

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACS numbers: 75.20.-g, 75.30.Cr, 75.30.Gw, 75.50.Ss, 75.50.Tt, 75.70.Cn, 75.75.Cd

Магнитные и релаксационные явления в плёночных гетероструктурах Si–TiN–Fe с углеродными нанотрубками

Э. М. Руденко, Э. Е. Зубов **, М. А. Белоголовский*, И. В. Короташ, А. П. Шаповалов, Д. Ю. Полоцкий, С. И. Бондаренко **, Ю. А. Савина **

Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, бульв. Акад. Вернадского, 36, 03680, ГСП, Киев, Украина

**Донецкий национальный университет, ул. 600-летия, 21, 21021 Винница, Украина*

***Физико-технический институт низких температур им. Б. И. Веркина НАН Украины, просп. Науки, 47, 61103 Харьков, Украина*

Представлены результаты измерений температурных и полевых зависимостей магнитного момента гетероструктур Si–TiN–Fe и Si–TiN–Fe/C с нанокластерами железа в магнитных полях, направленных вдоль и перпендикулярно плоскости подложки. В интервале температур от 5 до 300 К наблюдался суперпарамагнитный характер поведения восприимчивости данной системы с достаточно сильной анизотропией. При температуре порядка 150 К обнаружено качественное изменение магнитных свойств исследованных структур, связанное со скачкообразным изменением ве-

Corresponding author: Eduard Evgenievich Zubov
E-mail: eezubov@ukr.net

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03680 Kyiv, Ukraine

**Donetsk National University, 21, 600-Richchya Str., 21021 Vinnytsia, Ukraine*

***B. I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, National Academy of Sciences of Ukraine, 47 Nauky Ave., 61103 Kharkiv, Ukraine*

E. M. Rudenko, E. E. Zubov, M. A. Belogolovskii, I. V. Korotash, A. P. Shapovalov, D. Yu. Polotskiy, S. I. Bondarenko, and Yu. A. Savina,
Magnetic and Relaxation Phenomena in Film Si–TiN–Fe Heterostructures with Carbon Nanotubes, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 37, No. 10: 1369–1376 (2015) (in Russian).

личины парамагнитной температуры. Установлено, что вклад углерода в магнитные и релаксационные характеристики изученных гетероструктур является определяющим.

Ключевые слова: гетероструктуры, нанокластеры железа, углеродные нанотрубки, магнитные свойства, релаксация.

Представлено результати мірянть температурних і польових залежностей магнетного моменту гетероструктур Si–TiN–Fe і Si–TiN–Fe/C з нанокластерами заліза в магнетних полях, напрямлених уздовж і перпендикулярно площині підложжя. В інтервалі температур від 5 до 300 К спостерігався суперпарамагнетний характер поведінки сприйнятливості даної системи з достатньо сильною анізотропією. За температури близько 150 К виявлено якісну зміну магнетних властивостей досліджених структур, пов'язану зі стрибкоподібною зміною величини парамагнетної температури. Встановлено, що внесок вуглецю в магнетні та релаксаційні характеристики вивчених гетероструктур є визначальним.

Ключові слова: гетероструктури, нанокластери заліза, вуглецеві нанотрубки, магнетні властивості, релаксація.

Results of the measurements of the temperature and field dependences of the magnetic moment of the Si–TiN–Fe and Si–TiN–Fe/C heterostructures with iron nanoclusters in magnetic fields directed parallel and perpendicularly to the substrate plane are presented. In the temperature range from 5 to 300 K, a superparamagnetic behaviour of the susceptibility of a system with a sufficiently strong anisotropy is observed. At temperatures about 150 K, a qualitative change in magnetic properties of the structures is revealed and associated with the abrupt change in the paramagnetic temperature value. As found, the carbon contribution into the magnetic and relaxation characteristics of the studied heterostructures is crucial.

Key words: heterostructures, iron nanoclusters, carbon nanotubes, magnetic properties, relaxation.

(Получено 24 сентября 2015 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время углеродные нанотрубки и нановолокна находят все более широкое технологическое применение, в частности, при создании новых компонент микроэлектронных устройств, поскольку обладают рядом уникальных физических свойств (способность к холодной эмиссии электронов, как металлическое, так и полупроводниковое поведение в зависимости от вектора хиральности, химическая и термическая стабильность, высокая прочность и др.) [1]. В частности, использование углеродных нанотрубок позволяет решить важную с технической точки зрения задачу по преодолению суперпарамагнитного предела. Для этого требуется синтез магнит-

ных наночастиц с большой анизотропией. В данной работе представлены результаты исследования магнитных и релаксационных явлений в наноструктурированных TiN–Fe-слоях, часть которых включала в себя углеродные нанотрубки. Обнаружено, что такие магнитные плёнки демонстрируют суперпарамагнитное поведение, а наночастицы железа сильно взаимодействуют друг с другом и обладают достаточно большой анизотропией магнитных свойств.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Принципы формирования наноструктурированных слоёв TiN–Fe в результате совместной работы нескольких источников плазмы были детально описаны в нашей работе [2]. В ней было установлено, что оптимизированный геликонно-дуговой реактор обеспечивает управляемое низкотемпературное формирование плотных упорядоченных наноструктур TiN–Fe. Структурный анализ полученных образцов, в которых типичные толщины кремниевой подложки и нитрида титана составляли 0,5 мм и 0,5 мкм соответственно, продемонстрировал наличие монотонной зависимости между характерными размерами нанокластеров железа (от 5 до 100 нанометров) и энергией потока ионов (от 10–20 до 90–100 эВ). Ниже представлены результаты измерений температурной зависимости магнитного момента m плёночных гетероструктур Si–TiN–Fe и Si–TiN–Fe с углеродными нанотрубками в интервале температур от 5 до 300 К.

Проанализированы экспериментальные данные для двух ориентаций магнитного поля H , направленного вдоль и перпендикулярно плоскости образцов, и двух значений $H = 100$ Э и $H = 1$ кЭ, в режиме ZFC (охлаждение в нулевом поле до $T = 5$ К) и FC (охлаждение в поле). Последние эксперименты выполнялись сразу же после ZFC измерений, и их результат не зависел от того, возрастала температура или убывала.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены типичные температурные зависимости равновесного магнитного момента m_{FC} (кривые 1 и 3) структуры Si–TiN–Fe, охлаждённой в магнитном поле до температуры $T = 5$ К, и неравновесного магнитного момента m_{ZFC} при её охлаждении в нулевом поле (кривые 2 и 4). Величина магнитного поля h , параллельного (кривые 1 и 2) и перпендикулярного (кривые 3 и 4) плоскости исследованного образца составляла 100 Э. Данные рис. 1 указывают на достаточно сильную магнитную анизотропию, а также отчётливо демонстрируют релаксационные явления, связанные с блокировкой магнитного момента наночастицы при температуре

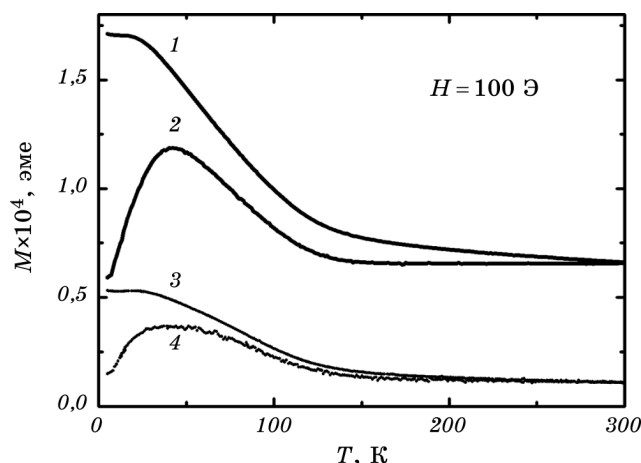


Рис. 1. Температурные зависимости магнитного момента гетероструктуры Si–TiN–Fe, охлажденной в магнитном поле (кривые 1 и 3, FC-процесс) и в нулевом магнитном поле (кривые 2 и 4, ZFC-процесс). Магнитное поле $H = 100$ Э было направлено параллельно (кривые 1 и 2) и перпендикулярно (кривые 3 и 4) плоскости кремниевой подложки.

Fig. 1. Temperature dependences of the magnetic moment of the Si–TiN–Fe heterostructure cooled in a magnetic field (curves 1 and 3, FC process) and in a zero magnetic field (curves 2 and 4, ZFC process). Magnetic field $H = 100$ Oe was directed parallel (curves 1 and 2) and perpendicularly (curves 3 and 4) to the plane of a silicon substrate.

$T = T_B = 42,2$ К. При этом анизотропия слабо влияет на температуру блокировки.

Заметим, что вклад TiN и Si в магнитный момент исследуемой гетероструктуры пренебрежимо мал. Действительно, кремниевая подложка вносит диамагнитный и пренебрежимо малый $\chi_{\text{Si}} \sim -10^{-11}$ эме/г вклад в суммарную намагниченность. Магнитная восприимчивость соединения TiN согласно данным [3] составляет $\chi_{\text{TiN}} = 38 \cdot 10^{-6}$ эме/моль, а молярная масса 61,87 г/моль и, следовательно, $\chi_{\text{TiN}} = 6,14 \cdot 10^{-7}$ эме/г. Таким образом, исходя из соотношения объемов TiN и Fe в исследованных структурах (см. подробнее [2]), близости величин их молярных масс и данных рис. 1, можно сделать вывод о том, что основной вклад в магнитный момент обсуждаемых образцов вносит подсистема железа.

На рисунке 2 представлены температурные зависимости обратных dc-восприимчивостей $\chi_i(T)$ (точки), полученных из данных рис. 1 для двух направлений магнитного поля, $i = 1, 2$, и соответствующих измерениям на постоянном токе (dc). Прямые линии показывают результат подгонки под стандартный закон Кюри–Вейсса:

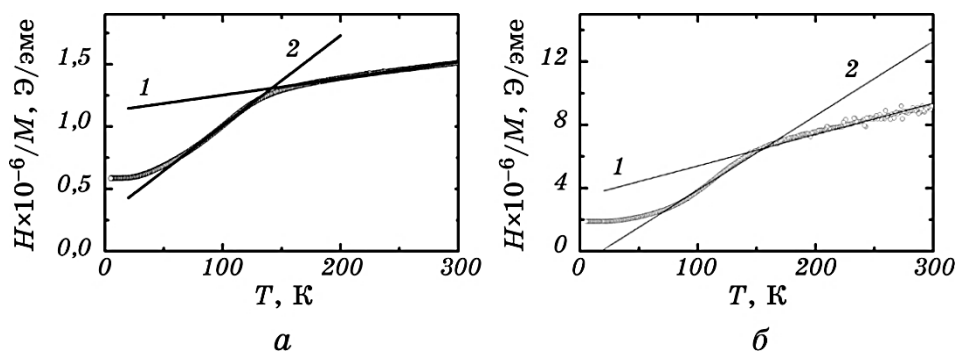


Рис. 2. Температурные зависимости обратных dc-восприимчивостей (точки) гетероструктуры Si-TiN-Fe в магнитном поле $H = 100$ Э, направленном вдоль (а) и перпендикулярно (б) плоскости подложки. Прямые линии 1 и 2 получены путём подгонки под закон Кюри-Вейсса (1) для восприимчивости ансамбля суперпарамагнитных наночастиц железа в высоко- и низкотемпературной областях соответственно.

Fig. 2. Temperature dependences of inverse dc-susceptibilities (dots) of the Si-TiN-Fe heterostructure in a magnetic field $H = 100$ Oe directed parallel (a) and perpendicular (b) to the substrate surface. Straight lines 1 and 2 were obtained by fitting to a Curie-Weiss law (1) for the susceptibility of an ensemble of superparamagnetic iron nanoparticles in the high- and low-temperature regions, respectively.

$$\chi_i(T) = \frac{C_i}{T - \theta_i}, \quad (1)$$

где $C_i = M_S M_{cl.i} / (3k_B)$ — константа Кюри, M_S — магнитный момент насыщения, $M_{cl.i}$ — магнитный момент железного кластера, k_B — постоянная Больцмана, θ_i — парамагнитная температура Кюри.

На рисунке 2 хорошо виден излом на кривой обратной восприимчивости при температуре $T \cong 150$ К, что может быть связано со структурными изменениями образца. При этом следует отметить, что в данной системе имеют место и стрикционные явления, поскольку с увеличением магнитного поля существенно меняется парамагнитная температура и константа Кюри, особенно в геометрии, когда поле перпендикулярно плоскости подложки.

Достаточно большие величины парамагнитных температур могут указывать на сильные обменные антиферромагнитные или магнитодипольные взаимодействия. Очевидно, что обменные взаимодействия в силу своего короткодействующего характера оказывают существенное влияние на магнетизм только на границах раздела магнитных кластеров. Поэтому основной вклад в парамагнитную температуру вносит магнитное диполь-дипольное взаимодействие суперпарамагнитных частиц. В работе [4] указано, что магнитные

частицы сферической формы, образующие простые решётки, упорядочиваются антиферромагнитно. Однако парное взаимодействие может быть как антиферромагнитным, так и ферромагнитным в зависимости от угла θ между направлением моментов и линией, соединяющей магнитные частицы. В частности, энергия w взаимодействия пары параллельных магнитных моментов $M_{cl.}$ на расстоянии r друг от друга определяется формулой [3]:

$$w = \frac{M_{cl.}^2}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \theta). \quad (2)$$

Из (2) следует, что при $\theta < 55^\circ$ взаимодействие ферромагнитно, а при $\theta > 55^\circ$ антиферромагнитно. Подставляя в (2) найденное нами значение магнитного момента $M_{cl.} = 1,2 \cdot 10^{-16}$ эме при $r = 2R_{cl.} = 5$ нм и $\theta = 60^\circ$, получаем $w/k_B = 196$ К. Таким образом, дипольное взаимодействие может вносить существенный вклад в парамагнитную температуру Кюри. С другой стороны, в случае только парного взаимодействия кластеров дальний антиферромагнитный порядок в такой системе не реализуется.

Используя экспериментальные данные для коэрцитивной силы $H_{cl.}$ из наших гистерезисных измерений и температуры блокировки T_B , проанализируем анизотропные свойства магнитных частиц, определяющие их релаксационные свойства. В частности, поле коэрцитивности выражается через температуру блокировки в виде [5]:

$$H_{coer}(T) = H_{coer}(0) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_B}} \right) k, \quad (3)$$

где $H_{coer}(0) = 2K/m_S$ — коэрцитивная сила при нулевой температуре, коэффициент $k = 0,5$ учитывает хаотическое распределение магнитных моментов для неравновесной намагниченности. Подставляя в формулу (3) $H_{coer}(T) = H_{cl.}$ при $T = 5$ К, для $T_B = 42,2$ К получаем величину константы анизотропии $K = 1,1 \cdot 10^6$ эрг/см³, которая существенно больше константы анизотропии $K_{Fe} = 4,6 \cdot 10^5$ эрг/см³ для монокристаллического железа [6], что, как известно из литературы, типично для нанокристаллического состояния. В этом случае с уменьшением размера магнитного кластера отношение поверхности к объёму возрастает, что, в свою очередь, приводит к росту анизотропии наночастицы. В работе [5] указано, что для плёнок с кластерами железа размером 3 нм в матрице из серебра величина константы анизотропии равна $2,4 \cdot 10^6$ эрг/см³, а самая высокая величина анизотропии $1,4 \cdot 10^8$ эрг/см³ наблюдалась в SmCo₃ наночастицах. Следует отметить, что объёмную энергию E_{an} анизотропии наночастицы можно оценить из известного соотношения Нееля: $KV_{cl.} \cong \cong 25k_B T_B$, а также из соотношения (3), зная магнитный момент наночастицы. В нашем случае для поля $H = 100$ Э, параллельного

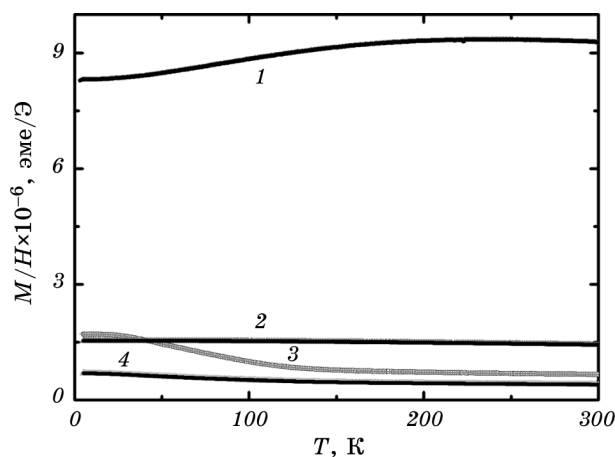


Рис. 3. Температурные зависимости равновесных восприимчивостей для гетероструктур Si–TiN–Fe–C (кривые 1 и 2) и Si–TiN–Fe (кривые 3 и 4) в магнитных полях в плоскости плёнки ($H = 100$ и 1000 Э соответственно); линии получены путём сплайн-интерполяции.

Fig. 3. Temperature dependences of equilibrium susceptibilities of the Si–TiN–Fe–C (curves 1 and 2) and Si–TiN–Fe (curves 3 and 4) heterostructures in magnetic fields directed parallel to the film plane ($H = 100$ and 1000 Oe, respectively); the lines were obtained by spline interpolation.

плоскости плёнки, отношение $E_{\text{ан}}$ к $25k_{\text{B}}T_{\text{В}}$ оказывается равным примерно 1,9, что указывает на приближённый характер расчёта объёма наночастицы.

Используя полученные результаты, можно оценить вклад углеродных нанотрубок в суммарную восприимчивость образцов. Для этого из полной восприимчивости плёнки железа с нанотрубками необходимо вычесть магнитный вклад структуры Si–TiN–Fe. На рисунке 3 представлены температурные зависимости равновесных восприимчивостей для систем Si–TiN–Fe–C (кривые 1 и 2) и Si–TiN–Fe (кривые 3 и 4) в магнитном поле в плоскости подложки ($H = 0, 1$ и 1 кЭ соответственно). Из рисунка видно, что температурное поведение восприимчивости Si–TiN–Fe–C имеет характерный паулиевский вид. С ростом величины магнитного поля восприимчивости образцов существенно уменьшаются. При этом вклад углерода в магнитные и релаксационные характеристики изученных гетероструктур является определяющим.

3. ВЫВОДЫ

В работе установлен суперпарамагнитный характер поведения магнитного момента наноструктурированных гетероструктур Si–TiN–

Fe и Si–TiN–Fe/C. По данным температурных и полевых зависимостей магнитного момента плёнки с учётом температуры блокировки момента наночастицы определены её средний размер и величина анизотропии. Полученные результаты подтверждают возможность существенного увеличения коэффициента анизотропии железа в наноструктурированном состоянии для реализации конечной цели — увеличения плотности магнитной записи.

Продемонстрирован определяющий вклад углеродных нанотрубок в магнитную восприимчивость гетероструктур Si–TiN–Fe–C по сравнению с аналогичной величиной для той же структуры без углерода. Таким образом, в данном случае реализуется магнетизм коллективизированных электронов с достаточно большой величиной паулиевской восприимчивости.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. V. Lazarescu, *Carbon Nanotube Electrodes. Dekker Encyclopedia Nanoscience and Nanotechnology. Vol. 1* (New York: CRC Press: 2009).
2. E. M. Rudenko, I. V. Korotash, D. Y. Polotskiy, L. S. Osipov, M. V. Dyakin, T. A. Prikhna, and A. P. Shapovalov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 4: 499 (2015).
3. L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides* (New York: Academic Press: 1971).
4. E. Meilikhov and R. Farzetdinova, *Ferromagnetism of Nanostructures Consisting of Ferromagnetic Granules with Dipolar Magnetic Interaction (Advanced in Nanoscale Magnetism)* (Berlin–Heidelberg: Springer: 2009).
5. C. P. Bean and J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.*, **30**, No. 4: S120 (1959).
6. R. M. Bozorth, *J. Appl. Phys.*, **8**, No. 9: 575 (1937).