

Magnetska svojstva tankog filma FeOOH

Jure Dragović

Fizički odsjek, PMF, Bijenička cesta 32, 10 000 Zagreb

29. siječnja 2015.

Sažetak

Proučavano je magnetsko ponašanje tankog filma FeOOH u temperaturnom rasponu od 5 do 300 K i magnetskim poljima do 5 T koirsteći SQUID magnetometar. Opaženi prijelazi slažu se s literaturom. Također, uočena je velika anizotropija koja ukazuje na postojanje lake i teške osi magnetiziranja.

Uvod

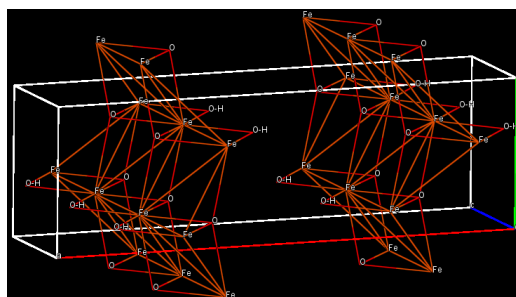
Tanki filmovi su tehnološki, ali i znanstveno vrlo važni. Zbog svoje smanjene veličine i dimenzionalnosti pokazuju potpuno nova svojstva u odnosu na masivne materijale. Ukoliko govorimo o nanometarskim dimenzijama, tada na svojstva materijala utječe veliki broj površinskih atoma koji bitno mijenjaju elektronska i magnetska svojstva filma. Na svojstva tankih filmova utječe i način vezanja adsorbata na supstrat, čija je osnovna podjela na fizisorpciju i kemisorpciju. Kod fizisorpcije se elektronska struktura atoma i molekula vrlo malo mijenja, što nazivamo Van der Waalsovom interakcijom. Kod kemisorpcije nastaje kemijska veza između adsorbata i supstrata slična kovalentnoj i ionskoj vezi u molekularnoj fizici^{1,2}.

Feromagnetski tanki filmovi se primjerice koriste za zapisivanje podataka u računalima. Pokazali su i značajan potencijal u farmaceutskoj industriji gdje postoji ideja da se tanki filmovi oblažu oko lijekova te da se pomoću magnetskih polja "zatoče" na određenom dijelu tijela koji treba tretirati. Također se koriste za solarne ćelije, te za izradu jako malih baterija³.

FeOOH (željezo oksidhidroksid) se u prirodi formira u četiri faze: α goetit, β akaganeit, γ lepidokrocit, δ feroksit. α i γ faze imaju ortorombsku kristalnu strukturu sa prostornim grupama Pbnm i Bbmn, dok δ ima heksagonsku, a β faza monoklinsku strukturu⁴.

Dvije faze koje su formirane na silicijskoj plo-

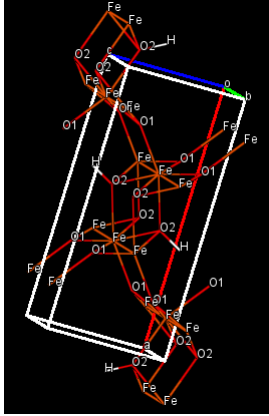
čici su goetit i lepidokrocit. Lepidokrocit ili esmeraldit se pojavljuje kao crvenkasto smeđa tvorevina kod željezne hrđe i u željeznoj rudi. Ioni željeza smješteni su u centru kiskovih oktaedara. Oktaedri dijele brid te čine ravnine koje su povezane vodikovom vezom. Ranija istraživanja su pokazala antiferomagnetsko uređenje na temperaturama od 50 do 70 K ovisno o stupnju kristalizacije⁵.



Slika 1: Kristalna struktura lepidokrocita⁶.

Goetit je najrašireniji oksidhidroksid i može se pronaći u tlu, kamenju i glini. Razlog tome je i što je termodinamički najstabilniji. Pojavljuje se kao žuto-smeđa tvorevina te se formira izlaganjem željeza vlažnim vremenskim uvjetima, ali također nastaje i kao proces mineralizacije kod bakterija. Iako je antiferomagnet sa temperaturom prijelaza od 200-400 K, ovisno o stupnju kristalizacije, pokazuje i slaba feromagnetska svojstva sa vrlo visokom magnetskom anizotropijom. Međutim, do danas nisu u potpunosti razriješena njegova magnetska svojstva. Razloga tome je činjenica što

kristali koji su formirani u prirodi imaju veliki broj primjesa te nemaju idealnu stehiometriju, kao što je slučaj sa onima sintetiziranim u laboratorijima. Tek je nedavno otkriveno neutronsom difrakcijom da slabi moment potječe od nakrivljenog antiferomagnetizma duž kristalografske osi b.⁷⁻⁹



Slika 2: Kristalna struktura goetita³.

Teorijska pozadina

Svi materijali su načinjeni od elektrona koji se gibaju oko jezgre i stvaraju dipolni moment. Stanje elektrona je određeno sa tri kvantna broja: glavnog kvantnog broja n , orbitalnog kvantnog broja l i magnetskog m_l . Magnetski dipolni moment elektrona u stanju l je kvantiziran i iznosi:

$$m = \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (1)$$

gdje je $\mu_B = \frac{eh}{2m_e}$ Bohrov magneton. Međutim, postoje još dva kvantna broja koja se ne dobivaju iz Schrödingerove jednačbe. Ona ne uzima u obzir relativističke efekte tako da je za njihovo dobivanje potrebno promatrati Diracovu jednačbu. Prvi od tih kvantnih brojeva je spinski kvantni broj s , a drugi kvantni broj je m_s , koji je spinski analogon magnetskom kvantnom broju. Iznos spinskog magnetskog momenta je:

$$m = g_e \mu_B \sqrt{s(s+1)} \quad (2)$$

gdje g_e se naziva g-faktorom elektrona i iznosi 2.002319. Ukupni dorinos momentu kutne količine gibanja je:

$$m = g_j \mu_B \sqrt{j(j+1)} \quad (3)$$

gdje je $j = l + s$, a g_j Landeov g-faktor

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (4)$$

Primjeni li se vanjsko magnetsko polje H na neki materijal, ukupno magnetsko polje u materijalu je B . Veza između te dvije veličine glasi:

$$B = H + 4\pi M \quad (5)$$

gdje je M magnetizacija i definirana je kao magnetski dipolni moment po jedinici volumena.

Svojstva materijala nisu definirana samo iznosom i smjerom magnetizacije i ukupnog magnetskog polja, već i načinom na koji se te veličine mjenjaju sa primjenjenim vanjskim magnetskim poljem. Magnetska susceptibilnost je definirana kao:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \left[\frac{emu}{cm^3Oe} \right] \quad (6)$$

Ukoliko je ovisnost magnetizacije o primjenjenom magnetskom polju linearna tada se može jednostavno pisati:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (7)$$

Omjer ukupnog magnetskog polja i primjenjenog magnetskog polja govori o tome koliko je permeabilan materijal na vanjsko magnetsko polje, te se stoga i zove magnetska permeabilnost.

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (8)$$

Veza između magnetske permeabilnosti i susceptibilnosti je:

$$\mu = 1 + 4\pi\chi \quad (9)$$

Diskutirali smo dva doprinosa magnetskom dipolnom momentu, no međutim postoji još jedan koji se javlja tek kada je uključeno vanjsko magnetsko polje. To je dijamagnetski doprinos koji postoji u svim materijalima, ali tek je zamjetan u onima kod kojih nema velikog ukupnog magnetskog momenta. Uključivanjem magnetskog polja dolazi do induciranja dodatnih struja koje po Lentzovu pravilu žele poništiti to polje. Primjenjujući veće magnetsko polje magnetizacija, zbog dijamagnetizma, postaje sve negativnija.

Paramagnetizam je efekt koji se javlja kod materijala koji imaju neto magnetski moment generiran nesparenim elektronima. Ti magnetski momenti u materijalu su slabo vezani tako da ih termička energija nasumično orijentira u prostoru.

Primjenom magnetskog polja određeni broj magnetskih momenata se postavlja u smjeru polja, a broj tih momenata ovisi o jakosti polja. Susceptibilnost kod paramagneta će također ovisiti i o temperaturi te će pratiti Curiev zakon.

$$\chi = \frac{Ng^2J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (10)$$

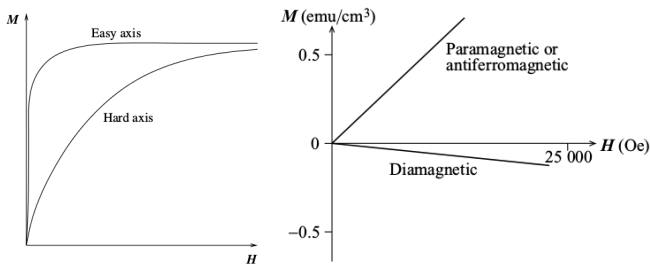
Mnogi materijali ne slijede Curiev, nego Curie-Weissov zakon. Kod tih materijala se događa spontano feromagnetsko ili antiferomagnetsko uređenje ispod kritične temperature T_C za feromagnete odnosno T_N za antiferomagnete. Iznad temperature prijelaza vrijedi:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (11)$$

Vrijednost Θ iz izraza (11) može se povezati sa međudjelovanjima koje dovode do uređenja ispod temperature prijelaza.

Feromagneti su materijali kod kojih trebamo poznavati povijest magnetskog ponašanja da bi se diskutiralo ponašanje materijala. Feromagnetski materijal čine feromagnetske domene koje su, ukoliko nema primjenjenog vanjskog magnetskog polja, nasumično orijentirane. Ukupna magnetizacija je u tom slučaju jednaka nula. Primjenom magnetskog polja dolazi do širenja domena i gibanja domenskih zidova radi minimizacije energije sustava. Prilikom gibanja, domenski zidovi zapinju na defektima unutar materijala. To uzrokuje nelinearnu ovisnost magnetizacije o magnetskom polju te se dobivaju krivulje histereze.

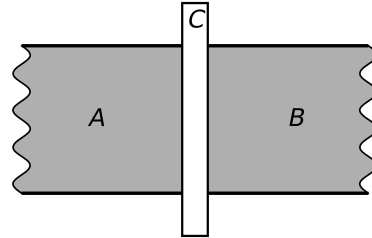
Antiferomagneti su materijali kod kojih se magnetski spinovi uređuju antiparalelno jedan drugome. Porastom magnetskog polja dolazi do razbijanja takvog spinskog uređenja. Dobiva se linearna ovisnost magnetizacije o primjenjenom polju.



Slika 3: Shema ovisnosti magnetizacije o primjenjenom magnetskom polju za: feromagnete, anti-feromagnete, paramagnete i dijamagnete¹.

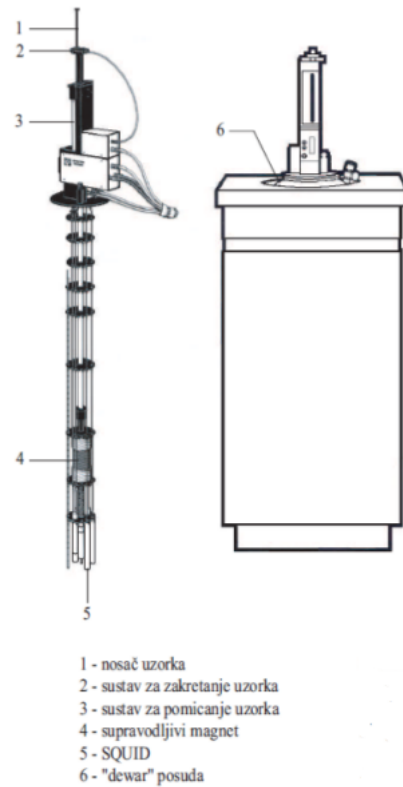
Eksperimentalni postav

Mjerenja su vršena magnetometrom komercijalnog imena MPMS (Magnetic Property Measurement System). MPMS koristi SQUID kao precizni pretvarač inducirane struje u izlazni signal iz kojeg se računa magnetski moment uzorka.



Slika 4: Shema Josephsonovnog spoja¹⁰.

SQUID radi na principu Josephsonovog spoja. Josephson je pokazao da Cooperovi parovi mogu tunelirati kroz barijeru, to jest tanki izolator. Zatvorena petlja sa Josephsonovim spojem će biti jako osjetljiva na promjene magnetskog toka kroz petlju te će nam to omogućiti da bilježimo male promijene magnetskog polja.

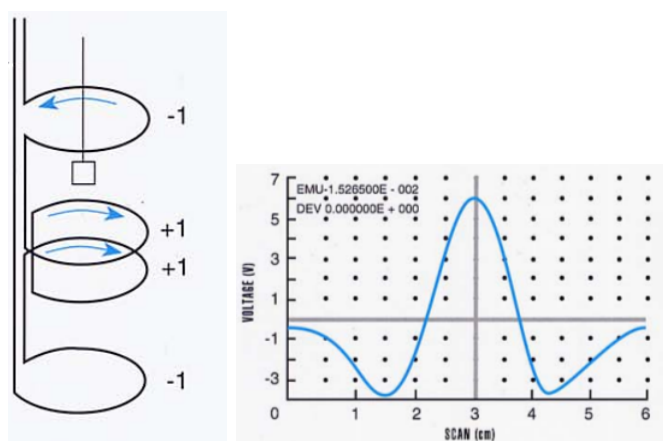


Slika 5: MPMS SQUID magnetometar.

Glavni dijelovi SQUID magnetometra su: jaki supravodljivi magnet koji generira magnetsko polje do 5.5 T u oba smjera, detekcijska zavojnica u kojoj se inducira napon, SQUID uređaj koji je povezan sa detekcijskom zavojnicom i supravodljivi magnetski štiti koji okružuje SQUID i štiti ga od vanjskih magnetskih polja. Da bi supravodljive komponente mogle funkcionirati trebaju biti uronjene u tekući helij koji je na temperaturi od 4.2 K. Mjerenje se mogu vršiti u temperaturnom opsegu od 2 do 400 K, ukoliko su potrebne više temperature može se umetati grijač.

Mjerenje se izvodi na način da se uzorak pomiče kroz supravodljive detekcijske zavojnice koje se nalaze izvan prostora za uzorak. Tada se u njima inducira struja. Uzorak se postavlja u plastičnu slamku koja je homogena te njezin magnetski doprinos stoga SQUID ne detektira. SQUID funkcionira kao linearni struja-napon konverter, a napon je proporcionalan magnetskom momentu uzorka. Koeficijent proporcionalnosti se definira mjerenjem uzorka već poznatog odziva na određenoj temperaturi i magnetskom polju.

Detekcijska zavojnica je jedna supravodljiva žica sa tri namotaja konfigurirana tako da čini gradiometar drugog reda. Gornji navoj ide u smjeru kazaljke na satu, središnja dva obrnuto od kazaljke na satu i na kraju donji navoj je identičan gornjem.

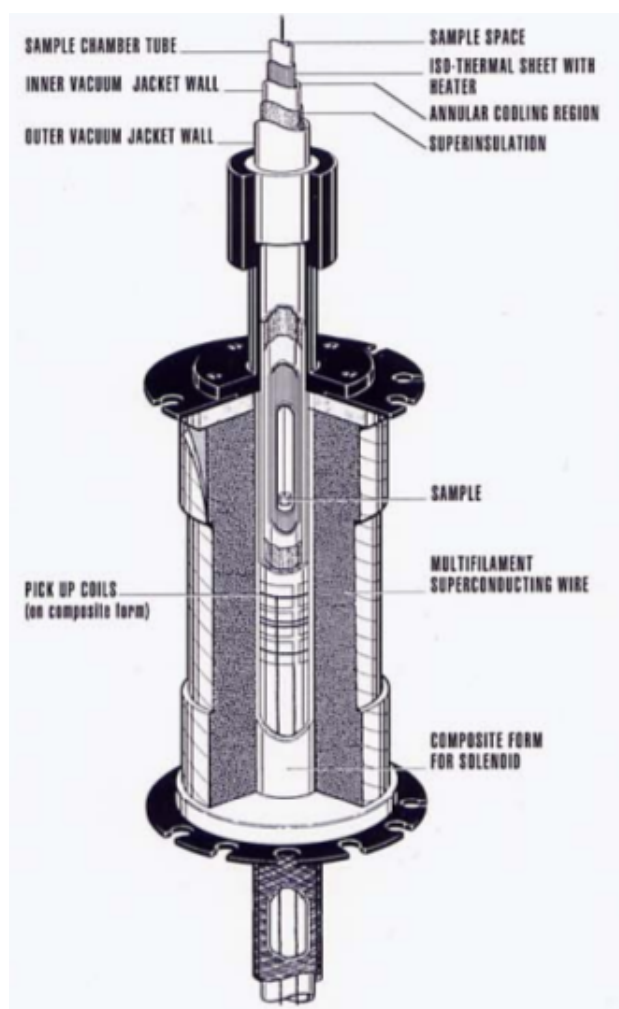


Slika 6: Gradiometar drugog reda i izlazni signal SQUID-a za prolazak magnetskog dipola kroz gradiometar drugog reda¹¹.

Moguća je upotreba i gradiometara višeg reda koji će biti precizniji, no kod njih i najmanje nepravilnosti u signalu dovode do velikih grešaka pri

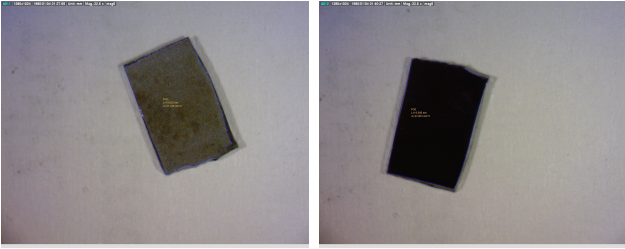
mjerenju. Isto tako skuplji su i zahtjevniji za izradu. Detekcijska zavojnica se postavlja u središte supravodljivog magneta da bi bila u što homogenijem magnetskom polju. Vrlo je bitno eliminirati relaksaciju magneta koja inducira struju u detekcijskoj zavojnici. U idealnom slučaju, kada su površine navoja jednake, inducirane struje se poništavaju. To je tehnički teško izvedivo. Inducirana struja se eliminira na način da se jedan dio zavojnice zagrije nakon svake promjene polja.

Supravodljivi magnet je veliki solenoid sa spojenim krajevima. Za stvaranje magnetskog polja potrebno je priključiti vanjski izvor koji generira struju kroz zavojnicu. Postizanjem željenog magnetskog polja vanjski izvor struje se isključuje, a magnetsko polje ostaje dovoljno homogeno.



Slika 7: Presjek supravodljivog magneta i prikaz prostora za uzorke¹¹.

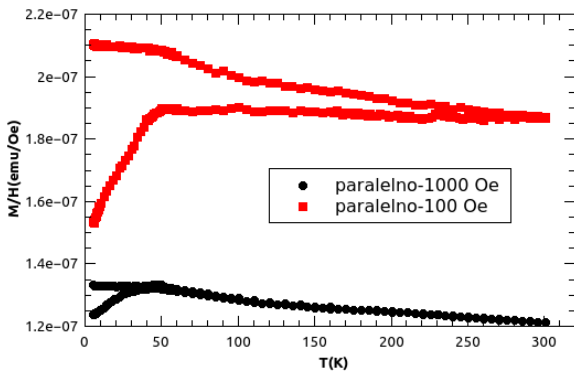
Mjereni uzorak je površine 22 mm², obje strane uzorka su prikazane na slici 8.



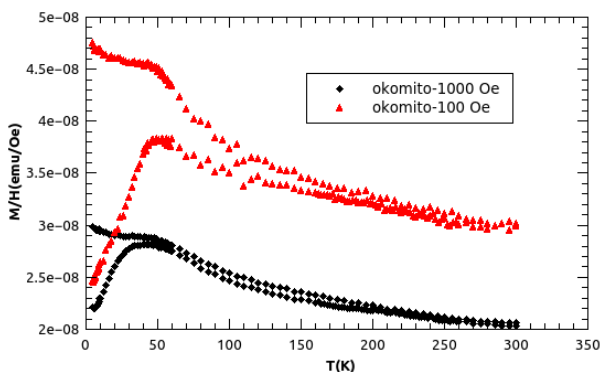
Slika 8: Tanki filmovi sa obje strane silicijske pločice.

Rezultati i rasprava

Mjerena je ovisnost magnetizacije o temperaturi u magnetskim poljima od 100 i 1000 Oe za različite orijentacije supstrata, paralelno ili okomito na smjer magnetskog polja.



Slika 9: ZFC-FC krivulje u magnetskom polju od 100 i 1000 Oe u paralelnom smjeru.



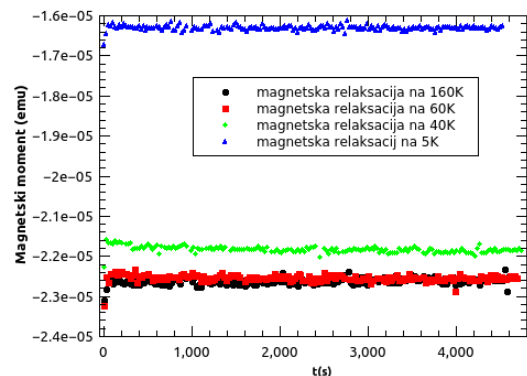
Slika 10: ZFC-FC krivulje u magnetskom polju od 100 i 1000 Oe u okomitom smjeru.

Prilikom mjerenja temperaturene ovisnosti magnetizacije dobivaju se ZFC (Zero Field Cooled) i FC (Field Cooled) krivulje. ZFC krivulje

nastaju kad uzorak sa sobne temperature ohladimo bez prisustva polja, uključimo polje te dižemo temperaturu i mjerimo magnetizaciju. FC krivulje nastaju kad ohladimo uzorak u magnetskom polju do niskih temperatura te ga nakon hlađenja grijemo i vršimo mjerenje.

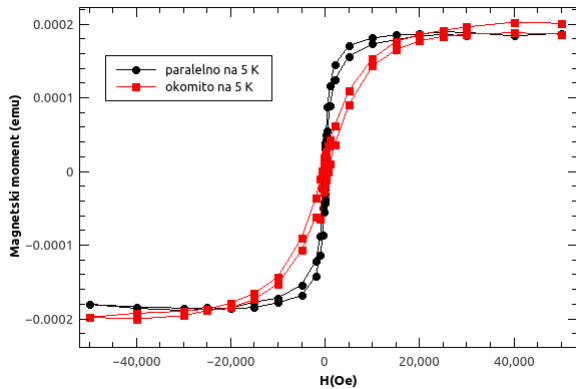
Promjena ponašanja ZFC-FC krivulja na 50 K odgovara antiferomagnetskom uređenju lepidokrocita. Također, promotri li se pobliže ponašanje krivulja na 200 K uočava se njihovo blago savijanje koje odgovara antiferomagnetskom uređenju goetita. Za njega očekujemo da se formira zbog svoje termodinamičke stabilnosti. Na postojanje još jedne faze također ukazuje i veliko razdvajanje krivulja nakon 50 K. Razlika u magnetskom momentu kod paralelnih i okomitih mjerenja ukazuje na postojanje anizotropije.

Razdvajanje ZFC-FC krivulja iznad 50 K može ukazivati i na postojanje nanočestica. U tom slučaju bi maksimum na 50 K odgovarao temperaturi blokiranja. Međutim, nepomicanje maksimuma ZFC krivulje sa promjenom magnetskog polja ipak ukazuje da nije riječ o nanočesticama. Nepostojanje nanočestica potvrdilo je i odsustvo magnetske relaksacije. Magnetsku relaksaciju smo mjerili na način da smo uključili magnetsko polje od 100 Oe, na taj način magnetizirali uzorak, te onda uključili polje od -100 Oe i očitavali magnetizaciju svakih 25 s.

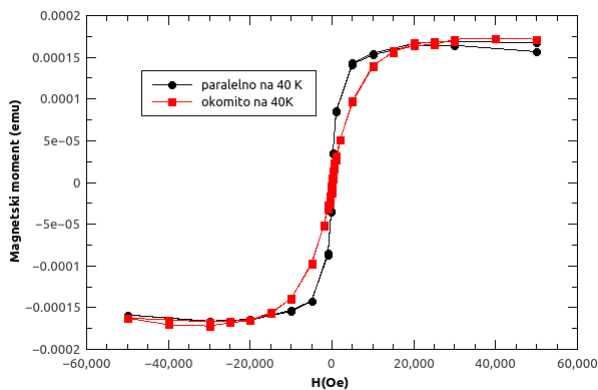


Slika 11: Magnetska relaksacija na različitim temperaturama.

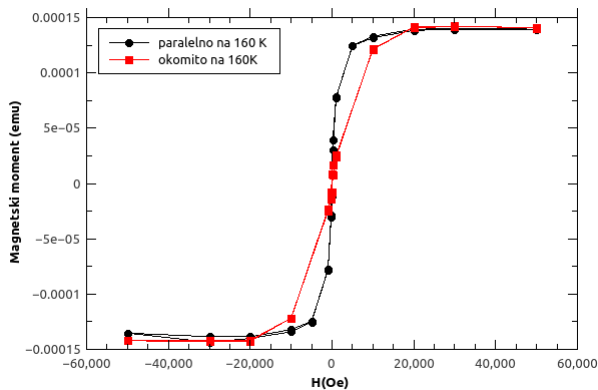
Promatrajući temperaturenu ovisnost magnetizacije očekujemo dobivanje magnetskih histereza. Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju je mjerena na tri temperature 5, 40 i 160 K i prikazana je na slikama (12), (13) i (14). Dijamagnetski doprinos supstrata je oduzet.



Slika 12: Magnetska histereza na 5 K.



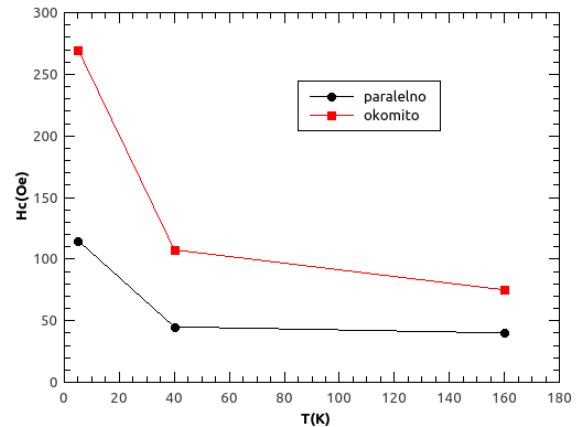
Slika 13: Magnetska histereza na 40 K.



Slika 14: Magnetska histereza na 160 K.

Anizotropija koju smo predvidjeli promatrajući ZFC-FC krivulje uočljiva je i u krivuljama histereze. Ovakva, izrazito velika anizotropija se može pripisati goetitu za kojeg je već ranije diskutirano da posjeduje preferirane magnetske smjerove. Laka os je u paralelnom smjeru pločice s obzirom na polje, dok je teška os u okomitom. Ovdje dobivena ovisnost magnetizacije o magnetskom polju nije karakteristična antiferomagnetska

ovisnost. Kod antiferomagneta se očekuje linearna ovisnost magnetizacije o magnetskom polju te vrlo malo koerecitivno polje. Dobiveni rezultati ukazuju, kao i kod temperaturene ovisnosti magnetizacije, na postojanje slabog feromagnetizma. Koerecitivna polja se mogu očitati sa grafova. Ovisnost koerecitivnog polja o temperaturi je prikazana na slici 15.



Slika 15: Koerecitivno polje u ovisnosti o temperaturi.

Koerecitivno polje na temperaturama višim od 180 K je nula što se i očekuje iz razloga što dolazi do spajanja ZFC-FC krivulja.

Da bi se sa sigurnošću moglo utvrditi magnetsko ponašanje ispitivanog uzorka potrebno je izvršiti i strukturnu i morfološku karakterizaciju materijala. Rendgenska mjerenja nisu dala pouzdane rezultate o formiranju FeOOH tankog filma. Sljedeći korak bi bio ispitivanje SEM-om (Scanning Electron Microscope). Pomoću SEM-a bi se mogli definirati omjeri stvorenih faza te utvrditi prisustvo nečistoća. Vrlo bitno je i utvrditi morfologiju supstrata iz razloga što smjer narastanja kristala ovisi o njoj. Slika 8 ukazuje da silicijski supstrat nema iste površine što bi mogao biti dodatni problem pri detaljnoj analizi filma.

Zaključak

Proučeno je magnetsko ponašanje novih sintetiziranih tankih filmova FeOOH na silicijskom supstratu. Kao što je i očekivano, opaženi su fazni prijelazi na 50 i 200 K koji odgovaraju antiferomagnetskim uređenjima lepidokrocita i goetita. Veliko razdvajanje ZFC-FC krivulja te ponašanje

krivulja histereze ukazuje da nije riječ o klasičnim antiferomagnetima, već o slabim feromagnetima. Strukturna i morfološka karakterizacija uzorka bi trebala dati potpuno objašnjenje vrlo velike anizotropije.

Zahvala

Ovaj seminar je izrađen u laboratoriju za magnetska mjerenja na Fizičkom odsjeku PMF-a. Želio bih posebno zahvaliti svom mentoru doc. dr. sc. Damiru Pajiću na svim savjetima i strpljenju uloženom u radu samnom.

Literatura

- [1] Nicola Spaldin, *Magnetic materials*, Cambridge University Press, New York (2003).
- [2] Goranka Bilalbegović, *Predavanja iz fizike površina i nanostruktura*.
- [3] M. Chen, B. Tang i D. E. Nikles, *IEEE Trans. on Magnetism*, **34** (1998) 1141.
- [4] J. F. Banfield, S. A. Welch, H. Z. Zhang, T. T. Ebert i R. L. Penn, *Science*, **289** (2000) 751.
- [5] A. M. Hirt, L. Lanci, J. Dobson, P. Weidler i A. U. Gehring, *Journal of geophysical research*, **107** (2002) 5-9.
- [6] Mineralogy database, <http://webmineral.com/>
- [7] Q. A. Pankhurst, L. F. Barquin, J. S. Lord, A. Amato i U. Zimmermann, *Physical review B*, **85** (2012) 174437.
- [8] D. W. Strangway, R. M. Honea, B. E. McMahon i E. E. Larson, *Geophys. J. R. Astron. Soc.*, **15** (1968) 345.
- [9] P. Rochette i G. Fillion, *Geophys. Res. Lett.*, **16** (1989) 851.
- [10] http://en.wikipedia.org/wiki/Josephson_effect#mediaviewer/File:Single_josephson_junction.svg
- [11] Mike McElfresh, *Fundamentals of magnetism and magnetic measurements*, Purdue University (1994).