

МЕЖАТОМНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НА ГРАНИЦАХ ГРАНУЛ В НАНОКОМПОЗИТАХ $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$

Э. П. Домашевская, С. А. Сторожилов, О. В. Стогней*

Воронежский государственный университет

**Воронежский государственный технический университет*

Методами дифрактометрии и рентгеновской эмиссионной спектроскопии исследованы гранулированные наноконпозиты $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$ с различным содержанием металлической фазы, определяющим нелинейную зависимость магнитосопротивления от состава. Определено наличие силицидной, субоксидной и низкокоординированной фаз кремния на границе гранул, которое может быть связано с нелинейными магнитноэлектрическими свойствами.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большой научный и практический интерес представляют исследования свойств конденсированных сред, субструктура которых соразмерна межатомным расстояниям. К таким средам относятся нанокристаллические фрактальные агрегаты, наноконпозиты и т. д. Свойства таких образований во многом определяются не только их элементным составом, но в большей степени поверхностью раздела и размерами гранул, формирующими гетерогенную наноструктуру.

С этой точки зрения интерес представляют наноконпозиты, в которых ферромагнитные металлические гранулы размером несколько нанометров находятся в объеме диэлектрической матрицы. Благодаря такой структуре наноконпозиты характеризуются наличием гигантского магнитосопротивления, а также рядом других необычных магнитных, электрических, оптических и магнитооптических свойств. К этим свойствам можно отнести возможность изменения в широких пределах удельного электрического сопротивления, усиление оптических нелинейностей, корреляцию между магниторезистивными и нелинейно-оптическими свойствами, высокую величину магниторефрактивного эффекта, а также высокую степень поглощения электромагнитного излучения в ВЧ и СВЧ диапазонах и независимость магнитной проницаемости от частоты до СВЧ диапазона.

Несмотря на то, что некоторые механизмы, ответственные за эти явления, до сих пор в полной мере неясны, гранулированные наноконпозиты можно с уверенностью отнести к пер-

спективным материалам для применения в различных устройствах электронной техники при разработке датчиков магнитного поля, а полученные высокие значения комплексной магнитной проницаемости и низкие значения комплексной диэлектрической проницаемости позволяют рассматривать данные материалы в качестве перспективных материалов для использования их в ВЧ- и СВЧ-диапазонах. [1, 2].

Основной целью настоящей работы является проведение экспериментальных исследований по выяснению межатомных взаимодействий в наноконпозитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$. В соответствии с поставленной целью были проведены дифрактометрические исследования и получены методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии эмиссионные спектры наноконпозитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$ с различной концентрацией металлической фазы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Состав металлического сплава для получения композиций был выбран на основании следующих условий [3]: взаимная растворимость аморфного металлического сплава и диэлектрика SiO_2 должна быть предельно низкой, т.е. компоненты не должны образовывать неограниченных твердых растворов.

Аморфные композиции $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$ были получены методом ионно-лучевого распыления мишени и последующего осаждения материала на подложки из NaCl и ситалла. Для распыления применяли составную мишень, состоящую из сплавной основы $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}$ с закрепленными на ее поверхности кварцевыми пластинами. Изменение числа пластин позволяло варьировать состав напыляемых компози-

© Домашевская Э. П., Сторожилов С. А., Стогней О. В., 2006

тов (соотношение металлической и диэлектрической фаз) в широких пределах. Благодаря конструктивным особенностям оригинальной установки распыление мишени осуществляется при достаточно низком давлении аргона ($5 \cdot 10^{-4}$ Торр), что обеспечивает чистоту напыляемой пленки и крайне низкое содержание Ag в образцах. Толщина полученных образцов составляет 4–5 мкм.

Была получена серия образцов с различным содержанием металлической фазы (серия 139) (см. табл. 1), и она с добавлением кислорода при распылении мишени (серия 148).

Структуру полученных материалов исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1), для чего производили специальные напыления на кристаллы NaCl так, чтобы толщина пленок не превышала $6 \cdot 10^{-8}$ м. Измерение магниторезистивного эффекта в полученных образцах осуществляли двухзондовым потенциометрическим методом. Во всех случаях внешнее магнитное поле было направлено параллельно поверхности пленок. Состав полученных композитов контролировали электронно-зондовым методом рентгеноспектрального микроанализа.

Исследования структуры полученных образцов показали, что в процессе напыления происходит формирование фрагментарной структуры металлических включений $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}$ в диэлектрической матрице SiO_2 (рис. 1)

При увеличении объемной доли SiO_2 система становится более дисперсной: $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{0,78}(\text{SiO}_2)_{0,22}$ $d \sim 5-10$ нм, а для $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{0,6}(\text{SiO}_2)_{0,4}$ $d \sim 2-5$ нм, где d — средний диаметр металлических гранул. В процессе термообработ-

ки исследуемых композиций наблюдается увеличение размеров металлических гранул [4].

Исследование магниторезистивных свойств полученных материалов показали, что все композиты, обладающие гранулированной структурой, обладают гигантским магнитосопротивлением (рис. 2) [3,4].

Дифрактограммы наноккомпозитов регистрировались на дифрактометре ДРОН-3 с фокусировкой по Брегу—Брентано и характеристическим излучением медного анода Cu K_α ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$).

Рентгеновские эмиссионные $\text{SiL}_{2,3}$ спектры были получены на рентгеновском спектрометре-монохроматоре РСМ-500. Они отражают локальную плотность s и d электронных состояний атомов кремния. Глубина анализа в данном методе составляет 50 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.

1. ДИФРАКТОМЕТРИЯ

Дифрактограммы полученные от исследуемых образцов приведены на рис. 3 и 4. Для исключения из анализируемого спектра дифракционных линий подложки была предварительна получена дифрактограмма чистого ситалла.

Исходные данные были обработаны методом FFT smoothing 35 point (сплошные линии на рис. 3, 4, где также отмечена линия принадлежащая подложке). Из анализа полученных дифрактограмм видно, что они представляют собой набор диффузионных пиков – гало; первое из них принадлежит подложке. Это гало изменяет свою интенсивность, а иногда и совсем исчезает, в зависимости от толщины пленки и содержания в ней металлической фазы.

Таблица 1

Образец серии 139	3	8	11	13	14	15	16	20
% $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}$	35.6	42.05	47.5	50.5	52	52.95	53.9	59

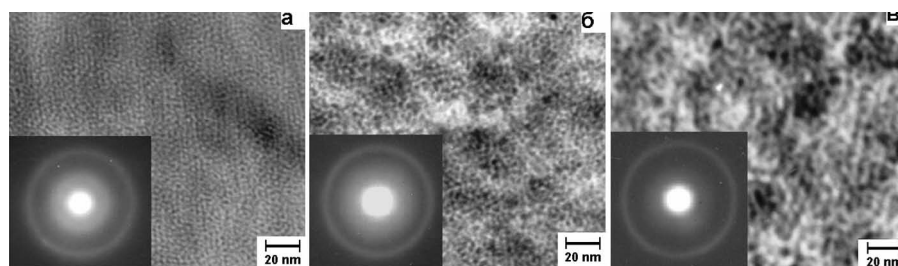


Рис. 1. Микрофотографии и электронная дифракция (вставки) наноккомпозитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$. Темные области — металлические гранулы, светлые диэлектрические прослойки: а) $x = 70$, б) $x = 56$, в) $x = 48$ [7]

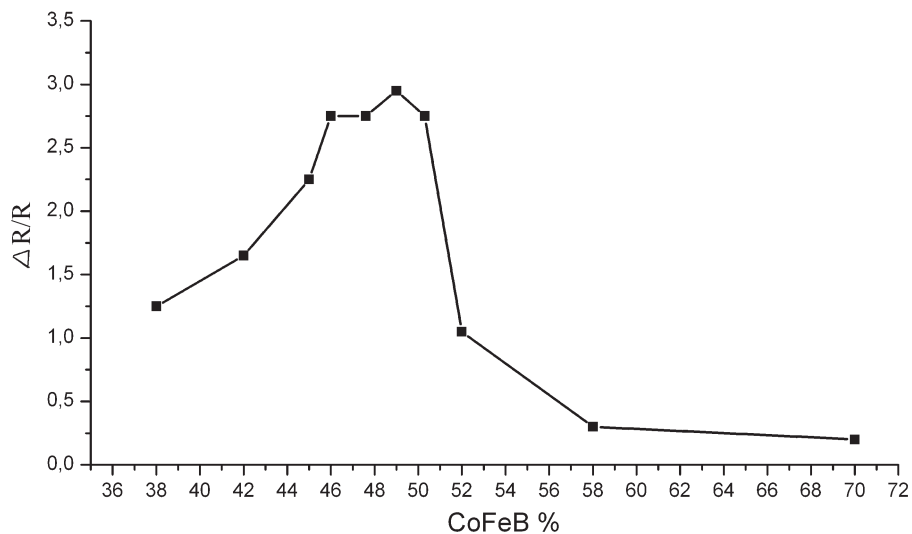


Рис. 2. Концентрационная зависимость магнитосопротивления наноконпозитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{1-x}(\text{SiO}_2)_x$ [4]

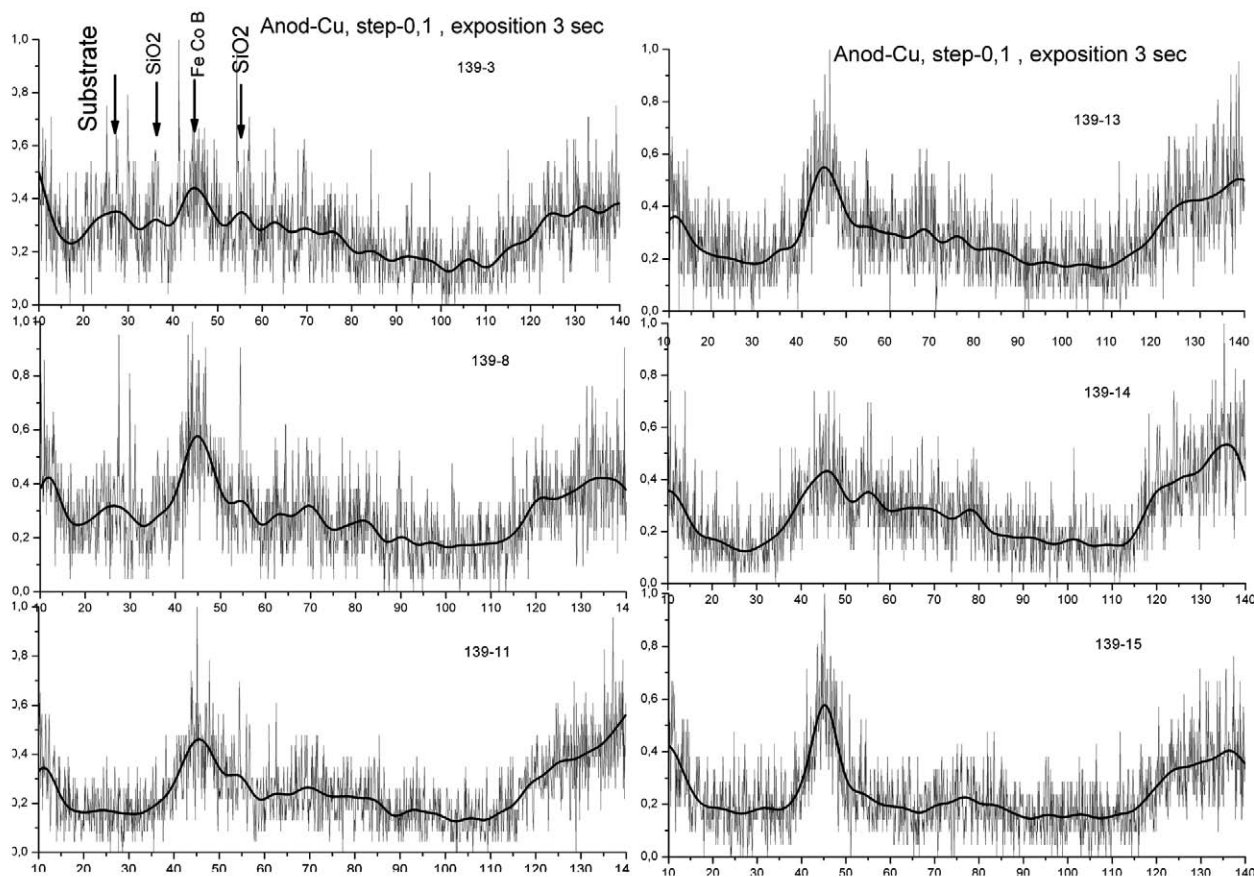


Рис. 3. Дифрактограммы образцов 3, 8, 11, 1314, 15 серии 139

Выделяются две группы диффузных гало, присутствующие на всех дифрактограммах серии 139. Первая группа в области углов $2\theta = 38 - 53^\circ$ и вторая в области $2\theta = 110 - 140^\circ$. Проведенный анализ показывает, что основные максимумы первой группы соответствуют ли-

ниям металлической фазы, а именно $\alpha\text{-Fe}$ (100) ($d = 2,026 \text{ \AA}$), $\beta\text{-Co}$ (100) ($d = 2,04 \text{ \AA}$) и FeB (100) ($d = 2,01 \text{ \AA}$).

Два слабых максимума, которые просматриваются слева и справа основной 1-й группы гало при $2\theta \sim 38$ и 58 соответственно пропадают

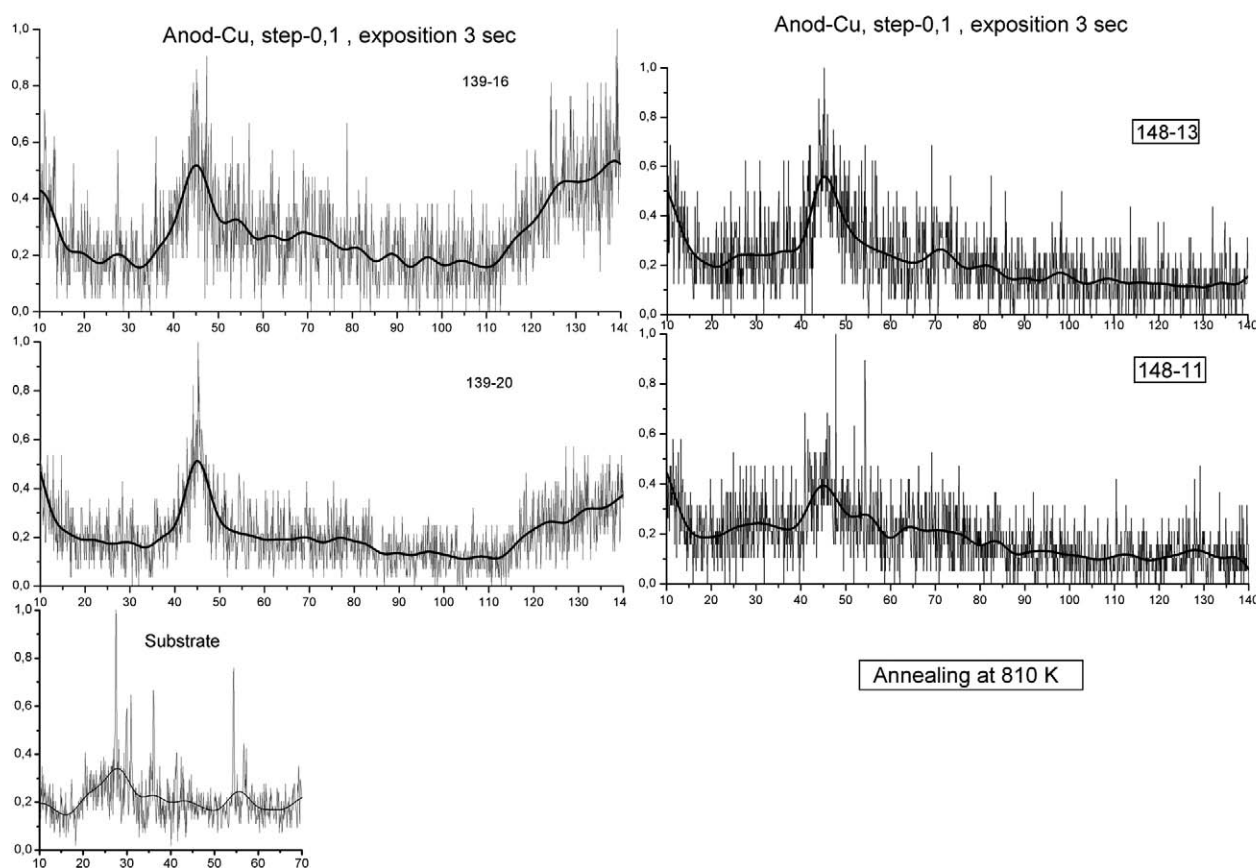


Рис. 4. Диффрактограммы образцов 16, 20 серии 139, образцов 11, 13 серии 148 и подложки

с уменьшением SiO_2 в образцах, соответствуют аморфному SiO_2 (1-я и 2-я координационные сферы 1,62 и 2,35 Å).

На диффрактограммах образцов серии 139 видно, что с увеличением доли металлической фазы, т.е. с увеличением размера металлических гранул, первое гало становятся уже (образец 139-20), при этом металлическая фаза остается мелкодисперсной и аморфной.

На диффрактограммах образцов серии 148, вторая группа гало (110–140°) исчезает, тогда как первое гало остается без изменений, что свидетельствует о сохранении аморфности обеих компонент нанокompозита металлической фазы $Co_{41}Fe_{39}B_{20}$ и фазы SiO_2 .

2. РЕНТГЕНОВСКИЕ ЭМИССИОННЫЕ $SiL_{2,3}$ СПЕКТРЫ

Изучение электронной структуры твердых тел методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии подразумевает получение экспериментального спектра и анализ распределения интенсивности в рентгеновских полосах, возникающих в результате электронных переходов из валентной зоны на основной уровень и отражающих

распределение валентных электронов по энергиям в пределах валентной зоны твердого тела.

Плотность электронных состояний в валентной зоне будет определяться типом химической связи, поскольку в ее формировании непосредственно участвуют именно валентные электроны. Высокое энергетическое разрешение в ультрамягкой области спектра позволяет получать надежную информацию о распределении электронов по энергиям в пределах валентной зоны кристалла [5, 6]. На рис. 5 приведены $SiL_{2,3}$ -спектры исследованных нами нанокompозитов 139 и 148 серии.

Из сравнения с эталонным $L_{2,3}$ спектром SiO_2 (рис. 5) видно, что полученные $L_{2,3}$ спектры нанокompозитов обладают особенностями, которые более или менее проявляются на всех спектрах. В частности, появляются два небольших «наплыва» В' и D в высокоэнергетической части спектров при энергиях 96 и 98 эВ. Кроме того, наблюдается большая протяженность правого края (С) низкоэнергетического максимума по сравнению с эталонным спектром SiO_2 . Частота эта протяженность выражается в виде допол-

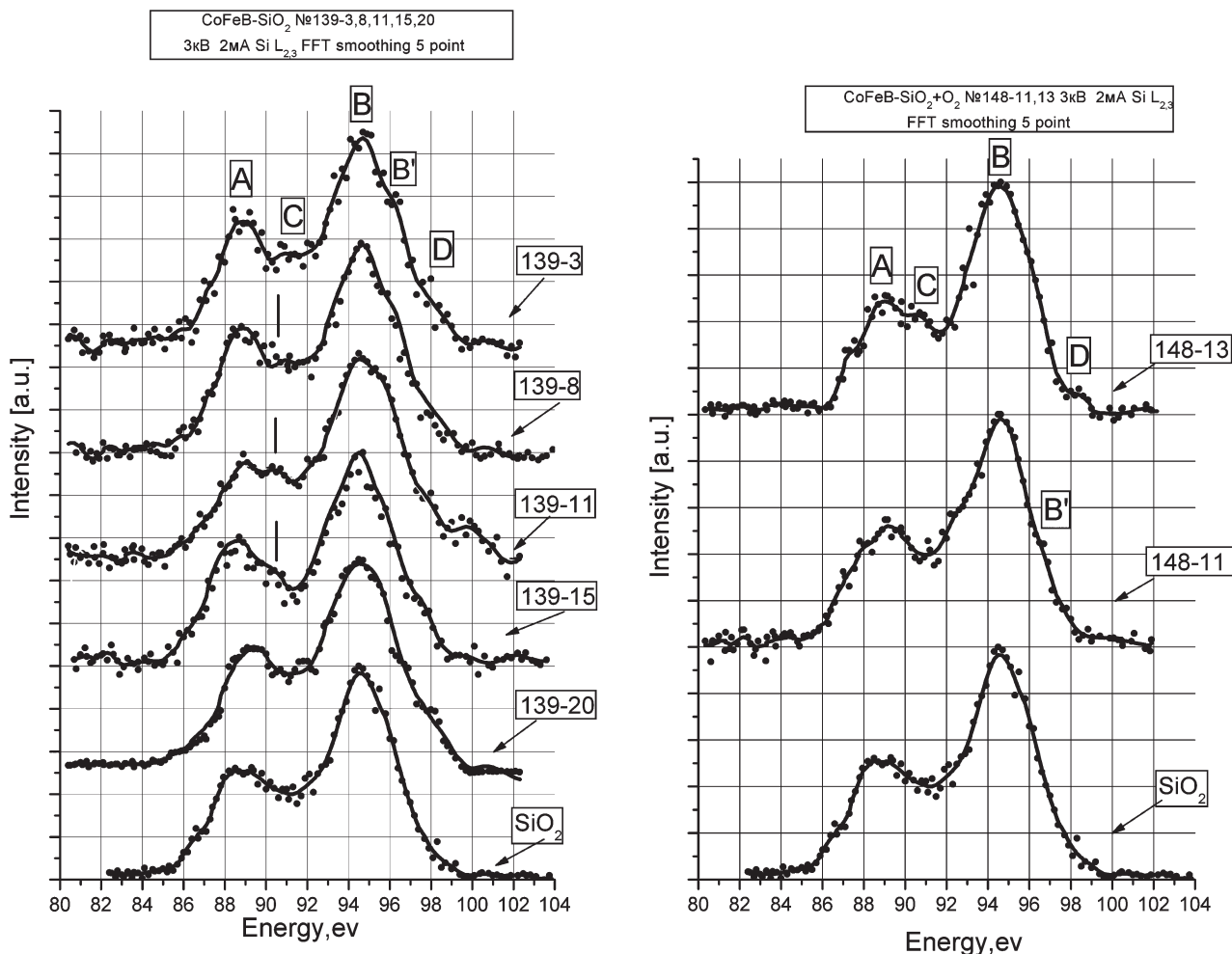


Рис. 5. SiL_{2,3} спектры нанокмпозитов 139 серии и 148-11, 13 (Co₄₁Fe₃₉B₂₀)_x(SiO₂)_{1-x}

нительной структуры «С» при 90,5 эВ. Анализ литературных данных [6–8] показывает, что два высокоэнергетических «наплыва» могут относиться к силицидам металлов, образующих металлическую фазу в нанокмпозитах.

В таблице 2 приведены энергетические положения основных максимумов SiL_{2,3}-спектров силицидов железа и кобальта из работ [6–8].

В соответствии с табл. 2 «наплыв» при энергии 98 эВ может соответствовать фазам Co₂Si, Fe₃Si, но так как главный максимум Fe₃Si находится при энергии 90 эВ, и он явно не проявляется, то более вероятным является присутствие Co₂Si, поскольку максимум данного сили-

цида расположен при энергии в районе 89,5 эВ, который слабо проявляется в спектре. «Наплыв» в районе энергии 96 эВ может также соответствовать двум фазам FeSi, CoSi с главными пиками при 90 эВ и высокоэнергетическими при 96,5 и 98 эВ соответственно.

Для определения состава силицидных фаз было проведено разложение экспериментальных спектров по спектрам эталонов с помощью оригинальной компьютерной программы [9]. В качестве эталонов использовались SiL_{2,3}-спектры следующих фаз SiO₂, Fe₃Si, FeSi, FeSi₂, Co₂Si, CoSi, CoSi₂, а также спектры субокислов кремния SiO_x и низкоординированного кремния *n*-Si.

Таблица 2

Me-Si	FeSi	Fe ₂ Si	Fe ₃ Si	CoSi ₂	CoSi	Co ₂ Si
Главный пик С, эВ	90	90,5	90	90,5	90	89,5
Пик D, эВ	96,5	97	98	97,5	96	98

Таблица 3

Образец	139-3	139-8	139-11	139-15	139-20	148-11	148-13
Me, x=	35,6	42	47,5	53	59	47,5	50,5
SiO ₂ , %	87,5	79	100	79,5	90	79	100
SiO _{1,7} , %	9	17		15		16	
FeSi, %					5	5	
n-Si, %	3,5	4			5		
Co ₂ Si %				5,5			
Отклонение от эксперимента, %	8,5	4,5	13	6,5	9	7	8

В таблице 3 приведены данные по разложению экспериментальных спектров серии образцов 139 и 148. На рисунке 6 показаны смоделированные спектры, полученные при разложении спектров с помощью компьютера: линия из треугольников — сумма эталонов, линия из точек — эксперимент. Результаты показывают, что моделированные спектры в основном неплохо согласуются с экспериментом (отклонение <10 %) и отражают особенности экспериментальных спектров. Из данных разложения экспериментальных спектров следует наличие в нанокompозитах силицидной и субоксидной фаз, а именно силицидов кобальта и железа.

В таблице 3 приведены данные по моделированию, показывающие количество связей (в %) кремния с другими атомами. Видно преобладание в нанокompозитах связей кремния с кислородом в виде стехиометрического соединения SiO₂, с небольшой добавкой субоксида и низкокоординированного кремния. Возможно, что низкокоординированный кремний образуется за счет реакции диспропорционирования [3] с формированием предельного оксида SiO₂ и Si при наличии субоксидов кремния. Присутствие такого кремния может быть источником локализованных состояний в объеме матрицы. Наличие субоксидной фазы SiO_{1,7} в нанокompозитах также повышает количество локализованных состояний в диэлектрической матрице. Эти два фактора могут обуславливать прыжковый (или Моттовский) механизм проводимости согласно работе [3].

Из табл. 3 видно, что содержание субоксидной и силицидных фаз не проявляет каких-либо закономерностей. Однако их отсутствие в образце 139-11 сопровождается наибольшим отклонением (13 %) моделируемого спектра от экспериментального. При этом с добавлением кислорода при распылении эти фазы появляются.

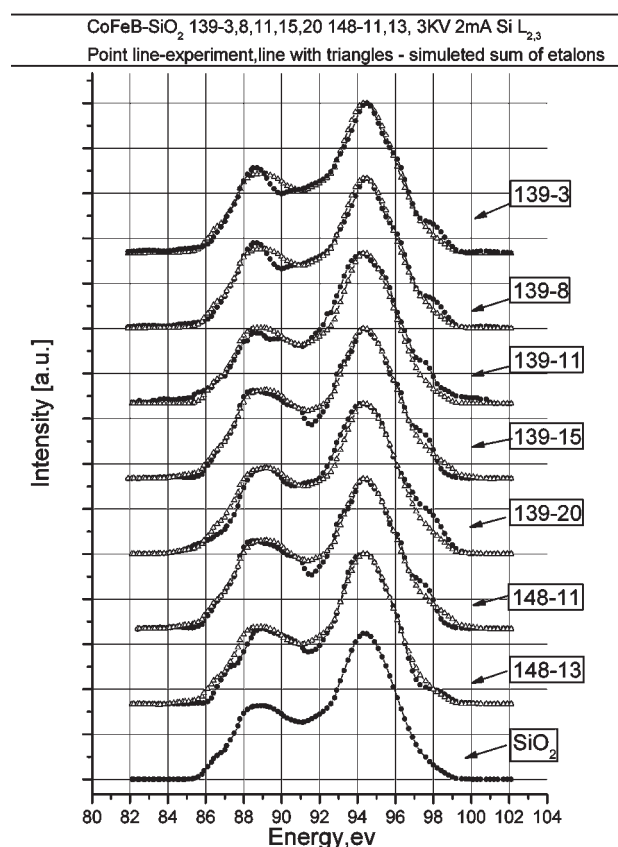


Рис. 6. Результат разложения SiL_{2,3} спектров по эталонам

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дифрактометрические исследования гранулированных нанокompозитов $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{1-x}$ с различным содержанием металлической фазы $Co_{41}Fe_{39}B_{20}$ ($x = 35,5, 42, 47,5, 50,5, 52, 53, 54, 59$) показали, что фазы, образующие наногранулы композита находятся в мелкодисперсном состоянии. С увеличением доли металлической фазы, т.е. с увеличением размера гранул, гало, соответствующее металлической фазе, становится уже.

Данные ультрамягкой рентгеновской спектроскопии подтверждают, что нанокompозиты

являются сложной многофазной системой. При этом обнаружено межатомное взаимодействие на границе металлическая гранула — диэлектрическая матрица, в результате которого на границе могут образовываться силицидные фазы Fe–Si и Co–Si, а также субоксидные и низкокоординированные фазы кремния.

Показано наличие субоксидной, силицидных и низкокоординированной фаз, содержание которых в композите изменяется не монотонным образом с увеличением доли металлической фазы. Так в образцах 139-11 и 148-13, находящихся на пороге перколяции, этих фаз не обнаружено.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ситников А. В. Положение порога перколяции нанокompозитов аморфных сплавов $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}$, $\text{Co}_{84}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2$ и $\text{Fe}_{45}\text{Co}_4\text{Zr}_{10}$ в матрице из SiO_2 и Al_2O_3 // Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук. Воронеж, 2002.
2. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. Новые направления физического материаловедения: Учеб. пособ. Воронеж: Изд. ВГУ. 2000. 456 с.
3. Стогней О.В., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Золотухин И.В., Слюсарев В.А. // Физика металлов и материаловедение. 2001. Т. 91. № 1. С. 21–31.
4. Калинин Ю.Е., Куцев С.Б., Неретин П.В., Ситников А.В., Стогней О.В. // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73. Вып. 3. С. 439–443.
5. Майзель А., Леонхардт Г., Сарган Р. Рентгеновские спектры и химическая связь. Киев: Наук. думка, 1980. 271 с.
6. Wiech G., Feldhutter H-O., Simunek A. // Phys. Rev. — 1993. В47, Р. 6981–6989.
7. Jai J.J., Callcot T.A. // Phys. Rev. 1992. В46. Р. 9446–9452.
8. Kurmaev E.Z., Fedorenko V.V. // Physica Scripta. 1992. Vol. Т41. Р. 288–292.
9. Мануковский Э.Ю. Электронная структура, состав и фотолюминесценция пористого кремния // Дис. ... к-та физ.-мат. наук. — 2000. Воронеж, — 129 с.