структурная схема термитного синтеза нанокompозитных пленок Co–In₂O₃.

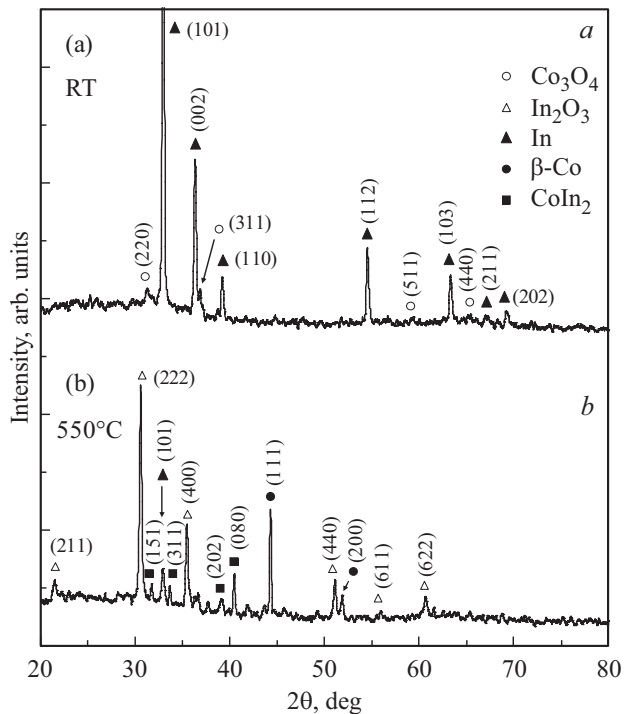


Рис. 2. Рентгенограммы пленки In/Co₃O₄: a — исходной, b — после отжига при 550 °C.

Электроннограмма исходных образцов (рис. 3) также подтверждает образование двухслойной пленочной системы In/Co₃O₄, содержащей только отражения от In и поликристаллического Co₃O₄ (табл. 1). Электроннограмма отожженных при 550 °C образцов (рис. 4) содержит отражения от β-Co, In₂O₃, CoO и CoIn₂ (табл. 2).

На рис. 5, a приведена зависимость относительной намагниченности насыщения M_S/M_0 пленочного образца In/Co₃O₄ от температуры отжига, где M_0 — намагниченность насыщения исходной пленки Co, равная 1400 emu/cm³, совпадающая с намагниченностью насыщения объемных образцов. Образцы In/Co₃O₄ при отжигах до температуры 150 °C были немагнитные, что

Таблица 1. Индексация дифракционных рефлексов исходной пленки In/Co₃O₄

Rings	Co ₃ O ₄	In
1	111	
2	220	
3		101
4	222	
5		110
6	400	
7		112
8		200
9	511	
10	440	
11		202

Таблица 2. Индексация дифракционных рефлексов пленки In/Co₃O₄ после отжига при 550°C

Rings	In ₂ O ₃	β -Co	CoO	CoIn ₂
1	211			
2	222			
3	400			
4	411			400
5			200	242
6		111		
7	431			
8	440	200		
9	611			
10	622		220	462
11	721			
12	741	220		

является следствием отсутствия реакции между слоями In и Co₃O₄. При отжиге при 200°C появлялась намагниченность M_S , указывающая на начало твердофазной реакции (1) и формирование наночастиц Co. После отжига при 500°C намагниченность M_S принимала максимальное значение и не изменялась при отжиге 550°C, что соответствовало окончанию реакции (1). Отношение M_S/M_0 показывает степень восстановления кобальта. Из рис. 5,а видно, что около 70% Co восстановилось после отжига при 550°C, остальная часть Co перешла согласно рентгеновским и электронно-микроскопическим измерениям в немагнитные фазы CoO, CoIn₂ (рис. 2,б, табл. 2). На вставке рис. 5,а приведена петля гистерезиса синтезированной нанокompозитной Co–In₂O₃ пленки, измеренная при комнатной температуре, из которой следует, что намагниченность пленки ~ 340 emu/cm³ и коэрцитивная сила $H_c \sim 80$ Oe. Эти значения были стабильны и не изменялись со временем.

Результаты измерения электрического сопротивления R от температуры отжига T образцов In/Co₃O₄ (рис. 5,б) согласуются с результатами температурных измерений намагниченности насыщения M_S этих образ-

цов (рис. 5,а). Сопротивление пленки In/Co₃O₄ вначале носит металлический характер, который определяется верхним слоем индия. Небольшой подъем сопротивления происходит в районе температуры плавления индия $T_1 = 156^\circ\text{C}$. После температуры $T_2 = 190^\circ\text{C}$ происходит увеличение сопротивления, связанное с началом ре-

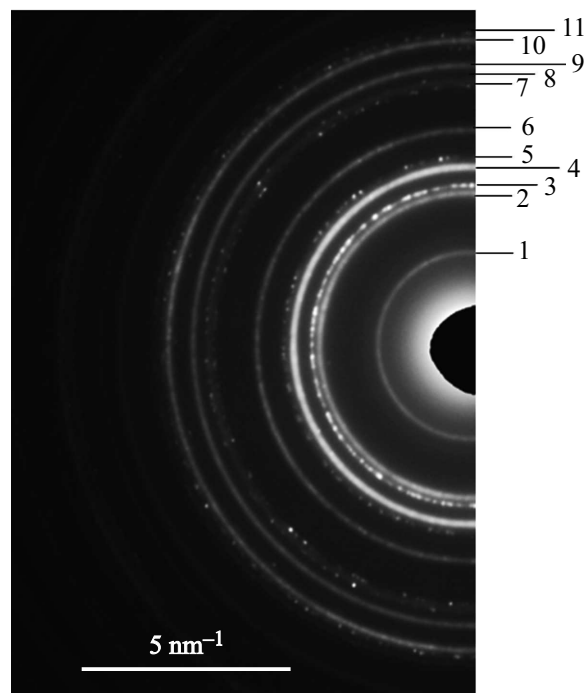


Рис. 3. Электронограмма исходной пленки In/Co₃O₄.

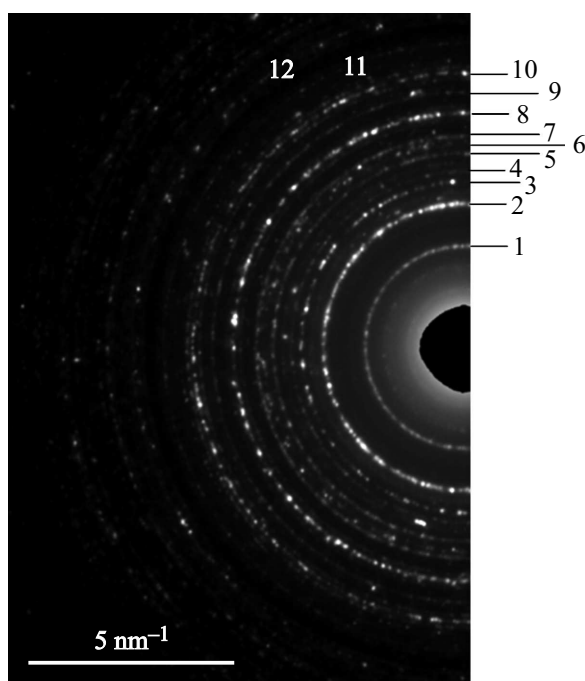


Рис. 4. Электронограмма пленки In/Co₃O₄ после отжига при 550°C.

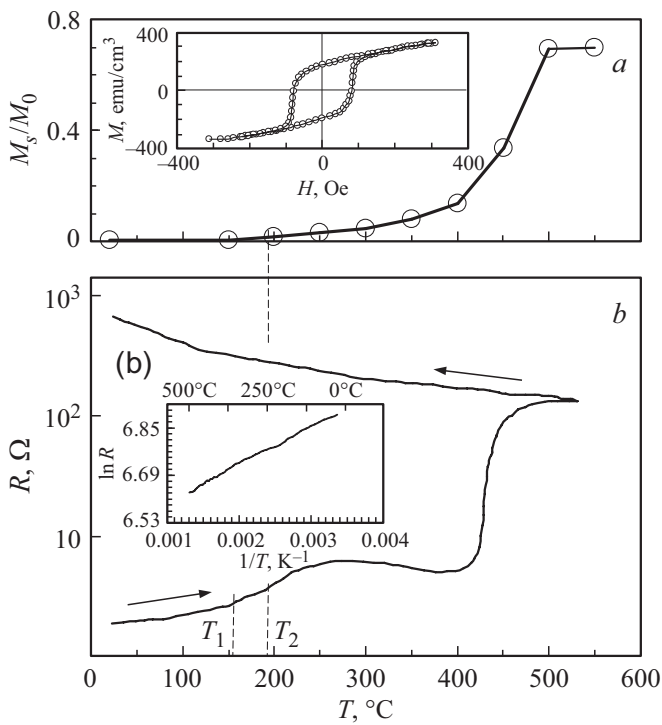


Рис. 5. (a) — Намагниченность пленки In/Co₃O₄ в зависимости от температуры отжига T . На вставке приведена петля гистерезиса, синтезированной нанокompозитной Co–In₂O₃ пленки. (b) — Электрическое сопротивление пленки In/Co₃O₄ в зависимости от температуры отжига T . На вставке показан график $\ln R(T^{-1})$ при охлаждении пленки от 500°C до комнатной температуры.

акции (1). Незначительное уменьшение сопротивления после 250°C вероятно связано с образованием нанозерен кобальта. Увеличение температуры выше 400°C приводит к резкому возрастанию сопротивления, которое связано с реакционными релаксационными процессами, такими как рост размеров и кристаллического совершенства зерен Co в изолирующей матрице In₂O₃. Реакция полностью заканчивается при температуре 550°C, что подтверждается рентгеновскими и электронно-микроскопическими измерениями. Охлаждение образцов до комнатной температуры привело к увеличению сопротивления, что является типичным для сопротивления полупроводников.

На вставке рис. 5, b приведен график $\ln R(T^{-1})$ для синтезированного нанокompозита Co–In₂O₃ в процессе охлаждения до 25°C. Найдено, что логарифм R -графика ниже 500°C линейно пропорционален обратной температуре T^{-1} (энергия активации проводимости $E_a \sim 0.02$ eV). Этот результат показывает, что полученный нанокompозит Co–In₂O₃ имеет термически активированный механизм проводимости, который характерен для большинства металлических гранулированных пленок при этих температурах [28].

Из зависимости электрического сопротивления $R(T)$ (рис. 5, b) и зависимости изменения намагниченности

(рис. 5, a) от температуры отжига T для бислоев In/Co₃O₄ следует, что температура инициирования реакции (1) $T_{in} = T_2 \approx 190^\circ\text{C}$.

Средний размер зерен кобальта d полученной пленки был оценен из уширения рефлекса β -Co(111) на дифрактограмме рис. 2, b по формуле Шеррера [29]. Полученное значение $d \approx 60$ nm хорошо согласуется с электронно-микроскопическими измерениями (рис. 6). Электронно-микроскопическое изображение показывает, что наночастицы Co равномерно распределены в продукте реакции. Среднее атомное число для фазы In₂O₃ ниже атомного числа Co, поэтому область In₂O₃ кажется более яркой на изображении (рис. 6), чем область Co. Темные области соответствуют зернам Co и светлые области — матрице In₂O₃. Из гистограммы на рис. 6 следует, что средний диаметр наночастиц Co

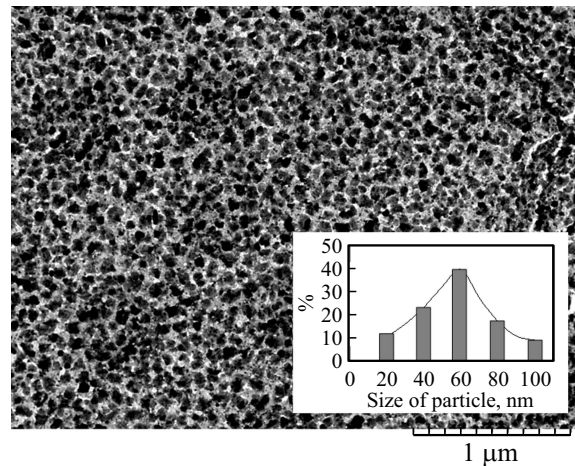


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение нанокompозитной пленки Co–In₂O₃ и гистограмма распределения наночастиц Co в зависимости от размера.

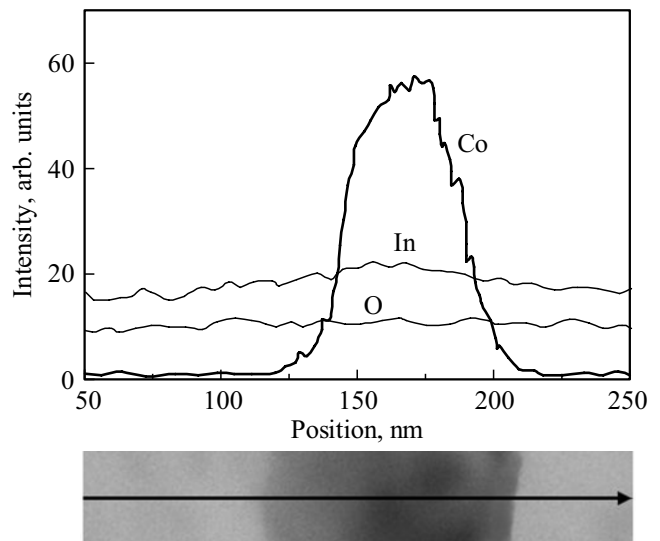


Рис. 7. Поперечный срез и элементный состав нанокompозитной пленки Co–In₂O₃.

составляет ~ 60 nm. Однако наночастицы Co с размером менее 20 nm не учитывались на гистограмме, так как они не определяются из электронно-микроскопического изображения. Поперечный срез и элементный состав пленки Co–In₂O₃ показывают, что частица кобальта окружена индием и кислородом (рис. 7). Это подтверждает образование в продуктах реакции ферромагнитных нанокластеров кобальта окруженных слоем In₂O₃.

Все синтезированные образцы Co–In₂O₃ обладали петлями гистерезиса (вставка рис. 5, а) и это подтверждает, что размер Co наночастиц выше суперпарамагнитного размера, который для наночастиц Co ~ 20 nm [30]. Отсутствие насыщения в полях, превышающих коэрцитивную силу, говорит о том, что синтезированные образцы Co–In₂O₃ содержат некоторое количество суперпарамагнитных наночастиц Co ($d < 20$ nm). Эти частицы и неупорядоченные спины на Co/In₂O₃ интерфейсе дают вклад в высокополевую часть петли гистерезиса пленки Co–In₂O₃. Относительно большое значение отношения остаточной намагниченности M_r к намагниченности насыщения M_s , равное $M_r/M_s \sim 0.6$ (рис. 5) указывает на то, что наночастицы Co состоят из случайно ориентированных зерен с кубической магнитокристаллической анизотропией [31].

Электронно-микроскопические измерения были выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

4. Заключение

Отметим основные результаты проведенных исследований. Получены ферромагнитные композитные пленки Co–In₂O₃, используя твердофазную реакцию (1) в слоистой структуре In/Co₃O₄. Определена температура иницирования реакции $\sim 190^\circ\text{C}$. Комплекс, проведенных структурных и магнитных исследований, однозначно указывает на образование в продуктах реакции ферромагнитных нанокластеров кобальта со средним размером 60 nm, намагниченностью 340 emu/cm³ и коэрцитивной силой $H_c \sim 80$ Oe при комнатной температуре, окруженные слоем In₂O₃. Таким образом, термитный метод является перспективным способом синтеза ферромагнитных нанокомпозитных тонких пленок, содержащих ферромагнитные кластеры, вложенные в оксидные матрицы и имеющих высокую намагниченность и хорошую химическую стабильность.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00069) и частично Совета по грантам Президента Российской Федерации (СП-1373.2016.3), РФФИ совместно с правительством Красноярского края (грант № 18-42-243009p_мол_а).

Список литературы

[1] X. Batlle, A. Labarta. *J. Phys. D* **35**, R15 (2002).
 [2] A. Pucci, G. Clavel, M.-G. Willinger, D. Zitoun, N. Pinna. *J. Phys. Chem. C* **113**, 12048 (2009).

[3] T. Wen, K.M. Krishnan. *J. Phys. D*: **44**, 393001-1 (2011).
 [4] J.T. Jiang, X.J. Wei, C.Y. Xu, Z.X. Zhou, L. Zhen. *J. Magn. Magn. Mater.* **334**, 111 (2013).
 [5] M. Baikousi, O. Kostoula, I. Panagiotopoulos, T. Bakas, A.P. Douvalis, I. Koutselas, A.B. Bourlinos, M.A. Karakassides. *Thin Solid Films* **520**, 159 (2011).
 [6] J. Okabayashi, S. Kono, Y. Yamada, K. Nomura. *AIP Adv.* **1**, 042138-1 (2011).
 [7] A. Butera, J.N. Zhou, J.A. Barnard. *J. Appl. Phys.* **87**, 5627 (2000).
 [8] C. Chen, O. Kitakami, S. Okamoto, Y. Shimada. *J. Appl. Phys.* **86**, 4, 2161 (1999).
 [9] J. Gómez, A. Butera, J.A. Barnard. *Phys. Rev. B* **70**, 054428-1 (2004).
 [10] O. Santini, D.H. Mosca, W.H. Schreiner, R. Marangoni, J.L. Guimaraes, F. Wypych, A.J.A. de Oliveira. *J. Phys. D* **36**, 428 (2003).
 [11] V.G. Myagkov, I.A. Tambasov, O.A. Bayukov, V.S. Zhigalov, L.E. Bykova, Yu.L. Mikhlin, M.N. Volochaev, G.N. Bondarenko. *J. Alloys Compd.* **612**, 189 (2014).
 [12] I.A. Tambasov, K.O. Gornakov, V.G. Myagkov, L.E. Bykova, V.S. Zhigalov, A.A. Matsynin, E.V. Yozhikova. *Physica B* **478**, 135 (2015).
 [13] V.G. Myagkov, L.E. Bykova, O.A. Bayukov, V.S. Zhigalov, I.A. Tambasov, S.M. Zharkov, A.A. Matsynin, G.N. Bondarenko. *J. Alloys Compd.* **636**, 223 (2015).
 [14] V.G. Myagkov, V.S. Zhigalov, L.E. Bykova, S.M. Zharkov, A.A. Matsynin, M.N. Volochaev, I.A. Tambasov, G.N. Bondarenko. *J. Alloys Compd.* **665**, 197 (2016).
 [15] V.G. Myagkov, L.E. Bykova, V.S. Zhigalov, A.A. Matsynin, M.N. Volochaev, I.A. Tambasov, Yu.L. Mikhlin, G.N. Bondarenko. *J. Alloys Compd.* **724**, 820 (2017).
 [16] В.С. Жигалов, В.Г. Мягков, Л.Е. Быкова, Г.Н. Бондаренко, А.А. Мацынин, М.Н. Волочаев. *ФТТ* **59**, 2, 379 (2017).
 [17] Л.Е. Быкова, В.Г. Мягков, И.А. Тамбасов, О.А. Баюков, В.С. Жигалов, К.П. Полякова, Г.Н. Бондаренко, И.В. Немцев, В.В. Поляков, Г.С. Патрин, Д.А. Великанов. *ФТТ* **57**, 2, 366 (2015).
 [18] Z.-K. Tang, L.-M. Tang, D. Wang, L.-L. Wang, K.-Q. Chen. *EPL* **97** 57006 (2012).
 [19] X. Meng, L. Tang, J. Li. *J. Phys. Chem. C* **114**, 17569 (2011).
 [20] R. Mukherji, V. Mathur, A. Samariya, M. Mukherji. *J. Adv. Nanomaterials* **2**, 2, 105 (2017).
 [21] N.H. Hong, J. Sakai, N.T. Huong, V. Brizé. *J. Magn. Magn. Mater.* **302**, 1, 228 (2006).
 [22] M.Z. Naik, A.V. Salker. *Mater. Res. Innovations* **21**, 4, 237 (2017).
 [23] Z. Li, Y. Dzenis. *Talanta* **85**, 1, 82 (2011).
 [24] Z. Wang, C. Hou, Q. De, F. Gu, D. Han. *ACS Sens.* **3**, 2, 468 (2018).
 [25] Л.А. Обвинцева. *Рос. хим. журн.*, **LI**, 2, 113 (2008).
 [26] S. Chikazumi. *J. Appl. Phys.* **32**, S81 (1961).
 [27] М.Н. Волочаев, Ю.Ю. Логинов. *Вестн. СибГАУ* **17**, 792 (2016).
 [28] C.A. Neugebauer, M.B. Webb. *J. Appl. Phys.* **33**, 7482 (1962).
 [29] P. Scherrer, N.G. Wissen. *Gottingen. Math. - Phys.* **K1**, 98 (1918).
 [30] A.I. Gusev, A.A. Rempel. *Nanocrystalline Materials*. Cambridge International Science Publishing (2003). 351 p.
 [31] *Nanoparticles and nanostructured films: Preparation, Characterization and Applications* / ed. J.H. Fendle. Wiley-VCH (2008). 488 p.

Редактор К.В. Емцев