

## Формування гранульованих сплавів (Cu, Co) із рівномірним розподілом магнітних гранул на основі масивів наночастинок Co

В.О. Зленко, М.Г. Демиденко, С.І. Проценко, А.В. Боян, А.А. Возний

Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

(Одержано 11.12.2012, у відредагованій формі – 18.12.2012, опубліковано online 29.12.2012)

Методом термічного диспергування тонких металевих плівок отримані масиви наночастинок (НЧ) ГЦК-Co на аморфних поліїмідних (ПІ) та  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  підкладках. Вивчений вплив матеріалу підкладки, початкової ефективної товщини металевих плівок та режиму термічної обробки на морфологію масивів НЧ. Досліджено фазоутворення при формуванні структур типу магнітні НЧ Co у немагнітній матриці Cu. Показана можливість отримання запропонованим методом гранульованих сплавів (Cu, Co) з рівномірним розподілом гранул Co у матриці твердого розчину (Cu, Co) та вивчені їх магнітно-оптичні властивості.

**Ключові слова:** Диспергування, Масив наночастинок, МОКЕ, Гранульований сплав.

PACS numbers: 61.46.Df, 68.37.Lp, 73.61.At, 81.15.Ef

### 1. ВСТУП

Велика увага до вивчення магнітних властивостей та фазових перетворень у плівкових системах на основі Co та Cu в першу чергу була викликана спостереженням у них явища гігантського магнітного опору, яке вже широко використовується у електроніці та сенсорній техніці [1, 2]. На даний час процеси фазоутворення як в багатошарових плівках Co/Cu, так і в їх двокомпонентних гранульованих сплавах на основі Co і Cu вивчені досить детально. Так, наприклад, у роботі [3] наведені результати різних авторів щодо дослідження процесів фазоутворення в тонких двошарових плівках на основі Co та Cu. Показано, що в них утворення твердого розчину відбувається вже на стадії конденсації. Термообробка плівок при досягненні температур відпалювання  $T_v=900$  К призводить до утворення гранульованого сплаву, який складається з гранул ГЦК-Co та ГЦП-Co в матриці т.р. (Cu, Co). Перехід від багатошарових до гранульованих плівок на основі Co і Cu при зменшенні товщини шарів вивчався в роботі [4]. Фазоутворення у багатошарових плівках Co/Cu досліджувалося і у роботі [5]. Автори спостерігали формування метастабільної фази Co-Cu та кластерів Co в плівках. При цьому розмір гранул Co збільшувались при збільшенні товщини прошарків Co.

Проаналізувавши літературні дані можна зробити висновок, що в загальному випадку гранульовані сплави на основі Co і Cu отримують пошаровою або одночасною конденсацією компонент з подальшою термообробкою отриманих систем. Такий підхід має деякі недоліки. Сформовані таким методом гранули Co випадковим чином розподіляються в матриці т.р., дуже складно контролювати їх форму та розмір. До того ж досить складно точно визначити фазовий склад отримуваних таким чином структур.

Альтернативою може бути підхід, в якому формування масиву магнітних НЧ Co та немагнітної матриці Cu здійснюється окремо. Така методика була апробована в роботі [6], де окремо формуємі магнітні кластери Co наносились на підкладку одночасно із конденсацією матриці міді. Процес формування НЧ Co у матриці Cu золь-гель методом описаний у [7].

В даній роботі представлені результати стосовно

методики отримання масивів НЧ Co на різних типах підкладки методом термодиспергування тонких металевих плівок. Показана можливість використання масивів НЧ для формування гранульованих сплавів (Cu, Co) із рівномірним розподілом гранул у плівках. Вивчені магнітно-оптичні властивості зразків на всіх етапах формування.

### 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Масиви НЧ були отримані шляхом відпалювання у вакуумі тонких плівок Co на ПІ та аморфних  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  підкладках. Металеві плівки Co та Cu осаджувались у вакуумній камері установки ВУП-5М (тиск залишкових газів  $10^{-3}$  Па) термічним випаровуванням, а контроль їхньої ефективної товщини здійснювався методом кварцового резонатору. Швидкість осадження складала 0,1-0,2 нм/с та 0,3-0,5 нм/с для плівок Co та Cu відповідно. Ефективна товщина отриманих шарів Co складала 1-3,5 нм. Поліїмідні плівки-підкладки отримувались з розчину поліамідної кислоти на мідних мікроскопічних сітках з розміром комірки 100 мкм. Більш детально методика приготування підкладок описана в роботах [8, 9].

Дослідження морфології та фазового складу зразків на ПІ проводились за допомогою просвічуючого електронного мікроскопу ПЕМ-125К, а статистичний аналіз їхньої морфології здійснювався спеціально розробленим програмним забезпеченням [10]. Морфологія масивів НЧ на підкладках  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  досліджувалась за допомогою атомно-силового мікроскопу Bruker Dimension Edge у напівконтактному режимі.

Вивчення магнітних властивостей зразків проводились методом МОКЕ в прокольній геометрії вимірювання при різних кутах повороту зразка.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1 Масиви наночастинок Co на поліїмідній підкладці

Проведені за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії дослідження фазового складу тонких плівок Co на ПІ підкладках показали, що всі зразки до відпалювання мали дібнодисперсну структуру та

складались з гексагональної (ГШП) фази Со. Також на дифракційних картинах були присутні кільця від гранецентрованої кубічної (ГЦК) фази СоО. Типовий мікрознімок та дифракційна картина свіжосконденсованої плівки Со з ефективною товщиною 1,5 нм наведені на рис. 1а.

Для того щоб прослідкувати кінетику процесу диспергування тонкоплівкового Со зразки ізотермічно відпалювались протягом різних проміжків часу. Першою стадією формування масивів НЧ є втрата суцільності та перехід від плівки до острівцевої структури. Як приклад на рис. 1б наведені мікрознімок та дифракційна картина від плівки Со з початковою ефективною товщиною 1,5 нм, що була відпалена протягом 30 хв. при  $T_s = 1000$  К. Знімок показує утворення металевих острівців з лінійними розмірами 5-40 нм. Збільшення часу відпалювання до 1 год. призвело до утворення масивів металевих НЧ та перехід від ГШП-Со до ГЦК-Со, про що свідчить зникнення дифракційних кілець від ГШП-Со фази на дифракційній картині (рис. 1в).

Очевидно, що визначними факторами які будуть впливають на морфологію (середній радіус, розподіл за розміром) отримуваних масивів НЧ Со будуть початкова ефективна товщина плівок, режим термообробки та тип підкладки. Отримання НЧ Со із заданими розмірами є важливим завданням оскільки від цього в значній мірі залежать, зокрема, їх магнітні властивості. Так у роботі [11] наведена залежність коерцитивної сили від діаметру НЧ Со та Fe при температурі 76 К. Її значення змінюється на два порядки при зміні розміру частинок від 1 до 200 нм і досягає максимуму при розмірах 10-20 нм.

У результаті проведених досліджень був обраний оптимальний інтервал початкової ефективною товщини плівок Со 1-2 нм. Подальше збільшення товщини потребує для отримання масивів НЧ підвищення температури відпалювання, що виявилось неможливим оскільки руйнування підкладок відбувалося вже при  $T_s \approx 1100$  К.

На рис. 2 наведені мікрознімки та типова дифракційна картина плівок Со з початковою ефективною товщиною 1,5 нм, що пройшли термообробку при  $T_s = 870-1030$  К. У результаті аналізу отриманих зображень були розраховані та побудовані гістограми розподілу НЧ Со за розміром. Проведені розрахунки свідчать про незначне збільшення середнього радіусу  $r_{сер}$  металевих частинок з 4,4 нм ( $T_s = 870$  К) до 6,5 нм ( $T_s = 1030$  К) та зменшення їх загальної концентрації. При зменшенні початкової ефективною товщини плівки Со з 1,5 нм до 1 нм значення  $r_{сер}$  зменшується з 4,5 нм до 3,5 нм ( $T_s = 910$  К), а їх загальна концентрація збільшується приблизно в 2 рази.

Раніше в роботі [8] показано, що морфологія масивів НЧ може бути охарактеризована такими параметрами, як мінімальний, максимальний, середній, найбільш імовірний радіуси та розподіл частинок за розміром. Слід відмітити, що розраховане значення середнього радіусу НЧ  $r_{роз}$  згідно із запропонованим у [8] співвідношенням при початковій ефективній товщині плівки 1 та 1,5 нм складає 3,5 та 4,5 нм відповідно і добре корелює із отриманими значенням  $r_{сер}$  для НЧ Со. Розраховані за даними електронної

мікроскопії значення параметрів морфології масивів НЧ Со зведені у табл. 1.

Для того, щоб вивчити процес фазоутворення при формуванні структур плівка Cu/НЧ Со/ПІ на отримані після відпалювання плівок Со (початкова ефективна товщина плівки 1,5 нм,  $T_s = 990$  К) масиви НЧ осаджувались плівки Cu з різною ефективною товщиною. Мікрознімки та типова дифракційна картина для отриманих зразків з різними атомними концентраціями компонент Со та Cu наведені на рис. 3.

Згідно з діаграмою фазового стану системи Cu-Co [12] компоненти системи можуть утворювати метастабільний твердий розчин у всьому інтервалі концентрації. Результати електронографічних досліджень зразків свідчать про зміну параметру кристалічної решітки зразків при зміні ефективною концентрації Cu в системі (рис. 4).

Характер зміни розрахованих параметрів решітки та їх значення відповідають правилу Вегарда, що свідчить про утворення твердого розчину (Cu, Co) вже на стадії конденсації плівки Cu, хоча параметр решітки має дещо менші за відповідні для масивного матеріалу (показані на рис. 3д пунктирною лінією) значення (на відміну від розглянутого у роботі [8] випадку системи (Cu, Ni)). Зразки мають досить сильно структуровану морфологію, про що свідчать наведені на рис. 3а-г мікрознімки структури.

### 3.2 Масиви наночастинок Со на Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si підкладці

Для того, щоб прослідити вплив матеріалу підкладки на процес формування масивів НЧ Со нами були також використані підкладки аморфного S<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на монокристалі Si. Осадження тонких плівок Со відбувалося в аналогічних умовах. Проведені за допомогою атомно-силової мікроскопії дослідження морфології зразків показали суттєву різницю із випадком використання ПІ підкладок. наведені на рис. 5а-в АСМ зображення свіжосконденсованих тонких шарів Со з різною ефективною товщиною свідчать про утворення острівцевих структур вже на стадії конденсації.

Проведене при  $T_s = 1100$  К відпалювання призвело до значної зміни морфології зразків. АСМ зображення відпалених плівок (рис. 5г-е) свідчать про формування масивів НЧ. Розміри частинок, як і передбачувалось, збільшуються із збільшенням початкової ефективною товщини шарів Со і складають 20-40 нм, 20-70 нм та 25-150 нм для зразків з початковою ефективною товщиною Со 1,5 нм, 2,5 нм та 3,5 нм відповідно.

Повторне відпалювання зразків з початковою ефективною товщиною 1,5 нм та 2,5 нм при  $T_s = 1200$  К (рис. 5ж, з) призвело до збільшення розмірів НЧ до 25-50 нм та 30-80 нм відповідно. Для зразка з початковою ефективною товщиною плівки 3,5 нм (рис. 5і) відбулося деяке зменшення розмірів НЧ до 30-110 нм. Збільшення частинок може бути пояснене їх коалесценцією, в той час як зменшення скоріш за все пов'язане зі зміною їх геометричної форми у площині підкладки.

Показані на рис. 5к-м профілі показують рельєф

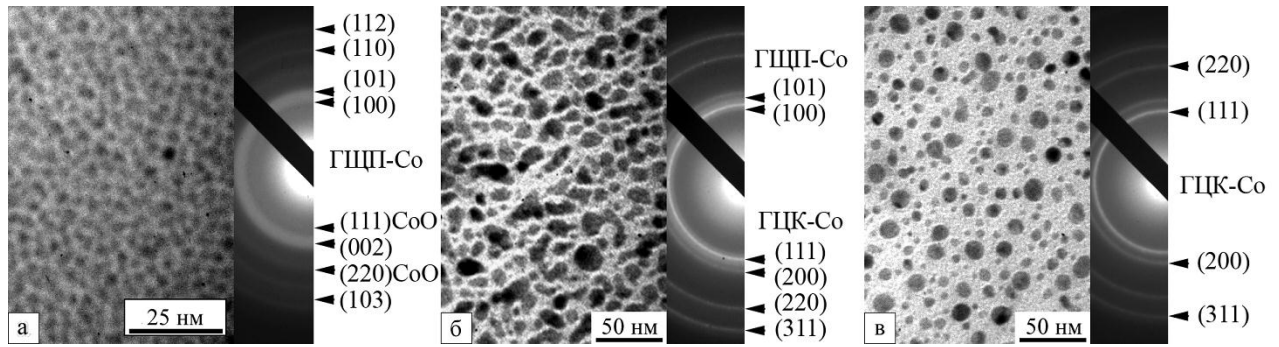


Рис. 1 – Мікроснімки структури та дифракційні картини плівок Co з початковою ефективною товщиною 1,5 нм після осадження (а) та відпалених при  $T_B = 1000$  К протягом 30 хв. (б) та 1 год. (в)

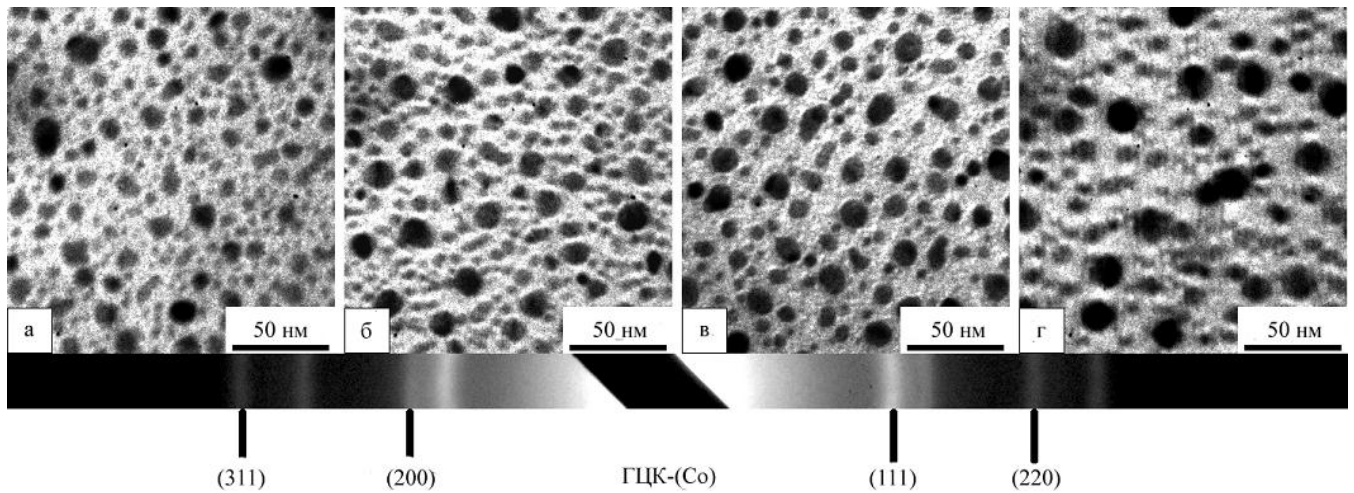


Рис. 2 – Мікροструктури та дифракційна картина плівок Co з початковою ефективною товщиною 1,5 нм та відпалених при  $T_s = 870$  (а), 910 (б), 990 (в) та 1030 К (г)

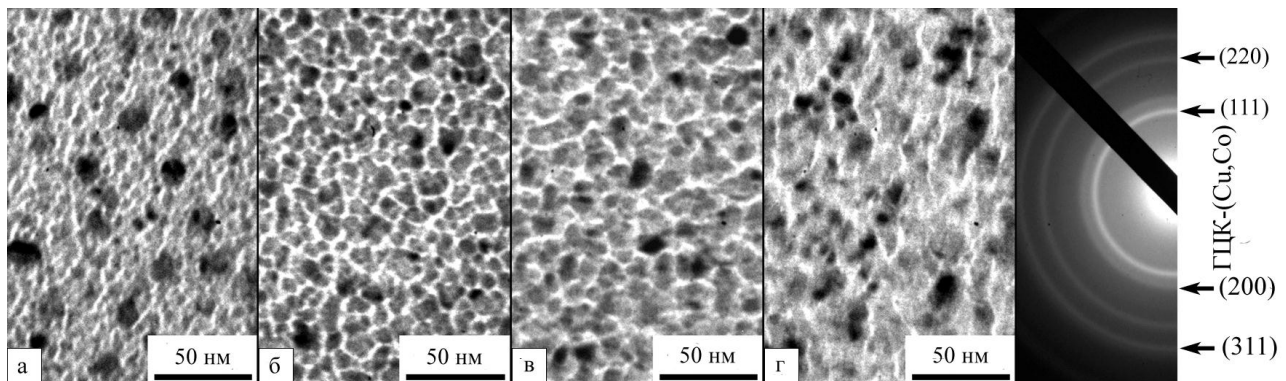


Рис. 3 – Мікροструктура та типова електронограма від отриманих плівкових сплавів (Cu, Co). Ефективна атомна концентрація, ат.% Co: 35 (а), 25 (б), 20 (в) та 15 (г)

Таблиця 1 – Параметри морфології масивів наночастинок Co

Початкова ефективна товщина шару Co, нм	Температура відпалювання, К	Максимальний радіус, нм	Мінімальний радіус, нм	Середній радіус, нм	Найбільш імовірний радіус, нм
1,5	870	8,1	1,6	4,4	2,5
1,5	890	8,2	2,0	4,5	3,5
1,5	910	9,4	2,3	5,3	4,0
1,5	990	9,5	2,5	5,7	4,4
1,5	1000	10,0	2,6	6,1	4,7
1,5	1030	10,5	2,8	6,5	5,0
1,9	970	10,0	2,1	5,7	3,5
2,1	910	9,4	2,0	5,6	4,5

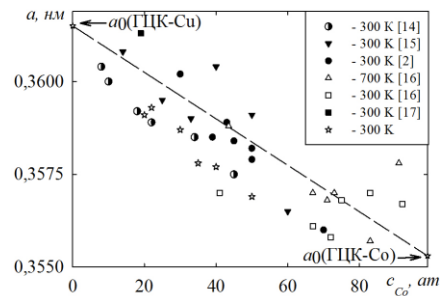


Рис. 4 – Залежність параметру кристалічної решітки плівкового т.р. (Cu, Co) від загальної концентрації атомів кобальту. Пряма лінія відповідає правилу Вегарда

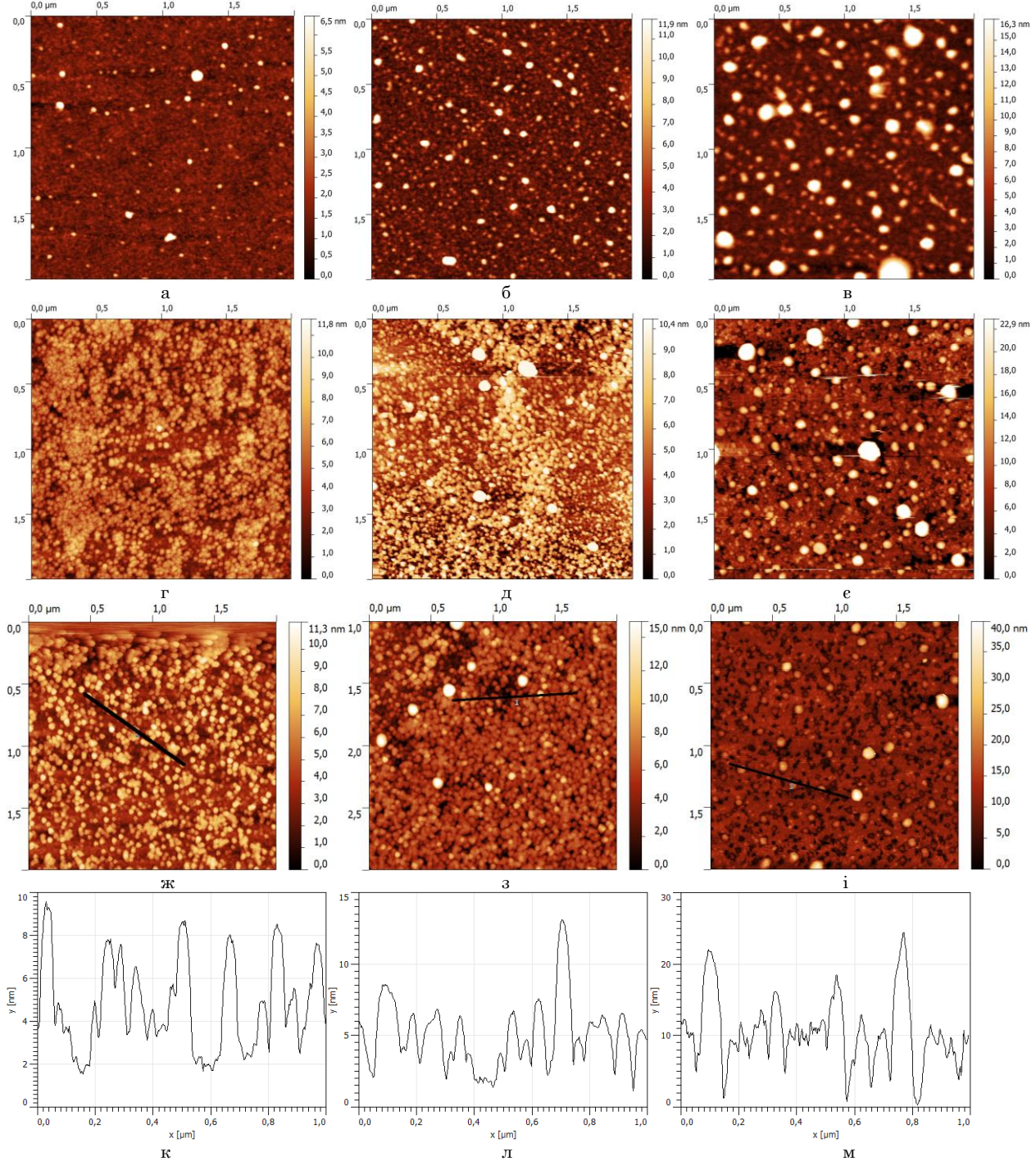


Рис. 5 – АСМ зображення тонких шарів Co з ефективною товщиною 1,5 (а, г, ж), 2,5 (б, д, з) та 3,5 (в, е, і) нм, осаджених на підкладку Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si до (а-в) та після відпалювання до T<sub>e</sub> = 1100 К (г-е) та T<sub>e</sub> = 1200 К (ж-і). Графіки (к-м) відповідають зображенням на позиціях (ж-і) і показують рельєф поверхні зразків

зразків. Графіки свідчать про суттєву різницю між вимірними у горизонтальній та вертикальній площині розмірами частинок. Цей факт по-перше може пояснюватись впливом конволюції, тобто збільшення вимірюваних горизонтальних розмірів частинок порівняно із реальними за рахунок скінченних розмірів вістря скандувальної голки АСМ. Авторами роботи [13] при вивченні об'єктів із заздалегідь відомими розмірами та формою був показаний суттєвий вплив конволюції на значення вимірюваних горизонтальних розмірів, коли радіус вістря голки зонду стає співрозмірним із лінійними розмірами досліджуваного об'єкта. Другим фактором, що також частково може пояснити велику розбіжність вертикальних та горизонтальних розмірів частинок є сама їх форма. Так у роботі [18] за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії вивчалась морфологія та фазовий склад масивів НЧ Co, отриманих методом диспергування тонких металевих плівок на поліїмідних підкладках. Представлені в роботах результати свідчать про те, що частинки мають ближчу до еліптичної ніж до сферичної форму і витягнуті у горизонтальній площині.

### 3.3 Дослідження магнітно-оптичних властивостей

Дослідження магнітно-оптичних властивостей зразків на всіх стадіях формування гранульованих сплавів (Cu, Co) на підкладках  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  були проведені за допомогою магнітно-оптичного ефекту Керра (МОКЕ) в повздовжній геометрії вимірювання при різних кутах повороту зразків. Отримані залежності для свіжосконденсованих плівок Co показали відсутність коерцитивності.

Проведені після першого відпалювання вимірювання МОКЕ показали зміну магнітно-оптичних властивостей зразків. Отримані залежності наведені на рис. 6а. Відсутність коерцитивності у зразка з початковою ефективною товщиною Co 1,5 нм може пояснюватись перебуванням НЧ у суперпарамагнітному стані та орієнтацією вісей легкого або важкого намагнічування. Залежності для зразків з початковою ефективною товщиною 2,5-3,5 нм показують появу петлі гістерезису, характер якої не змінюється при повороті зразків у площині вимірювання.

На рис. 6б показані залежності сигналу МОКЕ, виміряні після повторного відпалювання зразків при  $T_0 = 1200$  К. Поява коерцитивності у першого зразка, скоріш за все, пояснюється збільшенням розміру НЧ при відпалюванні та переходом частини з них у феромагнітний стан. Хоча форма петель магнітного гістерезису, отриманих від зразків з початковою ефективною товщиною шару Co 2,5-3,5 нм не змінилася, відбулося збільшення на порядок амплітуди сигналу МОКЕ.

Отримані після другого відпалювання масиви НЧ Co на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  були використані як підкладки при конденсації плівок Cu (20 нм). Зверху зразки були вкриті шаром Au (3 нм) для запобігання окисленню. Таким чином були сформовані гранули Co в матриці т.р. (Cu, Co). Результати вимірювань магнітно-оптичних властивостей отриманих структур наведені на рис. 6в.

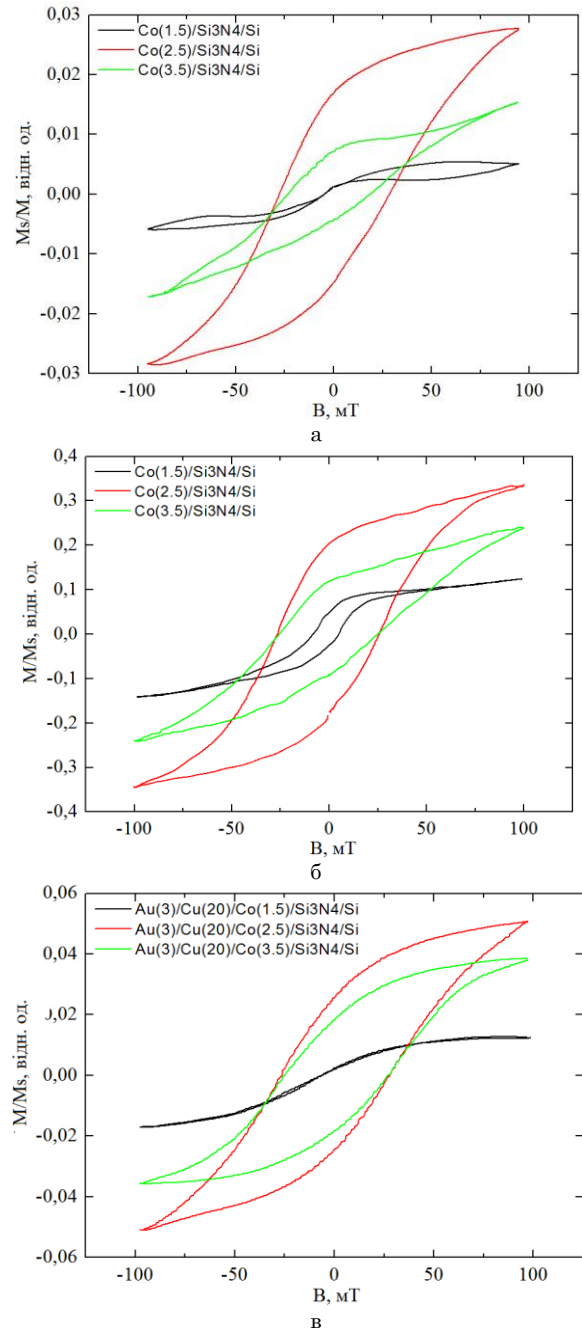


Рис. 6 – Залежності сигналу МОКЕ від зовнішнього магнітного поля плівок Co з початковою ефективною товщиною 1,5 -3,5 нм на  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  підкладках, виміряні після першого (а) та другого (б) відпалювання. Позиція (в) показує залежності для НЧ Co в матриці т.р. (Cu, Co)

Залежностей показують, що зразки з початковою ефективною товщиною шару Co 2,5-3,5 нм, не дивлячись на зменшення амплітуди сигналу МОКЕ, зберігають коерцитивність, що, скоріш за все, свідчить про формування структури типу немагнітна матриця/магнітні гранули. Зникнення коерцитивності для зразка з початковою ефективною товщиною Co 1,5 нм може бути пояснене утворенням твердого розчину (Cu, Co), який має парамагнітні властивості.

#### 4. ВИСНОВКИ

Процес диспергування тонких плівок Со під час термовідпалювання у вакуумі дозволяє отримати масиви металевих НЧ на поверхні поліімідних підкладок. Середній розмір частинок в більшій мірі залежать від початкової ефективної товщини плівок Со ніж від температури відпалювання. Збільшення  $T_b$  веде до зменшення концентрації утворених металевих НЧ при збереженні характеру розподілу за розміром і незначному збільшенні їх розміру.

Значення та характер зміни параметру кристалі-

чної решітки отриманих структур НЧ Со/плівка Су/ПІ в залежності від ефективної атомної концентрації компонент відповідає правилу Вегарда і свідчить про утворення твердого розчину (Cu, Co). Проведені вимірювання магнітно-оптичних властивостей отриманих на основі Со та Су двокомпонентних систем свідчать про формування гранульованих сплавів (Cu,Co) на  $\text{Si}_3\text{N}_4$  підкладах.

Робота виконана в рамках держбюджетної теми № 0112U001381.

### Формирование гранулированных сплавов (Cu, Co) с равномерным распределением магнитных гранул на основе массивов наночастиц Со

В.А. Зленко, М.Г. Демиденко, С.И. Проценко, А.В. Бююн, А.А. Возный

Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

Методом термического диспергирования тонких металлических пленок получены массивы наночастиц (НЧ) ГЦК-Со на аморфных полиимидных и  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  подложках. Изучено влияние материала подложки, начальной эффективной толщины металлических пленок и режима термической обработки на морфологию массивов НЧ. Исследовано фазообразование при формировании структур типа магнитные НЧ Со в немагнитной матрице Су. Показана возможность получения предложенным методом гранулированных сплавов (Cu, Co) с равномерным распределением гранул Со в матрице твердого раствора (Cu, Co) и изучены их магнитно-оптические свойства.

**Ключевые слова:** Диспергирование, Массив наночастиц, МОКЕ, Гранулированный сплав.

### Formation of the Granular (Cu, Co) Alloys with Uniform Distribution of Magnetic Granules Using Co Nanoparticle Arrays

V.A. Zlenko, M.G. Demydenko, S.I. Protsenko, A.V. Boyun, A.A. Vozny

Sumy State University, 2, Rimsky Korsakov Str., 40007 Sumy, Ukraine

By thermal dispersion of thin metal films produced arrays of fcc-Co nanoparticles (NPs), on amorphous polyimide and  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  substrates. The influence of the substrate material, the effective thickness of the initial metal film and heat treatment on the morphology of arrays of NP has been studied. Phase transition processes during formation of structures such as magnetic Co granules in nonmagnetic Cu matrix were investigated. The possibility of obtaining by proposed method of granular (Cu, Co) alloys with a uniform distribution of Co granules in (Cu, Co) solid solution matrix was shown. Magneto-optical properties of obtained structures were investigated.

**Keywords:** Dispersing, Nanoparticle array, MOKE, Granular alloy.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- S.A. Nepijko, D. Kutnyakhov, S.I. Protsenko, L.V. Odnodvoret, G. Schonhense, *J. Nanopart. Res.* **13**, 6263 (2011).
- М.Г. Демиденко, С.І. Проценко, Д.М. Костюк, І.В. Чешко *Ж. Нано-Електрон. Фіз.* **3** №4, 106 (2011) (M.H. Demydenko, S.I. Protsenko, D.M. Kostyuk, I.V. Cheshko, *J. Nano-Electron. Phys.* **3** No 4, 106 (2011)).
- І.В. Чешко, І.Ю. Проценко, *Металлофиз. новейшие техн.* **31** №7, 963 (2009) (I.V. Cheshko, I.Yu. Protsenko, *Metallofiz. Noveish. Tekhnol.* 31 No7, 963 (2009)).
- В.М. Федосюк, Х.П. Ривас, О.І. Касютіч, *ЖТФ* **67** №12, 89 (1997) (V.M. Fedosyuk, Kh.P. Rivas, O.I. Kasyutich, *Tech. Phys.* **42** No12, 1451 (1997)).
- Д.Л. Халяпин, П.Д. Ким, J. Kim, И.А. Турпанов, А.Я. Бетенъкова, Г.В. Бондаренко, Т.Н. Исаева, I. Kim, *ФТТ* **52** №9, 1665 (2010) (D.L. Khalyapin, P.D. Kim, J. Kim, I.A. Turpanov, A.Ya. Beten'kova, G.V. Bondarenko, T.N. Isaeva, I. Kim, *Phys. Solid State* **52**, 1787 (2011)).
- M. Hillenkamp, G. Di Domenicantonio, C. Félix, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 025104 (2006).
- P.A. Kumar, S. Mitra, K. Mandal, *IJAP* **45**, 21 (2007).
- В.О. Зленко, С.І. Проценко, *Металлофиз. новейшие техн.* **33** №4, 496 (2011) (K.V. Tyshchenko, L.V. Odnodvoret, I.Yu. Protsenko, *Metallofiz. Noveish. Tekhnol.* **33** No 10 1351 (2011)).
- В.О. Зленко, С.І. Проценко, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **9** №3, 607 (2011).
- В.А. Зленко, С.І. Проценко, *IX международная научно-практическая конференция - Образовательные, научные и инженерные приложения в среде LabVIEW и технологии National Instruments*, 153 (Москва: 2010).
- С.В. Монсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
- Н.П. Лякишев, *Диаграммы состояний двойных металлических систем* (Москва: Машиностроение: 1997).
- М.С. Вакпштейн, Н.В. Аратов, В.В. Зосимов, *Молекулы. Технологии* **1**, 1 (2007).
- K. Yamamoto, M. Kitada, *Thin Solid Films* **263**, 111 (1995).
- G. H.Yang, K. W.Geng, F. Zeng, F. Pan, *Thin Solid Films* **484**, 283 (2005).
- Д.М. Кондрахова, Ю.М. Шабельник, О.В. Синашенко, І.Ю. Проценко, *Успехи физ. мет.* **13**, 1001 (2012).
- O.F. Bakkaloglu, I.H. Karahan, *Turk. J. Phys.* **25**, 27 (2001).
- J. Hoon K.J. Kim, C.K. Kim, C.S. Yoon, *Coll. Surf. A* **293**, 101 (2007).