ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА МАГНЕТИЗМА

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

«МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ФЕРРОМАГНИТНЫЙ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОД»

Выполнил студент 219М группы: Гаршин В.В.

Научный руководитель: профессор Ганьшина Е.А.

Допущен к защите Зав. кафедрой магнетизма профессор Перов Н.С.

> Москва 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
1.1 Основные методы получения наногранулированных композитор	в 6
1.2 Модели роста гетерофазных систем	8
1.3 Структура гранулированных композитов металл-диэлектрик	11
1.4 Структура гранулированных композитов металл-углерод	14
1.5 Свойства, применение и исследования магнитных гранулирован	ных
нанокомпозитов	19
2. ОБРАЗЦЫ	23
2.1 Получение образцов	23
2.2 Описание образцов	25
3. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ	27
3.1 Магнитооптические эффекты	27
3.2 Измерительная установка	28
3.3 Источники ошибок	31
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	32
4.1 Влияние материала матрицы на магнитооптические свой	іства
нанокомпозитов (Co ₄₀ Fe ₄₀ B ₂₀) _X (SiO ₂) _{100-X} и (Co ₄₀ Fe ₄₀ B ₂₀) _x (C) _{100-x}	32
4.2 Влияние гидрирования на магнитооптические свой	іства
нанокомпозитов ($Co_{40}Fe_{40}B_{20}$) _x (C) _{100-x}	37
4.3 Исследование магнитооптических свойств системы нанокомпоз	итов
$(Co)x(C)_{100-x}$	40
4.4 Обсуждение полученных результатов	44
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	51
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	52
БЛАГОДАРНОСТИ	57

ВВЕДЕНИЕ

Наногетерогенные перспективными системы являются функциональными материалами, применяемыми В таких новых направлениях, как спинтроника и других. Не следует упускать из внимания перспективность данных систем в качестве упрочняющих покрытий и газочувствительных резистивных пленок. Если в качестве одной из фаз использовать переходные металлы (Fe, Co, Ni) или их сплавы, то можно получить магнитные структуры с прекрасными перспективами использования в области ВЧ и СВЧ частот электромагнитного излучения.

С прикладной точки зрения особенно перспективными представляются спин-туннельные магниторезистивные структуры, в которых получены значения гигантского магнитосопротивления свыше 40% при комнатной температуре. На их основе уже созданы экспериментальные образцы датчиков магнитного поля, которые регистрируют поля порядка 10⁻⁶ Э [1], экспериментальные образцы магниторезистивного запоминающего устройства с произвольной выборкой (MRAM — magnetoresistive random ассеss memory) и спинового транзистора [2].

Объектом интенсивных экспериментальных И теоретических исследований является вопрос взаимного влияния состава и микроструктуры на магнитные, магнитооптические И магнитотранспортные свойства наногетероструктур. Несмотря на большое количество работ до сих пор нет достаточной ясности в понимании процессов, сопровождающих структурную перестройку вещества, т.к. трудно предсказать свойства пленок, в которых значительную роль играют взаимодействия наночастиц между собой, с матрицей и с подложкой, при огромном влиянии размерных и поверхностных эффектов, накладываемых частицами, их границами и поверхностью пленок.

В связи с этим актуальным оказываются экспериментальные методы, позволяющие получить представление о внутренней структуре таких материалов и особенностях магнитного взаимодействия в них. Значительный

интерес представляют оптические и магнитооптические методы, которые являются наиболее простыми, эффективными и информативными при исследовании наноструктур. МО методы обладают рядом достоинств, главное из которых состоит в том, что в отличие от оптических, они чувствительны к знаку спина, что позволяет выделить, к какой спиновой зоне относится данный оптический переход. МО методы чувствительны к наличию магнитных неоднородностей, к изменению формы размера частиц, к их объемному распределению и к появлению новых магнитных фаз. МО методам присуща уникальная особенность – это, в принципе, динамические методики, которые несут отклик электронной системы на модуляцию вектора спонтанной намагниченности, что обеспечивает высокую чувствительность, характерную для всех дифференциальных методик. Эти методы, несмотря на долгую жизнь, продолжают совершенствоваться как в методическом отношении, так и в чисто научном плане. На это указывают исследования оптических и МО спектров мультислойных и гранулированных систем [3-10], которые выявили многочисленные особенности линейного и нелинейнооптического МО эффекта Керра и ряда других свойств. Например, при исследовании многослойной системы $[Co(x)/SiO_2(y)]_n$ [5] в районе 3 эВ было зафиксировано увеличение амплитуды МО эффекта примерно в 5 раз по сравнению с соответствующим значением для массивного Со и в 50 раз по сравнению с величиной эффекта для пленки однородного Со такой же толщины.

T.o. свойств летальные исследования магнитооптических наногетероструктур в зависимости от состава и технологии получения необходимы для понимания общих закономерностей формирования физических свойств наноструктур, что приведет к реализации практических задач, и в первую очередь для конструирования материалов с заданными магнитными и МО параметрами, для разнообразных применений материалов в современных элементах памяти и интегральной оптики, в качестве

управляемых элементов оптических трактов и магнитооптических устройств, в лазерной технике и т.д.

Целью работы являлось исследование магнито-оптических свойств наногетерогенных структур металл-диэлектрик и металл-углерод составов (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_X(SiO₂)_{100-X}, (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_XC_{100-X}, Co_XC_{100-X}, а так же выявление влияния их структурных особенностей на магнито-оптические свойства.

В работе были исследованы магнитооптические свойства новых композитов, в которых допускается частичное смешивание и образование метастабильных фаз между компонентами.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Как уже было отмечено, целью данной работы являлось исследование магнитооптических свойств композитов металл-углерод. В отличие от изучаемых ранее композитов металл-диэлектрик в композитах металлуглерод возможна частичная растворимость углерода в переходных металлах (Fe, Co, Ni), один из которых (Co) является основой металлической фазы рассматриваемых в работе гетерогенных систем. Кроме того, используемые в металлических сплавах аморфизаторы (Zr, Ta, Nb, B) являются химическими элементами, образующими карбиды. Для представления о получении новых гетерогенных систем рассмотрим известные механизмы и методы получения нанокомпозиционных гетерогенных пленок и особенности их структуры.

1.1 Основные методы получения наногранулированных композитов

Для получения гетерогенной системы с наноразмерными областями необходимо, чтобы атомы, входящие в состав композита, поступали на подложку или одновременно, или циклически, но период цикла не должен превышать времени, за которое пленка может сформировать сплошной монофазный слой. Важной особенностью получения гранулированных композитов является ограниченность элементного состава для систем металл-металл или металл-диэлектрик, в которых возможно существование гетерогенной структуры. Необходимое условие такой формирования гранулированной структуры – это отсутствие химических соединений и Другими нерастворимость компонентов друг В друге. словами, поверхностная энергия металлической фазы должна быть больше, чем поверхностная энергия материала матрицы (диэлектрика ИЛИ взаимодействия полупроводника), И гораздо больше, чем энергия компонентов между собой [11].

Основными методами для получения тонких пленок являются термическое, катодное и ионно-плазменное распыление. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки в зависимости от распыляемого материала и назначения.

распылении При ионно-плазменном мишень материала бомбардируется ионами плазмы газового разряда давления, низкого формируемого [12]. между термокатодом И независимым анодом Отличительной чертой ионно-плазменного распыления является более высокий вакуум по сравнению с катодным распылением (~ 0,67 Па), что обеспечивает получение более чистых пленок. Электрические цепи разряда и распыления в этом случае развязаны. Скорость нанесения тонких пленок в магнетронных системах составляет 100 - 200 нм/с. Данный метод применим для распыления всех твердых тел, кроме магнитных материалов.

Для распыления магнитных материалов используют высокочастотное и реактивное ионное распыление. При этом применяют как обычные катодные, так и магнетронные системы. При магнетронном распылении область газового разряда находится в поперечном магнитном поле обращенного магнетрона (внешний цилиндр – катод, внутренний цилиндр – анод), что позволяет усилить ионизацию за счет движения электронов по спиральным траекториям вокруг анода и сконцентрировать ионы плазмы на распыляемой мишени.

Ионно-лучевое распыление представляет собой разновидность ионноплазменного распыления, при которой ионы инертного газа из независимого источника направляются потоком высокой энергии на мишень. Поскольку данный источник ионов не связан с объектом распыления, он позволяет распылять ферромагнитные металлы и сплавы.

В отношении состава получаемых пленок возникает вопрос о возможности того, что часть атомов металлической (или диэлектрической) фазы вследствие неравновесности процессов формирования композитов может находиться в объеме диэлектрической (полупроводниковой) фазы.

Анализ имеющихся литературных данных, посвященных высокоразрешающим исследованиям состава гранул и матрицы в композитах, показывает, что доля «чужеродных» элементов невысока.

Исследования тонкой структуры края рентгеновского поглощения [13] в композитах Cu-SiO₂ показали, что лишь небольшая часть атомов Cu растворена в диэлектрической матрице [14]. В нашем случае вопрос о составе фаз может стоять более остро в связи с тем, что углерод, присутствующий в большинстве исследуемых систем в качестве матрицы, может ограниченно растворяться в металлической фазе.

1.2 Модели роста гетерофазных систем

При формировании пленки путем конденсации из паровой фазы возможны два варианта самоорганизационного процесса. Первый и наиболее широко используемый – это образование зародышей различных фаз на поверхности подложки. Данный механизм реализуется при условии, что фазы взаимно не растворяются и не создают химических соединений. Второе представление заключается в формировании зародыша пленки, состав которого включает все поступающие на подложку атомы. При этом в силу ограниченной растворимости некоторых элементов, входящих в состав зародыша друг в друге, и наличие только высокотемпературных соединений, термодинамическое состояние такой частицы далеко от равновесного и степень неравновесности зависит от температуры зародыша, его размеров и скорости охлаждения.

При совместном распылении диэлектриков (Al₂O₃, SiO₂) и металлов (Fe, Co, Ni) и при отсутствии взаимодействия между ними, вследствие процессов самоорганизации, протекающих в формирующихся на подложках пленках, происходит разделение диэлектрической и металлической фаз [15, 16, 17]. В зависимости от их объемного соотношения структура таких материалов представляет собой или изолированные друг от друга

металлические области в диэлектрической матрице, или диэлектрические островки в проводящей среде [16, 18]. В работе [19] приводится механизм образования двухфазных наноструктур при конденсации из паровой фазы атомов сорта A и B, не образующих химических соединений и твердых растворов по диаграмме состояний. Допустим, что есть равномерный поток атомов A и B на поверхность подложки, где в результате случайных флуктуаций потока образовались зародыши фаз состава A и B (Рис. 1а).



Рисунок 1 – а – схема потоков для соседних сформировавшихся фаз из компонентов А и В. б – схема гетероструктур двухкомпонентных металлических пленок с ограниченной взаимной растворимостью компонентов; показаны области температур их образования [19].

Атомы сорта А, попадая на кластер, состоящий из тех же атомов, встраиваются в его кристаллическую решетку, а атом сорта В мигрирует по его поверхности к границе и встраивается в свою фазу. Симметричный процесс протекает на зародышах второй фазы. В стационарном режиме устанавливается процесс динамического равновесия между потоком «чужих» атомов, поступающих на поверхность зародыша, и покидающих его в результате поверхностной диффузии. Ясно, что при понижении температуры количество «чужих» атомов поверхности подложки на гранулы увеличивается, а образующаяся смесь атомов будет распадаться на фазы по образованием причине полной не растворимости компонентов с нанодисперсной двухфазной неориентированной гетероструктуры (Рис. 1б). При повышении температуры подложки «чужие» атомы наряду с уходом с поверхности гранулы накапливаются на фронте ее роста в количестве достаточном для самоорганизации эпитаксиальной фазы из нескольких монослоев, т. е. происходит смена растущей фазы. Процесс периодически формируется повторяется, результате двухфазная В эпитаксиальная нанокристаллическая гетероструктура. При более высоких температурах подложки каждая из фаз может прорастать по всей толщине конденсата, образуя столбчатую структуру. Оценка, сделанная в работе [20], показывает, что при энергии активации поверхностной диффузии 0,9 эВ смена механизмов роста наблюдается при температуре подложки ≈ 400 К. Другими словами, если при данной температуре в центре поверхности фазы А концентрация атомов В не достигает одного монослоя, кристалл прорастает на всю толщину пленки. В случае, если концентрация атомов В в центре гранулы А возрастает до двух монослоев, т.е. средняя длина диффузионного пробега не превышает радиус кристалла, происходит накопление атомов В на поверхности фазы А и расслоение происходит на фронте роста. Реализуется дисперсная хаотическая структура композита.

Для нанокомпозитов, в которых допускается частичное смешивание и образование метастабильных фаз между компонентами необходимо уже рассматривать другой процесс самоорганизации – процесс гомогенного зародышеобразования гетерофазной системы, при котором состав зародыша

включает все поступающие на подложку атомы. Пример гомогенного зародышеобразования приведен на рисунке 2.



Рисунок 2 – Формирование гомогенных зародышей при осаждении пленки Со-С из паровой фазы методом ионно-лучевого распыления.

Более подробно этот механизм будет рассмотрен при объяснении результатов.

1.3 Структура гранулированных композитов металл-диэлектрик

Рассмотрим структуру композитов металл-диэлектрик на примере гетерогенной системы $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_X(SiO_2)_{100-X}$. Электронномикроскопические исследования пленок $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_X(SiO_2)_{100-X}$, полученных результате совместного распыления металлического сплава В И SiO_2 , диэлектрических навесок подтвердили наличие гетерогенной наногранулированной структуры. В качестве примера на рисунке 3 представлены микрофотографии композитов (Co₄₁Fe₃₉B₂₀)_X(SiO₂)_{100-X} с различным содержанием металлической фазы.



Рисунок 3 – Микрофотографии и электронограммы гранулированных композитов (Co₄₁Fe₃₉B₂₀)_X(SiO₂)_{100-X}: a – (Co₄₁Fe₃₉B₂₀)₃₀(SiO₂)₇₀; б – (Co₄₁Fe₃₉B₂₀)₄₄(SiO₂)₅₆; в – (Co₄₁Fe₃₉B₂₀)₅₂(SiO₂)_{48.}

Темные области на снимках соответствуют металлической фазе, в то время как светлые области образованы той частью электронного пучка, которая прошла через диэлектрическую среду. Такой контраст возникает вследствие разности молекулярных масс атомов металлической И большей диэлектрической фазы. Атомы массы сильнее поглощают электронный пучок, чем легкие элементы. Изучение поперечного сечения тонкопленочных гранулированных композитов Co-SiO2 и Co-Al-O показало, что форма образующихся металлических наночастиц близка к сферической [21]. Предполагая изотропность структуры исследуемых композитов, из представленных микрофотографий можно сделать оценку среднего диаметра гранул.

Проведенная оценка размера гранул показала, что изменение соотношения между металлической и диэлектрической фазами композита приводит к изменению диаметра гранул. Так, при увеличении доли

металлической фазы от 30 до 59 ат. % в композитах (Co₄₁Fe₃₉B₂₀)_X(SiO₂)_{100-X} средний размер гранул увеличивается с 2 до 7 нм. В соответствии с литературными данными в нанокомпозитах металл-диэлектрик этот разброс может достигать 25-30 % [22].

Определяемый состав композиционного материала отражал содержание химического элемента, выраженное в атомных процентах в целом в образце. Но при этом остается некоторая неопределенность в отношении того, будут ЛИ полностью разделены металлическая И диэлектрическая фазы, не будет ЛИ часть атомов металлической (диэлектрической) фазы вследствие неравновесности процессов формирования объеме композитов находиться В диэлектрической (металлической) фазы.

Одним из доказательств достаточно полного разделения диэлектрической и металлической фаз является получение композитов с кристаллической структурой металлических гранул (Рис. 4a, 4б, 4в).



Рисунок 4а – Микрофотографии и картины дифракции композитов Fe₅₆(Al₂O₃)₄₄ и Fe₇₈(Al₂O₃)₂₂.



Рисунок 46 – Микрофотография и картина дифракции композита Co₅₅(Al₂O₃)₄₅.

Рисунок 4в – Микрофотография и картина дифракции композита Co₆₀(SiO₂)₄₀.

Это доказывает то, что разделение металлической и диэлектрических фаз осуществляется в достаточно полном объеме, иначе внедрение Al, Al₂O₃, и окисление металлической фазы в результате синтеза привело бы к аморфизации Co(Fe) и существенному нарушению структуры металлических гранул.

1.4 Структура гранулированных композитов металл-углерод

Необходимым условием формирования композитов является растворимости образования отсутствие взаимной И невозможность химических соединений между фазами гетерогенной системы [19]. Однако подобные жесткие условия редко выполняются. Как правило, нет химических элементов и соединений полностью нерастворимых друг в друге. Степень взаимного растворения зависит от температуры, структурного состояния рассматриваемой фазы, технологических особенностей получения материала и т.д. Не очень очевидно требование «отсутствия химических соединений между рассматриваемыми фазами». Необходимо учитывать, что В равновесном состоянии системы некоторые фазы могут быть устойчивы только в определённом интервале температур. Как правило, композиционные

пленки, полученные методом осаждения из паровой фазы, находятся в условиях, далеких от равновесных. Если учесть, что скорость охлаждения при напылении пленки более 10⁸ К/с, процесс самоорганизации структуры проходит за счёт поверхностной диффузии, в котором участвуют как отдельные атомы, так и сложные молекулы, то образующиеся фазы могут иметь достаточно сложный состав и структуру, далёкие от термодинамически равновесного состояния.

Чтобы проверить возможность получения композиционной пленки при различных сочетаниях взаимного растворения фаз И возможности образования соединений, в работе[23] были синтезированы и исследованы пленки систем Со-С, и Со₄₀Fe₄₀B₂₀-С в широком интервале концентраций углерода. Исследование структуры проводилось методом ПЭМ на образцах толщиной ≈100 нм, осажденных на монокристалл NaCl. На рисунке 5 представлены микрофотографии ПЭМ и электронная дифракция системы Со-С с различной концентрацией углерода. На представленных фотографиях наблюдается явно выраженный контраст. С уменьшением концентрации углерода площадь, занимаемая светлыми областями, уменьшается. Размер участков, имеющих тёмный контраст, увеличивается от 2,5 до 6 нм. Так как площадь областей со светлым контрастом коррелирует с концентрацией углерода и формируется из атомов с меньшей атомной массой, чем темные участки, то можно предположить, что данные области пленки образованы фазой с большим содержанием углерода. Соответственно темные участки содержат в основном атомы металла.











Рисунок 5 – Микрофотография ПЭМ и электронная дифракция композита

- $a-Co_{40,6}C_{59,4};\, \delta-Co_{47,2}C_{52,8};\,$
- ${\bf B}-{\bf C}{\bf 0}_{56,4}{\bf C}_{43,6};\, {\bf \Gamma}-{\bf C}{\bf 0}_{63}{\bf C}_{37};$
- $д Co_{64,6}C_{35.}$

Несколько неожиданный результат получен при анализе микрофотографий ПЭМ и электронной дифракции композита (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_XC_{100-X} (Рис. 6).









Рисунок 6 – Микрофотография ПЭМ и электронная дифракция композита

- $a (Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{37,4}C_{62,6};$
- $\delta (Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{47,7}C_{52,3};$
- ${\tt B}-(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{58}C_{42};$
- $\Gamma (Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{64,8}C_{35,2};$
- $д (Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{69}C_{31.}$

Видно, что мы наблюдаем два масштаба неоднородности. Первая неоднородность имеет характеристический размер порядка 1 нм и невысокую степень контраста. Другая неоднородность, имеющая высокую степень контраста, наблюдается на расстояниях 4-5 нм. Эта неоднородность ярко представлена в микрофотографиях для образцов ($Co_{40}Fe_{40}B_{20}$)_{37,4} $C_{62,6}$, ($Co_{40}Fe_{40}B_{20}$)₆₅ C_{35} . Для этих пленок удалось идентифицировать малоугловую электронную дифракцию, которая позволила оценить среднее расстояние между областями с различной степенью поглощения электронов. Так, для композита ($Co_{40}Fe_{40}B_{20}$)_{37,4} $C_{62,6}$ расчеты дают 5,56 нм, а для ($Co_{40}Fe_{40}B_{20}$)₆₅ C_{35}

Таким образом в работе[23] были подробно исследованы особенности структуры композитов металл-углерод и было показано, что:

- 1. Все исследуемые системы Со-С и Со₄₀Fe₄₀B₂₀-С являются композитами и содержат, по крайней мере, две различные фазы.
- 2. В композитах Со-С имеется углеродосодержащая фаза со средним межатомным расстоянием 2,8 Å.
- В композитах Co₄₀Fe₄₀B₂₀-С фаза с малой поглощающей способностью электронов имеет состав, отличный от подобной фазы, наблюдаемой в композитах Co-C.
- 4. В композите Со₄₀Fe₄₀B₂₀-С обнаружены два масштаба неоднородности с характеристическим средним расстоянием 4-5 нанометров, где фазы различаются способностью к поглощению электронов и гранул металла с характерным диаметром один нанометр.

1.5 Свойства, применение и исследования магнитных гранулированных нанокомпозитов

Впервые отчетливо концепция наноматериалов была сформулирована Глейтером [24], который ввел в научный обиход и сам термин (сначала как нанокристаллические материалы, потом наноструктурные, а также нанофазные, нанокомпозитные и За прошедшие годы идеи т. д.). наноструктурного материаловедения И само содержание понятия наноматериалы получили дальнейшее развитие. Мы будем говорить, в основном, о магнитных нанокомпозитах, интерес к которым связан в первую очередь с эффектом гигантского магнитосопротивления. Необычайные физические свойства гранулированных наноструктур обнаружены В электрических, магнитных, оптических и магнитооптических эффектах. Это и концентрационные изменения в широких пределах электросопротивления и нелинейные изменения оптических и магнитооптических свойств, и гигантский магниторефрактивный эффект, И корреляция магнитотранспортных и нелинейно-оптических эффектов и т.д.

Гранулированными магнитными материалами называют твердые тела, содержащие ферромагнитные гранулы, размещенные В немагнитной матрице, которая может быть как изолятором, так и проводником. Гранулированные материалы имеют сложную структуру нанометрового масштаба (размеры гранул составляют от нескольких нанометров до сотен нанометров) – этот предел связан с тем, что многочисленные исследования значительные физико-механических свойств выявили изменения наноматериалов (прочности, твердости, коэрцитивной силы и др.) в интервале размеров зерен от нескольких нанометров до 100нм [25]. Изменяя размер и материал гранул, а также объемное содержание ферромагнитных включений, физическими свойствами можно манипулировать нанокомпозитов и при этом изменять их столь значительно, что появляются возможности не только изучать разнообразные физические явления, но и

использовать эти материалы в современной технике - высокочувствительные магниторезистивные датчики и миниатюрные магнитные головки для записи и считывания информации, селективные усилители и модуляторы света, приемники теплового излучения и электрохромные дисплеи, поглощающие покрытия, материалы для биологических и медицинских приложений и т.д. Нанокомпозиционные материалы также могут быть использованы в качестве сверхчувствительных датчиков температуры, поскольку температурная зависимость электросопротивления у них превышает чувствительность применяемых В настоящее время угольных И полупроводниковых термодатчиков примерно на порядок.

В последнее время на основе нанокомпозитов разрабатываются новые устройства для считывания и записи информации – квантовые магнитные диски [26]. В таких дисках наночастица является носителем одного бита информации. Малые размеры частиц позволяют достигать плотности информации более 1 Тбит/см².

Существует две разновидности нанокомпозитов металл-диэлектрик – металлокерамическая и агрегатная (Рис. 7).



Рисунок 7 – Агрегатная и металлокерамическая конфигурации композитов.

В агрегатном композите фазы могут контактировать друг с другом, делая его проводящим. В металлокерамическом композите гранулы окружены материалом матрицы, при этом их количественное соотношение характеризуется концентрацией металлических включений. Для нанокомпозитов существует понятие перколяционного предела p_c, т.е. такого значения концентрации включений, при котором образуется конечная "сеть" из металлических гранул во всем объеме образца. Можно сказать, что перколяционная область является промежуточным состоянием при переходе нанокомпозита из электрически непроводящего в электропроводящее состояние, при котором гранулы начинают соприкасаться с друг другом. В области этого порога в большей степени проявляются все уникальные физические свойства, которые присущи гранулированным композитам. Положение порога перколяции определяется разным способом: ПО пересечению концентрационных зависимостей удельного электрического сопротивления исходных и отожженных композитов, по интегральной величине ЭДС Баркгаузена, и из магнитооптических исследований [27]. Как показали предыдущие экспериментальные исследования магнитооптических свойств нанокомпозитов [28,29], вблизи порога перколяции МО отклик нанокомпозита претерпевает наибольшие изменения. Для большинства исследованных гранулированных пленок значение порога перколяции лежит в диапазоне концентрации магнитной фазы 40 – 60 ат.%, что несколько отличается от теоретически рассчитанных, но это несоответствие можно объяснить тем, что в структурах наряду с гранулами малого размера присутствуют гранулы существенно большего размера [30]. Положение концентрации порога перколяции в реальных сплавах зависит OT составляющих компонентов и их взаимной растворимости, от внутренней топологии, от реальной микроструктуры (размеров и формы частиц, однородности распределения частиц по размерам) и т.п. Все эти факторы влияют и на величину оптических и магнитооптических параметров, форму их спектров, и на значения магнитных и электрических характеристик нанокомпозитов.

Для большинства исследованных гранулированных пленок значение порога перколяции р_с лежит в диапазоне концентрации магнитной фазы 0.5-0.6. В рамках теории эффективного поля, в трехмерном случае для

сферических частиц p_c=0,33. p_c, прежде всего, может сильно зависеть от ближнего и дальнего порядка расположения гранул, от формы гранул. В [31] была осуществлена попытка объяснения существенного различия теории и эксперимента и было установлено, что величины порога перколяции в гранулированных сплавах, по всей вероятности, связаны с тем, что в них наряду с гранулами малого размера присутствуют гранулы существенно большего размера.

Целью данной работы было исследование особенностей магнитооптических свойств новых композитов ФМ металл-углерод, в которых возможно частичное смешивание и образование метастабильных фаз между компонентами композита.

2. ОБРАЗЦЫ

2.1 Получение образцов

Все исследованные в данной работе нанокомпозиты были получены методом ионно-лучевого распыления на оригинальной установке вакуумного напыления, спроектированной и изготовленной на кафедре физики твердого тела ВГТУ [18, 32, 33].

В вакуумной камере напылительного поста УВН-2М были размещены 7 источников ионно-лучевого распыления, как представлено на рисунке 8.



Рисунок 8– Многофункциональная установка ионно-лучевого напыления.

- 1 вакуумная камера, 2 подложкодержатель, 3 водоохлаждаемая мишень,
- 4 источник ионно-лучевого распыления, 5 источник ионного травления, 6

- компенсатор, 7 - подложка.

Распыление металлических и диэлектрических мишеней осуществляется при помощи шести источников, один источник используется для ионной очистки подложек.

Источник ионно-лучевого распыления представляет собой магнитную систему, состоящую из постоянных магнитов 1 (Рис. 9) и корпуса магнитопровода 2. Магнитная система создает большую напряженность магнитного поля (~ 80 кА/м) в магнитном зазоре 3. К аноду 4 приложено высокое положительное смещение (1-4)κВ). Перпендикулярная конфигурация магнитного и электрического полей в области магнитного зазора 3 приводит к возникновению самостоятельного тлеющего разряда. Ионы аргона выталкиваются электрическим полем из плазмы, образуя поток частиц с высокой энергией, направленный на мишень источника распыления или на подложку от источника ионного травления. Возможно распыление магнитных и немагнитных металлических материалов потому, что магнитная система ионного источника не связана с материалом мишени.



Рисунок 9 – Источник ионно-лучевого распыления:

1 – постоянный магнит, 2 – корпус-магнитопровод, 3 – магнитный зазор,

4-анод.

По периметру вакуумной камеры расположен подложкодержатель 2 (Рис. 8), который закреплен на оси и может совершать вращение с заданной скоростью от 1 до 0.001 об/мин. На подложкодержателе может быть закреплено двенадцать подложек размером до 100 х 200 мм2. Использование подобного рода оборудования и его компоновка в вакуумной камере установки УВН-2М позволяет получать композиционные наноструктуры типа аморфный металлический сплав – диэлектрик(полупроводник) и многослойные пленки ферромагнитных сплавов или композит с диэлектрической и полупроводниковой прослойкой на вращающуюся подложку.

2.2 Описание образцов

В настоящей работе были исследованы полученные на данной установке наногетерогенные системы $(Co)_X(C)_{100-X}$, $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_X(C)_{100-X}$ и $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_X(SiO_2)_{100-X}$. Соответствие составов и номеров систем, а так же диапазоны концентраций ферромагнитных фаз в образцах показано в таблице 1.

Для выявления влияния материала матрицы на магнитные свойства образцов, были синтезированы системы 1429 и 1436.

Для выявления влияния гидрирования на магнитные свойства образцов, были синтезированы системы 1140 и 1141. Система 1141 была получена в атмосфере аргона с добавлением водорода.

Так же была исследована система 1148, в которой в качестве ферромагнитной фазы был использован кристаллический кобальт. В данной системе образцы подвергались отжигу при температуре 200°С и 300°С. Таким образом было выявлено влияние материала ферромагнетика, а так же влияние отжига на магнитные свойства получаемых композитов.

Таблица 1

Номер системы при изготовлении	Номер системы, используемый для обозначения в работе	Состав композита	Диапазон концентраций ферромагнитной фазы исследуемых образцов х, ат.%
1429	1	$(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}$	15,6-40,7%
1436	2	$(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(C)_{100-x}$	17,3 – 55,5%
1140	3	$(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(C)_{100-x}$	35,3 - 64,9%
1141	4	$(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(C)_{100-x}$	35,4 - 64,9%
1148	5	(Co) _x (C) _{100-x}	54,5 - 68,8%

Структурные исследования полученных образцов методами просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции в работе[23] формирование систем показали, что металл-диэлектрик отличается от систем металл-углерод. В этой же работе[23] были представлены модели формирования структур металл-углерод и показано, что такие системы могут состоять из трех различных фаз. Так же были выявлены существенные различия в свойствах структур ферромагнитный металл-углерод в зависимости от состава ферромагнитной фазы. Описанные выше результаты исследований и модели формирования указанных структур будут более подробно рассмотрены при обсуждении результатов.

Подобные структурные различия исследуемых систем должны влиять на их магнитооптические свойства. Это влияние было исследовано в настоящей работе.

3. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ.

3.1 Магнитооптические эффекты

Намагниченный ферромагнетик, помещённый во внешнее магнитное поле, обнаруживает свойство двулучепреломления света, что приводит к появлению различных магнитооптических эффектов в поляризованном свете.

Магнитооптические эффекты обнаруживаются либо при прохождении света через ферромагнетик, либо при отражении его от ферромагнитного зеркала. Эффекты Керра наблюдаются в отражённом свете. В зависимости от взаимного расположения вектора намагниченности I, плоскости образца и плоскости падения света различают полярный (ПЭК; Рис. 10а), меридиональный (МЭК; Рис. 10б) и экваториальный (ЭЭК; Рис. 10в) эффекты Керра [27].

Магнитооптические эффекты образом определяются главным гироэлектрическими свойствами среды, которые, В свою очередь, описываются недиагональными компонентами тензора диэлектрической проницаемости. Поэтому, используя величину магнитооптического эффекта (например, ЭЭК), а также оптические параметры образца, можно рассчитать недиагональные компоненты его тензора диэлектрической проницаемости.



Рисунок 10 – Взаимное расположение образца, вектора намагниченности и плоскости падения света в случае полярного (а), меридионального (б) и экваториального (в) эффектов Керра.

И оптические, и магнитооптические явления можно рассматривать как сумму вкладов от внутризонных и межзонных переходов. Аномалии, связанные с межзонными переходами, наиболее сильно проявляются в магнитооптических спектрах. Это связано с тем, что вклады от переходов в подзонах со спином «вверх» и со спином «вниз» противоположны по знаку. Проводя исследования магнитооптических эффектов, можно получить информацию об электронной структуре вещества, выделить энергетическое положение межзонных переходов (кроме того, определить, в какой спиновой подзоне происходит переход), определить параметры спин-орбитального и обменного взаимодействий.

Таким образом, магнитооптическая спектроскопия — весьма удобный и чувствительный метод для изучения электронной структуры, чувствительный (в отличие от оптической спектроскопии) к направлению спина.

3.2 Измерительная установка

В настоящей работе при магнитооптических исследованиях использовалась геометрия ЭЭК. В отличие от ПЭК и МЭК, в которых при намагничивании образца происходит поворот плоскости поляризации света, ЭЭК заключается в изменении интенсивности и сдвиге фазы р-компоненты ферромагнетика света, отражённого OT при его намагничивании. Соответственно, при измерении ЭЭК не требуется анализатор, применяемый при измерениях поворота плоскости поляризации. Наличие анализатора привело бы к ослаблению чувствительности и дополнительным ошибкам. Кроме того, в случае ПЭК, образец намагничивается перпендикулярно отражающей поверхности. Для тонкоплёночных образцов это направление не является направлением лёгкого намагничивания, что делает невозможным проведение измерений в малых полях.

Поскольку величина ЭЭК пропорциональна намагниченности образца, то изучая зависимость ЭЭК от приложенного магнитного поля, можно получить кривую намагничивания.

Для измерения величины эффекта использовался динамический метод, при котором исследуемый образец находится в переменном магнитном поле. Этот метод позволяет применять дифференциальную схему измерений, благодаря которой достигается точность в изменении относительной интенсивности света ~10⁻⁵. Принципиальная схема установки приведена на рисунке 11.

Свет от галогенной лампы 1 проходит через монохроматор 2 (ДМР-4), на котором можно установить определённую длину волны. Далее с помощью поляризатора 3 (призмы Глана) выделяется р-компонента, свет проходит через линзу 4 и фокусируется на образце 5, помещённом в переменное магнитное поле, создаваемое электромагнитом 6. Отражённый свет направляется зеркалом 7 и линзой 8 в окошко фотоприёмника 9. В зависимости от длины волны приёмником служит фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) Нататаtsu (для больших частот) или фотосопротивление PbS (для малых).

На выходе фотоприёмника формируются две составляющие сигнала: постоянная І_{пост.} и переменная І_{пер.}. Первая пропорциональна интенсивности отражённого света, вторая — изменению интенсивности при перемагничивании.

Переменная составляющая усиливается и преобразуется на селективном усилителе-преобразователе 10 (SR-530 для ФЭУ или УПИ-2 для PbS). Данные с фотоприёмника и селективного усилителя поступают через АЦП 11 на ЭВМ 12.

Опорный сигнал на селективный усилитель подаётся от звукового генератора 13 (GAG-810). Этот же генератор через усилитель 14 (100У-101) питает электромагнит 6.



Рисунок 11 — Принципиальная схема установки. 1 — галогенная лампа; 2 — монохроматор; 3 — поляризатор; 4, 8 — линзы; 5 — образец; 6 — электромагнит; 7 — зеркало; 9 — фотоприёмник (ФЭУ или PbS); 10 — селективный усилитель-преобразователь; 11 — АЦП; 12 — ЭВМ; 13 — звуковой генератор; 14 — усилитель.

Программа ЭВМ производит усреднение и вычисляет величину ЭЭК, которая определяется соотношением:

$$\delta = \frac{I_{nep.}}{I_{nocm.}} 10^{-k},$$

где k — коэффициент усиления усилителя.

Также с ЭВМ через АЦП связаны монохроматор 4, усилитель 14 и термопары (используемые при температурных измерениях), что позволяет программе регистрировать значения длины волны света, напряжённости магнитного поля и температуры.

В ходе работы были проведены измерения спектральных, и полевых зависимостей ЭЭК в диапазоне энергий от 0,5 до 4 эВ, в магнитных полях напряжённостью до 3 кЭ и при комнатной температуре.

3.3 Источники ошибок.

Ошибки при измерениях могут вносить шумы и наводки В электрических цепях, погрешности считывания приборов (т.е., систематические ошибки), а также погрешности оптической настройки (случайные). К погрешностям оптической настройки относятся ошибка установки угла падения света, ошибка сходимости падающего света, немонохроматичность пучка, ошибка установки поляризатора на ркомпоненту.

Для уменьшения электромагнитных наводок в измерительных цепях применялись коаксиальные кабели. Проверка отсутствия наводок в установке проводилась измерением ЭЭК на s-компоненте света, для которой его величина равна нулю.

Ошибка установки угла падения составляла около 0,5⁰, угол падения определялся по шкале, на которую направлялся отражённый пучок. Точность сходимости пучка падающего света 1,5⁰. Относительная немонохроматичность пучка, выходящего из монохроматора, составила $\frac{\Delta E}{E} = 3 \cdot 10^{-3}$. При установке положение р-компоненты определялось по минимуму интенсивности отражённого света при угле падения, близкому к углу Брюстера. Такая операция приводит к ошибке около 15', что не должно сказываться на величине измеряемых эффектов.

Можно считать, что величина суммарной погрешности измерений не превышает 4%. Минимальная величина ЭЭК, регистрируемая установкой, составляет 2·10⁻⁵.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

4.1 Влияние материала матрицы на магнитооптические свойства нанокомпозитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}$ и $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(C)_{100-x}$

В данном параграфе приведены результаты экспериментального исследования магнитооптических свойств наногранулированных пленочных структур с магнитными гранулами из аморфного CoFeB в немагнитной матрице SiO₂ (система 1) и C (система 2), полученных в одинаковых условиях.

На рисунке 12 приведены результаты исследования спектральных зависимостей ЭЭК для системы 1 с различными концентрациями ферромагнитной фазы, а так же для свидетеля - сплава Co₄₀Fe₄₀B₂₀.



Рисунок 12 – Спектры ЭЭК композитов $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}$ с различной концентрацией ферромагнитной фазы, а так же чистого сплава $Co_{40}Fe_{40}B_{20}$.

Спектральные зависимости ЭЭК аморфного нанокомпозита $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}$ существенно отличаются от соответствующего спектра аморфного сплава $Co_{40}Fe_{40}B_{20}$. Особенно сильные изменения отмечаются в области энергий E < 1,5 эВ. В то время как при уменьшении

энергии световых квантов в сплаве Co₄₀Fe₄₀B₂₀ значение ЭЭК уменьшается до нуля (ЭЭК ≈ 0 при E ≈ 0.5 эВ), в нанокомпозитах эффект меняет знак и достигает экстремальных отрицательных значений в диапазоне энергий 1 – 1,4 эВ. По абсолютной величине значения ЭЭК нанокомпозитов в этой области спектра приблизительно в пять раз больше, чем в аморфном сплаве $Co_{40}Fe_{40}B_{20}$. При следует аморфных этом иметь В виду, что В гранулированных нанокомпозитах, проявляющих наибольшие значения ЭЭК, содержание магнитной фазы приблизительно в 2-2,5 раза меньше по сравнению с ферромагнитным сплавом Co₄₀Fe₄₀B₂₀.

Общий вид кривых соответствует зависимостям, полученным в paбote[28] для объемных композитов, напыленных на неподвижную подложку и имеющих идентичный состав.

На рисунке 13 приведены зависимости ЭЭК от величины намагничивающего поля.



Рисунок 13 – Полевые зависимости ЭЭК для системы (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(SiO₂)_{100-x}

Данные зависимости были получены при фиксированном значении энергии световых квантов E = 1,97 эВ. Отчетливо видно, что образцы с низким содержанием ферромагнитной фазы(15-30%) имеют линейную зависимость ЭЭК от величины поля. Такое поведение кривых говорит о характере намагничивания, суперпарамагнитном что характерно ДЛЯ образцов, находящихся до порога протекания. Затем можно наблюдать переходный образец с концентрацией ферромагнитной фазы 35%, вид полевой зависимости для которого приобретает черты, характерные для ферромагнетиков. С дальнейшим ростом концентрации до 40% вклад от ферромагнитной компоненты увеличивается. Из такого поведения полевых зависимостей ЭЭК можно установить следующую динамику изменения микроструктуры исследуемых нанокомпозитов: в структурах с малой концентрацией ферромагнетика металлическая часть нанокомпозита представляет собой отдельные, не взаимодействующие между собой области с поведением, близким к суперпарамагнетику, а с ростом концентрации ферромагнитной фазы уменьшается прослойка диэлектрика, разделяющего эти области, т.о. становится возможным взаимодействие между гранулами и ферромагнитный МО отклик структуры. растет вклад В К росту ферромагнитного вклада может также приводить рост размера самих В ферромагнитных области протекания гранул. ферромагнитная составляющая образца намагничивается как единый большой кластер, но, повидимому, существуют еще и отдельные малые магнитные кластеры, которые не взаимодействуют друг с другом, и дают суперпарамагнитный вклад в магнитооптический отклик наноструктуры. Область перколяции для этой системы лежит в области 35-40,7%, что несколько ниже, чем получено в [28] для подобной системы, напыленной на неподвижную подложку. В целом результаты спектральных и полевых исследований ЭЭК для системы 1 совпадают с результатами полученными ранее.

На рисунке 14 представлены спектры ЭЭК композитов (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(C)_{100-x}



Рисунок 14 – Спектры ЭЭК композитов (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(C)_{100-x} с различной концентрацией ферромагнитной фазы, и сплава Co₄₀Fe₄₀B₂₀.

Спектральные зависимости ЭЭК для системы 2 существенно отличаются от спектров системы 1, однако по виду уже идентичны соответствующей зависимости для спектра аморфного сплава $Co_{40}Fe_{40}B_{20}$. По абсолютной величине значения ЭЭК нанокомпозитов ($Co_{40}Fe_{40}B_{20}$)_x(C)_{100-x} в области спектра с максимальным МО откликом приблизительно в 1,5раза меньше, чем в сплаве $Co_{40}Fe_{40}B_{20}$. Пожалуй, главным отличием этих систем является практически полное отсутствие отрицательного эффекта ЭЭК для системы металл-углерод.

Исследование полевых зависимостей ЭЭК для системы с углеродом приведено на рисунке 15.



Рисунок 15 – Полевые зависимости ЭЭК для системы (Со₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(С)_{100-x}.

Сравнив данную зависимость с аналогичной для системы металлдиэлектрик, можно заметить, что образцы уже при малых концентрациях ферромагнитной фазы начинают проявлять нелинейную зависимость от поля, что говорит о ферромагнитном поведении системы 2 во всем исследованном диапазоне концентраций.

Исследование ФМР для этих же систем показало, что для системы 1 во всем диапазоне концентраций наблюдается только одна магнитная мода, а для системы 2 наблюдался многомодовый спектр[34]. Сравнительный анализ экспериментальных MO спектров И спектров ΦMP для систем $(CoFeB)_x(SiO_2)_{100-x}$ и $(CoFeB)x(C)_{100-x}$ свидетельствует, что при синтезе системы 2 возможны плазмохимические процессы – химические реакции углерода с металлами. В результате происходит образование новых (ранее отсутствующих) соединений (возможно, Co₃C, Co₂C, Fe₃C). Образующиеся

наночастицы проявляют магнитные свойства. Многомодовый состав спектра ФМР для системы 2 может быть объяснен разным составом частиц.

4.2 Влияние гидрирования на магнитооптические свойства нанокомпозитов (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(C)_{100-x}

Известно, что свойства нанокомпозитов зависят не только от состава гранул и матрицы, но также сильно зависят и от условий приготовления, в частности от состава рабочего газа во время напыления пленок. В данном параграфе приведены результаты исследования двух систем $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_x(C)_{100-x}$ 3 и 4, которые различались тем, что при получении системы 4 в рабочую камеру добавлялся водород, а система 3 получена в атмосфере аргона.

На рисунках 16, 17 представлены исследования спектральных зависимостей ЭЭК для систем 3 и 4.



Рисунок 16 – Спектры ЭЭК композитов (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(C)_{100-x} с различной концентрацией ферромагнитной фазы, полученных в атмосфере аргона.



Рисунок 17 – Спектры ЭЭК композитов (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(C)_{100-x} с различной концентрацией ферромагнитной фазы, полученных в атмосфере аргона с добавление водорода.

На графиках видно, что общий вид кривых и величины ЭЭК системы 3 хорошо коррелируют с результатами, получеными при исследовании системы 2.

При добавлении же водорода в рабочую камеру, полученные образцы системы 4 демонстрируют отрицательный ЭЭК в инфракрасной области спектра. Так же можно отметить небольшое увеличение положительного ЭЭК.

Далее рассмотрим результаты исследования полевых зависимостей ЭЭК для данных систем, представленные на рисунках 18, 19.



Рисунок 18 – Полевые зависимости ЭЭК композитов (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(C)_{100-x} с различной концентрацией ферромагнитной фазы, полученных в атмосфере аргона.



Рисунок 19 – Полевые зависимости ЭЭК композитов (Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(C)_{100-x} с различной концентрацией ферромагнитной фазы, полученных в атмосфере аргона с добавление водорода.

Стоит отметить, что полевые зависимости ЭЭК для системы 3 имеют вид, характерный для ферромагнетиков, что хорошо согласуется с исследованием системы 2. И только гидрирование при изготовлении системы 4 приводит к тому, что образец с меньшей концентрацией проявляет суперпарамагнитные свойства.

Такое изменение зависимостей при добавлении водорода в рабочую камеру обусловлено способностью водорода образовывать соединения с элементами композита, что влияет на формирование соответствующих фаз и, в конечном итоге, на его магнитооптические свойства.

4.3 Исследование магнитооптических свойств системы нанокомпозитов
 (Co)_x(C)_{100-x}

В данном параграфе приведены результаты экспериментального исследования магнитооптических свойств наногранулированных пленочных структур, состоящих из ферромагнитных гранул Со в матрице С(система 5). Одна часть образцов была отожжена при температуре 200°С, а другая при 300°С соответственно. Отжиг уменьшает количество дефектов в образцах, не изменяя соотношения образующихся фаз. Анализ образцов после отжига при разных температурах может быть использован для нахождения порога перколяции. На рисунке 20 и 21 приведены результаты исследования спектральных зависимостей ЭЭК для данной системы, а так же спектр ЭЭК для поликристаллического Со, измеренный в работе[35].



Рисунок 20 – Спектры ЭЭК композитов (Co)_x(C)_{100-x} с различной концентрацией ферромагнитной фазы, отожженных при T=200⁰C и поликристаллического Co.



Рисунок 21 – Спектры ЭЭК композитов (Co)_x(C)_{100-x} с различной концентрацией ферромагнитной фазы, отожженных при T=300⁰C и поликристаллического Co.

Из приведенных кривых можно сделать вывод, что их вид сильно зависит от концентрации.

Так же стоит отметить, что ЭЭК не был обнаружен при концентрации ферромагнитной фазы $x \le 53,5\%$ для образцов, отожженных при 300°С и $x \le 54,9\%$ для образцов, отожженных при 200°С. Следовательно, величина ЭЭК при этих концентрациях оказалась ниже области чувствительности установки, т.е. меньше $2*10^{-5}$.

Спектральные зависимости ЭЭК (300°С) для образцов с концентрациями ферромагнитной фазы 54,5%, и 55,4% соответствуют виду кривых для аморфных сплавов на основе Co[36]. При росте концентрации х(67,2% для образцов, отожженных при температуре 200°С, и 64,2%, 66,6% и 68,7% для образцов, отожженных при температуре 300°С) происходит трансформация вида спектров ЭЭК и они приобретают черты, характерные для спектральных зависимостей ЭЭК кристаллического Co.

Рассмотрим результаты исследования полевых зависимостей ЭЭК для данной системы (Рис. 22, 23).



Рисунок 22 – Полевые зависимости ЭЭК композитов (Co)_x(C)_{100-x} с различной концентрацией ферромагнитной фазы, отожженных при T=300⁰C.



Рисунок 23 – Нормированные полевые зависимости ЭЭК композитов (Co)_x(C)_{100-x} с различной концентрацией ферромагнитной фазы, отожженных при T=300^oC.

Здесь приведены зависимости только для образцов, отожженных при температуре $300^{\circ}C$. так как результаты исследований для образцов, $200^{\circ}C$ температуре оказались Из отожженных при идентичными. кривых следует, что все образцы системы проявляют приведенных ферромагнитные свойства. Интересно, что полевые зависимости для образцов с минимальными значениями ферромагнитной фазы, для которой уже наблюдался ЭЭК, оказались наиболее магнитомягкими. Это можно объяснить тем, что при малых концентрациях ферромагнитной фазы, структура Со-С проявляет свойства аморфных сплавов, для которых характерно более магнитомягкое поведение в намагничивающем поле, чем для кристаллического Со.

Из представленных результатов можно сделать вывод, что отжиг при более высокой температуре незначительно влияет на величину ЭЭК, но значительно влияет на вид кривых. Последнее связано с тем, что при отжиге

с большей температурой пропадает больше дефектов структуры и образцы с ростом концентрации быстрее начинают проявлять кристаллические свойства, чем при отжиге с меньшей температурой.

Стоит отметить, что для систем Co-C как и для систем CoFeB-C мы не наблюдали полевых зависимостей ЭЭК с суперпарамагнитным поведением.

4.4 Обсуждение полученных результатов

Как было предсказано в главе 2, структурные особенности исследуемых образцов непосредственно влияют на магнитооптические свойства.

Проведем сравнение результатов исследования магнитооптических свойств систем Co-C и CoFeB-C. При этом важно отметить ряд интересных фактов. В системе CoFeB-C образец с концентрацией ферромагнитной фазы 17,3% обнаруживает магнитооптический отклик и проявляет ферромагнитные свойства. При этом в системе Co-C измерить ЭЭК удалось только при концентрации ферромагнитной фазы более 54,5%. Чтобы понять в чем причина таких различий в магнитных свойствах данных систем, проанализируем особенности их формирования.

Рассмотрим модель формирования пленки Со-С, следуя работе [23]. Предположим, что в начальный момент времени критический зародыш пленки имеет гомогенную структуру и состоит из атомов всех сортов, поступающих на подложку (Рис. 24). При ионно-лучевом распылении мишени с энергией ионов 2,5 кэВ средняя энергия осаждаемых атомов составляет величину порядка 10 Эв, что соответствует эффективной температуре 11600 К. Следовательно, температура зародыша критического размера значительно выше температуры подложки. При высоких температурах сплава увеличивается коэффициент растворения углерода в материале. Кроме того, большая концентрация углерода способствует

формированию аморфной структуры зародыша, что еще больше повышает возможность растворения С.



Рисунок 24 - Формирование гомогенных зародышей при осаждении пленки Со-С из паровой фазы методом ионно-лучевого распыления.

Предполагается, что скорость закалки сплава при осаждении его из паровой фазы составляет 10⁸ К/с. При этом должен формироваться градиент температуры в зародыше. Очевидно, что равновесная концентрация растворенного углерода при понижении температуры сплава существенно уменьшается, что приводит к формированию диффузионного потока атомов С из областей с пониженной температурой в области с более высоким значением Т. Наиболее вероятным местом формирования углеродной фазы является тройная граница зародыш – подложка - свободное пространство

В процессе срастания двух зародышей формируется вертикальная область, состоящая из фазы, обогащенной углеродом. Стоит отметить, что данная область, опоясывающая гранулу, устойчива, если имеет толщину больше некоторого минимального значения. Такой механизм формирования углеродной прослойки определяет однородность последней по толщине.

Диффузионный процесс перераспределения атомов углерода под действием градиента температуры приводит к накоплению атомов С в приповерхностном слое растущей пленки. В некоторый момент эта концентрация переходит критические значения и формируется фаза на основе С. Возможно, имеет место в некоторых составах случай, когда отток части атомов С для формирования вертикально расположенной фазы достаточен, чтобы не создавать в фронтальной части растущей пленки критических концентраций углерода. Тогда сформируется столбчатая структура композита (Рис. 25), которая повлечет за собой высокую перпендикулярную магнитную анизотропию.

Данные рассуждения позволяют объяснить формирование гетерогенной структуры с размером неоднородности 3-4 нм, наличие фазы на основе углерода и равномерную толщину последней.

Однако структурные исследования выявили наличие гранул металла размером порядка 1 нм, на которые разбились области, ограниченные углеродосодержащей фазой. Надо отметить, что описанный процесс диффузии углерода подразумевает существенную неравновесность состава металл-углеродного сплава В грануле. Температура пленки после прохождения фронта роста существенно не отличается от температуры подложки. Следовательно, диффузионные процессы перераспределения углерода на большие расстояния подавлены. Вместо этого происходит твердофазный релаксационный процесс формирования кристаллитов переходных металлов (Fe, Co,) с сегрегацией углерода по границам раздела. Возможно, в тонких межзеренных областях происходит формирование метастабильных при комнатной температуре структур металл-углерод, таких как Co₃C, Co₂C.

Т=10Эв=11600К



Рисунок 25 - Перераспределение углерода в пленке Со-С для формирования гетерогенной сверхструктуры металл-углерод на основе метастабильных наноразмерных аморфных гранул Со-С.

Далее рассмотрим модель формирования пленки CoFeB-C, представленную в работе [23].

Теперь в сплаве присутствует элемент с одной стороны образующий с углеродом соединение, а с другой имеющий возможности диффундировать на большие расстояния в процессе формирования пленки. Диффузионные константы бора не очень отличаются от параметров углерода. По этой причине в межгранульных прослойках возможно значительное присутствие В и в прослойках между кристаллитами металла соединений B₄C. В зависимости от соотношения концентраций углерода и бора количество соединения B₄C может варьироваться в широких пределах (Рис. 26, 27).

т=10Эв=11600К



Рисунок 26 - Перераспределение углерода в пленке Fe-B-C для формирования гетерогенной сверхструктуры металл-углерод на основе метастабильных наноразмерных аморфных гранул Fe-C при большом содержании углерода.



Рисунок 27 - Перераспределение углерода в пленке Fe-B-C для формирования гетерогенной сверхструктуры металл-углерод на основе

метастабильных наноразмерных аморфных гранул Fe-C при малом содержании углерода.

В результате проведенных рассуждений авторам удалось получить непротиворечивую модель формирования гетерогенных пленок металлуглерод, с помощью которой можно объяснить структурные и фазовые особенности систем металл-углерод. Эта же модель позволяет объяснить и наблюдаемые в данной работе особенности магнитооптических свойств.

В соответствии с описанной моделью, все структуры с углеродной матрицей, исследованные в работе, являются трехфазными. В структуре Co-C допускается образование третьей фазы в виде таких соединений углерода с кобальтом как Co₂C и Co₃C. Таким образом та часть Co, которая взаимодействует с C, образуя третью фазу, не участвует в образовании магнитного порядка, поэтому структура начинает проявлять ферромагнитные свойства лишь при больших концентрациях ферромагнитной фазы, когда количество свободных от взаимодействия с углеродом ферромагнитных гранул становится достаточным для появления обменного взаимодействия между ними.

В структуре CoFeB-C допускается взаимодействие ионов бора с углеродом, в результате чего образуются соединения В₄С. Соединение В₄С является стабильным при комнатной температуре и энтальпия его образования (-13,5) существенно меньше, чем для метастабильных при комнатной температуре Co₃C (2,86), Co₂C(3) и Fe₃C(6). Таким образом, часть углерода, который мог бы образовать соединения с Со и Fe, будет вместо взаимодействовать с B. При этом количество свободных ЭТОГО ферромагнитных гранул при той же концентрации ферромагнитной фазы по сравнению со структурой Со-С будет выше. Следовательно структура СоFeB-С начнет проявлять ферромагнитные свойства при существенно меньших концентрациях ферромагнитной фазы.

Вышесказанное подтверждается так же и результатами исследований структур металл-углерод методами ПЭМ[23], представленными в

литературном обзоре на рисунках 5 и 6. Видно, что вид структур CoFeB-C и Co-C при одинаковых концентрациях ферромагнитной фазы различается.

Площади, занимаемые темными областями, которые соответствуют отражению от ферромагнитной фазы, значительно больше для структур CoFeB-C, что согласуется с описанной выше моделью и проведенными магнитооптическими исследованиями.

Таким образом с помощью проведенных магнитооптических исследований И модели формирования структур металл-углерод, представленной в работе[23], мы смогли объяснить влияние состава ферромагнитной фазы на свойства композитов CoFeB-C и Co-C, а так же выявить особенности магнитооптических свойств для систем металл-углерод в целом.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- Проведены исследования магнитооптических свойств нанокомпозитных структур: [(Co₄₀Fe₄₀B_{20)x}(SiO_{2)100-x}], [(Co₄₀Fe₄₀B_{20)x}(C)_{100-x}] и [(Co)_x(C)_{100-x}] в широкой области изменения концентрации магнитной фазы.
- Обнаружено, что вид магнитооптических спектров
 [(Co₄₀Fe₄₀B₂₀)_x(C)_{100-x}] слабо зависит от концентрации х, а
 ферромагнитный порядок появляется при х≥17,4%.
- Установлено, что в отличии от композитов металл-диэлектрик, в композитах металл-углерод значения порога перколляции, определенные по появлению ферромагнитного порядка в композите не коррелируют со значениями порога перколляции, определенными из транспортных измерений.
- Обнаружено, что добавление Н в процессе напыления приводит к сдвигу порога перколяции в область больших х, и к росту величины ЭЭК.
- Установлено, что эволюция спектров ЭЭК для системы [(Co)_x (C)_{100-x}] с изменением концентрации металлических гранул свидетельствует о переходе от аморфных гранул CoC к кристаллическим гранулам Co в матрице углерода.
- Разница в поведении магнитооптических свойств системы [(Co)_x(C)_{100-x}] и [(Co₄₀Fe₄₀B_{20)x} (C)_{100-x}] объясняется на основе модели формирования композита с учетом возможности химических реакций углерода с металлами и бором.

- Tondra M., Wang D., Daughton J. Magnetoresistive characteristics of Schottky-tunnel hot electron spin transistor //J. Vacuum Sci. Technol.1999.N5
- Н.П.Васильева, А.Б.Грановский, С.И.Касаткин, А.М.Муравьев // . Запоминающие элементы на основе МР тонкопленочных многослойных структур// Зарубежная электронная техника. 1995.№1. с. 32-60.
- V.G Kravets, A.K. Petford-Long, A.F. Kravets Journ.App.Phys., 2000, 87 №4, 1762-1768
- E. Gan'shina, A. Granovsky, V. Gushin, M. Kuzmichev, P. Podrugin, A.Kravetz, E. Shipil, Optical and magneto-optical spectra of magnetic granular alloys // Physika A, 1997, 241, 45-51.
- Ганьшина Е.А., Грановский А.Б., Диени Б., Кумаритова Р.Ю., Юрасов А.Н., Особенности магнитооптических спектров гибридных мультислоев Co/SiO2 // ФТТ, 2000, 42, вып.10, 1860.
- H. Akinaga, M. Mizuguchi, T. Manado, E. Gan'shina, A. Granovsky, I. Rodin, A. Vinogradov and A. Yurasov, Enhanced magnetooptical response of magnetic nanoclusters embedded in semiconductor // Journ.Magn.Magn.Mat., 2002, v.242-245, 470.
- И.В. Быков, Е.А. Ганьшина, А.Б. Грановский, Гущин В.С., Магниторефрактивный эффект в гранулированных пленках с туннельным магнитосопротивлением // ФТТ, 2000, 42, вып.3, 48.
- А.Б. Грановский, И.В. Быков, Е.А. Ганьшина, В. Гущин, А. Козлов, А. Юрасов, Ю. Калинин, М. Инуе, Магниторефрактивный эффект в магнитных нанокомпозитах // ЖЭТФ, 2003, 123, №6, 1256
- E. Gan'shina, R. Kumaritova, A. Bogorodisky, M. Kuzmichov, S. Ohnuma, Magneto-optical spectra of insulating granular system Co-Al-O // The Journal of the Magnetics Society of Japan, 1999, 23, 379.

- T.V. Murzina, E.A. Gan'shina, V.S. Guschin, T.V. Misuryaev, O.A. Aktsipetrov, Non-linear magnetooptical Kerr effect and second harmonic generation interferometry in Co-Cu granular films // Appl. Phys. Lett. 1998, 73, 3769.
- Золотухин И.В. Новые направления физического материаловедения: Учебное пособие / Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. – Воронеж: Издательство Воронежского государственного университета, 2000. – 360 с.
- 12. Данилин Б.С. Магнетронные и распылительные системы / Б.С. Данилин, В.К. Сырчин. М.: Радио и связь, 1986. 176 с.
- Kolobov V. The Formation of Copper Nanoclusters in SiO₂ Studied by X-Ray Absorption Spectroscopy / V. Kolobov, H. Oyanagai, S. A. Gurevich et al // J. Surface Analysis. – 1997. – V.3. – P.486 – 490.
- 14. Закгейм Д.А. Температурная зависимость проводимости композитных пленок Сu: SiO₂ эксперимент и численное моделирование / Д.А. Закгейм, И.В. Рожанский, И.П. Смирнова, С.А. Гуревич // ЖЭТФ. 2000. Т.118. В.3(9). С. 637 646.
- 15. Gittleman J.L. Magnetic roperties of Granular Nikel Films / J.L. Gittleman,
 Y. Goldstain, S. Bozowski // Physical Review B. 1972. V.B5. P. 3609
 3621.
- 16. Abeles B. Structural and electrical properties of granular metal films / B. Abeles, P. Sheng M.D.Coutts and Y. Arie // Advances in Physics. 1975. V.24. P. 407 461.
- 17. Gerber A. Magnetoresistance of granular ferromagnets / A. Gerber, A. Milner, B. Groisman et al. // Physical Review B. 1997. V.55, N.10. P.6446 6452.
- 18. Ситников А.В. Электрические и магнитные свойства наногетерогенных систем металл – диэлектрик: дис. д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / Ситников Александр Викторович. – Воронеж, 2010. – 318с.

- Иевлев В.М. Тонкие пленки неорганических материалов: механизм роста и структура: учеб. Пособие / В.М. Иевлев. Изд. ВГУ, 2008. 496 с.
- 20. Меркулов Г.В. Диффузионно-контролируемые механизмы формирования нанокристаллических гетероструктур в двухкомпонентных пленках с ограниченной взаимной растворимостью: дис. к.ф.-м.н.: ВГТУ: Воронеж, 2003.
- Ohnuma M. Microstructure of Co-Al-O granular thin films / M. Ohnuma,
 K. Hono, E. Abe et al // J. Appl.Phys. 1997. V.82, N.11. P.5646 5652.
- Yakushiji K. Composition dependence of particle size distribution and giant magnetoresistance in Co-Al-O granular films / K. Yakushiji, S. Mitani, K. Takanashi et al // JMMM. – 2000. – V.212. – P.75 – 81.
- 23. Алешников Александр Александрович. Структура и электрические свойства композитов металл-углерод: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 01.04.07 / Алешников Александр Александрович; [Место защиты: Воронежский государственный технический университет].- Воронеж, 2015.- 150 с.
- 24. R.W. Tokarski, J. P. Marton. Potential optical uses of aggregated metal films // J. Vac. Sci. And Technol, 12 (1975) 643
- P. Strimer, X. Gerbaux, A. Hadni, T. Souel. Black coatings for infrared and visible, with high electrical resistivity // Infrared. Phys, 21 Issue 1 (1981) pp. 37-39
- 26. Yu.E.Kalinin, A.V.Sitnikov, O.V.Stognei, I.V.Zolotukhin., P.V. Neretin Electrical properties and giant magnetoresistance of the CoFeB–SiO₂ amorphous granular composites // Materials Science and Engineering: A, Volumes 304-306 (2001) pp. 941-945
- 27. Г. С. Кринчик, Физика магнитных явлений, М. 1985

- 28. Ганьшина Е. А., Вашук М. В., Виноградов А. Н., Грановский А. Б., Гущин В. С., Щербак П. Н., Калинин Ю. Е., Ситников А. В., Ким Ч. О., Чим Ч. Г. Эволюция оптических и магнитооптических свойств в нанокомпозитах аморфный металл-диэлектрик //Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2004. – Т. 125. – №. 5. – С. 1172-1183.
- 29. Буравцова Виктория Евгеньевна. Исследование гранулированных и многослойных наногетероструктур на основе аморфных ферромагнитных сплавов и полупроводников методами магнитооптической спектроскопии : диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 01.04.11 / Буравцова Виктория Евгеньевна; [Место защиты: Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова].- Москва, 2011.- 165 с.
- 30. E. Ganshina, A. Granovsky, V. Gushin, M. Kuzmichov, P. Podrugin, A. Kravetz, E. Shipil. Optical and magneto-optical spectra of magnetic granular alloys // Phisica A Volume 241, Issues 1-2 (1997) pp. 45-51
- 31. B.Diany, V.S.Serious, S.Metin, SSP.Parkin, BA.Gurney, P.Baumgart, DR.Wilhoit. "Magnetotransport properties of magnetically soft spin-valve structures" //Journ.Appl.Phys.69, (1991) 4774-9.Magnetotransport properties of soft spin-valve structures//J.Appl.Phys. 1991. V69. .№8. pp 4773-4779
- Kalinin Yu.E. Electrical properties and giant magnetoresistance of CoFeB-SiO2 amorphous granular composites / Yu.E. Kalinin, A.V. Sitnikov, O.V. Stognei, I.V. Zolotukhin, P.V. Neretin // Mat. Scien. and Engin. – 2001. – A304 – 306. – P.941 – 945.
- 33. Золотухин И.В. Электрическое сопротивление аморфных нанокомпозитов CoTaNb+SiO₂ / И.В. Золотухин, П.В. Неретин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней, А.В. Ситников // Альтернативная энергетика и экология. – 2002. – № 2. –С.7 – 14.

- 34. Вызулин С.А., Ганьшина Е.А., Гаршин В.В., Перова Н.Н., Сырьев Н.Е. Магнитооптические и магниторезонансные свойства наногранулированных пленок (CoFeB)_x(SiO₂)_{100-x} И (CoFeB)_xC_{100-x}. // Тезисы конференции MISM 2017.
- 35. Никитин Л.В., Миронова Л.С., Летвинцев В.В., Каткевич В.Н. Исследование рентгеноаморфных пленок кобальта магнитооптическим методом. ФММ 1991, 2, 92-99.
- 36. Gan'shina E.A., Perov N.S., Kochneva M.Yu., Sheverdyaeva P.M., Kim C.G.,Kim C.O., Magnetostatic and magneto-optical properties of Co-based amorphous ribbons, J. Magn. Magn. Mat. 2002, 239, 1-3, 484-486.

БЛАГОДАРНОСТИ

Прежде всего, автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю Елене Александровне Ганьшиной за умелое руководство, а так же за важные советы и помощь в решении различных проблем, возникавших при выполнении данной работы.

Автор благодарен всем сотрудникам кафедры магнетизма, особенно куратору группы Ольге Анатольевне Котельниковой и преподавателям практикума Ирине Юрьевне Ковалевой и Татьяне Борисовне Шапаевой за доброжелательность, педагогический профессионализм и терпение.