

НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОПРОВОЛОКИ

В.М. Федосюк

ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Б

г. Минск, Беларусь

Введение

Среди магнитных наноматериалов [1–3] гранулированные (или так называемые наноструктурные) пленочные материалы занимают особое место. Они представляют собой нановключения ферромагнитного металла (Co, Ni, Fe и их сплавы) в диа- (n-p Cu, Ag) либо парамагнитной (n-p Re) матрице. Первоначально интерес к таким объектам появился вследствие открытия в них (как ранее и в мультислойных пленках пленочных структурах [4]) также эффекта гигантского изотропного магнитного сопротивления (ГМС) [5]. Позже нанокластерные пленки стали рассматриваться как весьма перспективный материал — среда для сверхвысокоплотной магнитной записи [6], а также как основа для создания магнитных охлаждающих устройств.

Для получения нанокластерных материалов используются различные методики: молекулярно-лучевая эпитаксия, различные типы вакуумного напыления (электронно- и ионно-лучевое, магнетронное, лазерное) и т.д. Метод электролитического осаждения отличается от них прежде всего своей относительной простотой и низкой себестоимостью [3].

Гранулированные пленки сплавов CuCo

Система CuCo притягательна тем, что при комнатной температуре медь и кобальт практически не растворимы друг в друге, и поэтому удобны для получения метастабильных сплавов.

Ранее [4] в наших работах на системах CoFeP, CoW и CoNiW, элементы которых являются ограниченно растворимыми друг в друге, мы показали, что тем не менее указанные сплавы были однородными. Поэтому казалось весьма вероятным, что сплавы CuCo, полученные при подобных условиях также будут гомогенными. Как мы покажем ниже, оказались все не так.

Пленки сплавов CuCo получались методом электролитического осаждения на медные и алюминевые подложки, а также ситалл с химически нанесенным аморфным немагнитным подслоем фосфида никеля NiP из электролита состава, в г/л: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 30; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 3,3; H_3BO_3 — 6,6; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 23,3; $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — от 10 до 30 при кислотности электролита $\text{pH} = 6,0$, его температуре 20 °C и катодной плотности тока $D_k = 5 \text{ mA/cm}^2$. Содержание кобальта в пленках CuCo задавалось концентрацией его ионов в электролите и составляло от 6 до 20 ат%.

Атомный состав пленок определялся рентгено-флюоресцентным анализом, а также химическим способом. Для структурных исследований использовался рентгеновский дифрактометр «Дрон-3М» на излучении Co-K_α с графитовым монохроматором, электронные микроскопы «ЭВМ-100ЛМ» и «Jeol-3010» с ускоряющим напряжением до 300 кВ.

Магнитные исследования пленок CuCo проводились на медных подложках в области температур 2–300 К и полях до 5 Тл на квантовом СКВИД-магнетометре «MPMS-5». В дополнение к обычным измерениям магнитного момента в функции поля и температуры проводились также измерения начальной магнитной восприимчивости после охлаждения в нулевом (ZFC) и малом (FC) магнитных полях [7]. В этом случае образец охлаждается до 2 К сначала в нулевом внешнем магнитном поле. Далее прикладывалось поле $H = 5 \text{ мТл}$ и образец нагревался до 300 К и затем снова охлаждается уже в поле 5 мТл.

Для того чтобы оценить диамагнитный вклад медной подложки предварительно проводились ее измерения определенной массы без нанесенного магнитного покрытия, что далее учитывалось при проведении измерений для пленок.

Измерялись как пленки свежеприготовленные, так и после отжига в вакууме при температурах 200, 400 и 600 °С выдержками по 30 минут.

Как уже говорилось, содержание кобальта в пленках CuCo задавалось концентрацией соли $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в электролите, и для ее содержания 10, 15, 20 и 30 г/л состав пленок был, соответственно, $\text{Co}_6\text{Cu}_{94}$, $\text{Co}_8\text{Cu}_{92}$, $\text{Co}_{11}\text{Cu}_{89}$, $\text{Co}_{20}\text{Cu}_{80}$ (табл. 1).

Рентгеновские исследования показывают лишь наличие рефлексов ГЦК-решетки меди. И только для образца $\text{Co}_{20}\text{Cu}_{80}$ (образец № 718) различаются дополнительно рефлексы ГЦК-Co. Это означает, что средний размер нановключений кобальта составляет лишь несколько десятков нм и менее.

Табл. 1

Данные по химическому составу пленок CuCo, их температуре блокирования T_b и среднему размеру кластеров кобальта

№ образца	$T_{\text{блокирования}}, \text{K}$	Диаметр (нм)	at% Co.
725	55±5	7, 6	6
722	80 ± 10	8, 7	8
715	210 + 20	12, 0	11
718	260 ± 25	12, 8	20

Типичные кривые перемагничивания пленок $\text{Co}_{11}\text{Cu}_{89}$ приведены на рис. 1. Пленки имеют гистерезис, а также безгистерезисную, стремящуюся к насыщению ветвь на их кривых перемагничивания (рис. 1, а) при низких температурах измерения, и только безгистерезисное поведение при комнатной температуре (рис. 1, б).

Температурная зависимость остаточной намагниченности пленок приведена на рис. 2. Она отличается от той, которая наблюдалась на пленках AgCo с подобным по кобальту составом [7]. Зависимости на рис. 2 имеют вогнутость, что говорит о некотором интервале температур блокирования, и не строго определенной. Максимальная температура блокирования может быть определена экстраполяцией низкотемпературной части зависимости остаточной намагниченности на ось температур.

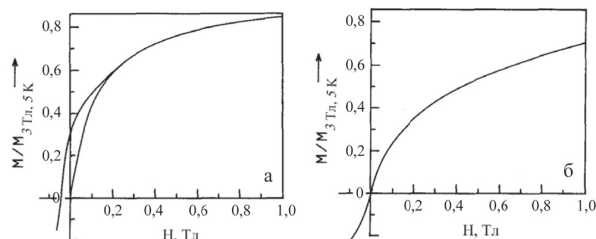


Рис. 1. Типичные кривые перемагничивания пленок $\text{Co}_{11}\text{Cu}_{89}$: (а) — 5 К, (б) — 300 К

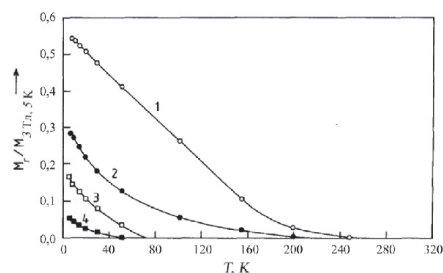


Рис. 2. Температурная зависимость остаточной намагниченности исследованных образцов. Значения приведены к намагниченности при 3 Тл и 5 К. (1) — $\text{Co}_{20}\text{Cu}_{80}$ (2) — $\text{Co}_{11}\text{Cu}_{89}$ (3) — $\text{Co}_8\text{Cu}_{92}$ (4) — $\text{Co}_6\text{Cu}_{94}$ (табл. 1)

Напомним, что средняя температура блокирования образцов, приведенная в табл. 1, рассчитывалась на основании хорошо известного соотношения Бина-Левингстона [1]: $K_A V = 25k_B T_b$, где K_A — константа анизотропии ферромагнитного включения, V — объем этого включения, k_B — постоянная Больцмана и T_b — средняя температура блокирования. Обратим внимание на практически линейный характер зависимости (1) на рис. 2 для образца состава $\text{Co}_{20}\text{Cu}_{80}$. Такая зависимость может указывать на проявление двумерного магнетизма [4]. То есть для указанного состава вкрапления кобальта могут быть вытянутыми (игольчатого типа).

Структура пленок CuCo

Структура пленок чистой меди, осажденной из электролита и при условиях, приведенных ранее представляет собой ГЦК-фазу Cu, состоящую из поликристаллитов размера ~ 700 нм и имеющую слоистое строение. При добавлении в электролит 3,3 г/л $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ структура пленок становится более сложной. Наряду с большими (~ 700 нм) кристаллитами появляются меньшие (порядка 50 нм). Большие кристаллиты образуют двойники. При добавлении в электролит серноокислого кобальта от 10 до 30 г/л осаждаемые пленки становятся мелкодисперсными со средним размером зерен ~ 40 –50 нм. Наблюдаются мелкие вкрапления зерен кобальта между кристаллитами меди (рис. 3).

Электронно-микроскопические и электронографические исследования показывают наличие только рефлексов ГЦК-Cu при содержании кобальта в пленках ≤ 8 ат.%. При увеличении концентрации кобальта до ~ 10 –12 ат.% можно уже рассмотреть дополнительно рефлексы (101) и (100) ГПУ-Co. Для пленок $\text{Co}_{20}\text{Cu}_{80}$ на темнопольных электронно-микроскопических снимках различаются светлые области кобальта размером около 10 нм (рис. 3, б).

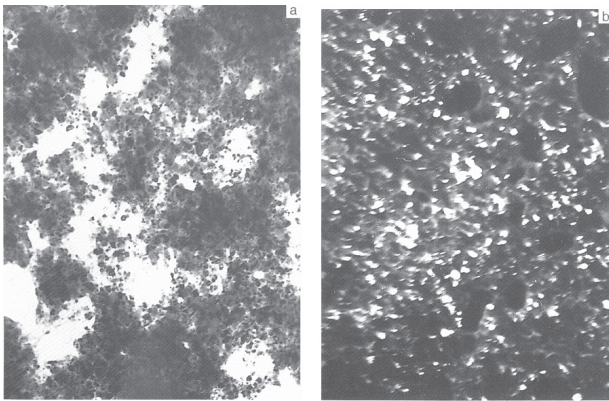


Рис. 3. Светлопольные (а) и темнопольные(б) снимки $Co_{11}Cu_{89}$ пленок (увеличение $\times 30000$)

Влияние состава и отжига на суперпарамагнетизм нанокластерных пленок $CuCo$

Для того чтобы сделать вывод о присутствии в системе свойств «чистого» суперпарамагнетизма, необходимо выполнение двух условий: 1) кривые перемангничивания должны иметь гистерезис при температурах ниже температуры блокирования и быть безгистерезисными при температурах выше температуры блокирования; 2) кривые перемангничивания в координатах поля, нормированного к температуре измерения, должны накладываться друг на друга в области температур выше T_b . В отличие от большого количества работ мы определили [1–7], что даже для наиболее разбавленного в магнитном отношении исследованного сплава Co_6Cu_{94} нельзя говорить об эффекте чистого суперпарамагнетизма (рис. 4). Указанные кривые при температурах заведомо больше температуры блокирования $T_b \sim 50$ К для сплава Co_6Cu_{94} (рис. 4) не накладываются друг на друга. Существенными являются взаимодействия между нанокластерами кобальта в диамагнитной матрице меди.

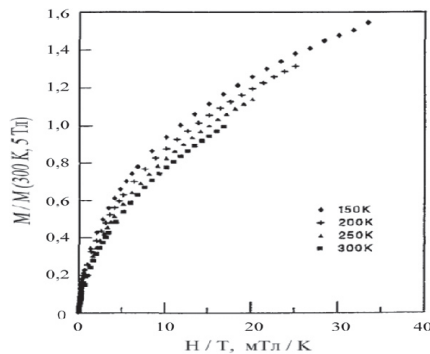


Рис. 4. Намагниченность неотожженной Co_6Cu_{94} пленки как функция приведенного к температуре поля; намагниченность нормирована к значению при температуре 300К и полях 5 Тл

На рис. 5 приведены зависимости обратной начальной восприимчивости в функции температуры измерения для разных температур отжига пленок. В предположении, что в высокотемпературной области магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейса $\chi \sim (T - T_{int})^{-1}$, где T_{int} — температура взаимодействия, она может быть получена экстраполяцией высокотемпературной части. Таким образом, для неотожженного образца состава Co_6Cu_{94} она составляет около 20°К. Для отожженного при 200 °С и 400 °С — соответственно 35 и 50°К. По температуре взаимодействия может быть оценена и энергия взаимодействия нанокластеров кобальта в матрице меди $E_{int} = k_b T_{int} \sim 1,7 \times 10^{-3}$ эВ для неотожженного состава Co_6Cu_{94} . Для составов с большим содержанием кобальта она увеличивается и равна $\sim 3,3 \times 10^{-3}$ эВ для Co_8Cu_{92} , $\sim 4,7 \times 10^{-3}$ эВ для $Co_{11}Cu_{89}$ и $\sim 14 \times 10^{-3}$ эВ для $Co_{20}Cu_{80}$. Такие величины энергии взаимодействия составляют от 1 до 5 % от энергии магнитной кристаллографической анизотропии.

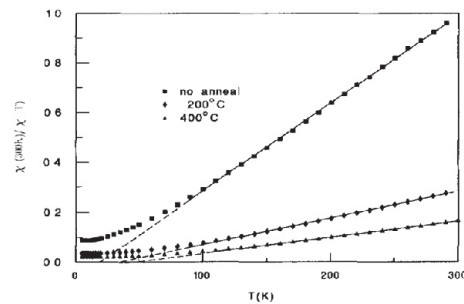


Рис. 5. Температурная зависимость обратной величины восприимчивости для неотожженного и отожженного при 200 °С и 400 °С сплава Co_6Cu_{94} в поле 5 мТл

Таким образом, взаимодействие магнитных кластеров кобальта в диамагнитной матрице меди существенно, что и является причиной невыполнения условий существования классического «чистого» явления суперпарамагнетизма в наногранулированных пленках сплавов $CuCo$ и их взаимодействие растет по мере содержания в пленках кобальта, а также их отжига. Очевидно, что эффекты взаимодействия кластеров кобальта также как их средний размер, а также степень резкости перехода на границе матрица/кластер, будут сказываться на магнитооранспортных свойствах гранулированных систем [2].

Нанокластерные $CuCo$ нанопроволоки

Первоначально интерес к нанопроволокам возник при исследовании многослойных пленочных структур. В них при определенном соотно-

шении толщин чередующихся магнитных и немагнитных слоев, причем в крайне ультратонкой, в несколько нанометров, области был открыт эффект гигантского изотропного магнитосопротивления. Он составлял десятки %, что в несколько раз выше, чем у обычно использовавшегося до этого времени пермаллоя (~ 2,5 %). Этот эффект вызван преимущественным рассеянием электронов проводимости на магнитных моментах чередующихся слоев. Попытки еще более увеличить этот эффект привели к идее использовать геометрию, когда электрический ток не параллелен плоскости пленки и соответственно слоев, а перпендикулярен. В этом случае уже каждый электрон пересекал бы все границы раздела слоев и эффект ожидается в этом случае выше. Но в обычном случае такую геометрию сложно реализовать технически — необходимо из многослойной пленочной структуры фотометрическими методами вытравливать участки, чтобы увеличить сопротивление — даже относительно небольшое изменение электросопротивления на фоне очень малой $\sim 10^{-9}$ Ом его величины технически затруднительно. Выходом оказалось электроосаждение многослойных структур в поры поликарбонатных и оксида алюминия мембран. И первыми это сделали не химики, а физики из Швейцарии, и далее чуть позже из Бристолья (Великобритания). Они не знали, что с химической точки зрения осаждение в поры диаметром 10 нм и длиной 60 мкм (т.е. соотношение диаметр/длина составляет 1:60000) «невозможно» из-за проблем смачивания стенок, капиллярного эффекта и т.д. А физики попробовали и сделали. И действительно магниторезистивный эффект в геометрии, когда электрический ток перпендикулярен плоскости слоев, существенно выше. Из известных литературных данных достигнутое на сегодня значение — это около 70 % при комнатной температуре и ~ 120 при температуре жидкого азота. Такие значения достигнуты на многослойных нанопроволоках CoNoCu/Cu в порах оксида алюминия после отжига.

Мы, к сожалению, оказались не первыми в получении и исследовании многослойных нанопроволок, но первыми в получении и исследовании нанопроволок гранулированного типа [1], а также многослойных со сложным периодом так называемого «спин-клапанного» типа [7]. В настоящей части работы обсудим лишь некоторые аспекты нанопроволок гранулированного типа (неоднородных сплавов).

Нанопроволоки кластерных сплавов CuCo осаждали из электролита состава, в г/л:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} — 30; \text{H}_3\text{BO}_3 — 6,6; \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O} — 20; \text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} — 50$ при $\text{pH} = 5,7$ и комнатной температуре. Как говорилось чуть ранее о сомнениях, возможно ли осуществить процесс электролиза в столь узкие (до 10 нм) и столь относительно длинные (до 60 мкм) поры, оказалось можно. Необходимо лишь использовать существенно более высокие плотности тока осаждения. Не $D_K = 5 \text{ мА/см}^2$, как это было для нанокластерных сплавов подобного состава, а десятки и даже сотни мА в пересчете на 1 см^2 . На одну сторону мембраны (поликарбонатной или оксида алюминия, которые сегодня промышленно выпускаются как различного рода калиброванные фильтры) предварительно напылялся подслоя золота под углом к плоскости мембраны. Таким образом запылялась часть боковых стенок пор снизу, прилегающих к подслою Au. Процесс осаждения начинается именно с этих боковых стенок. Далее заполняется вся нижняя часть поры, и нанопроволока начинает расти уже к поверхности. Если выдерживать время осаждения дальше, то на обратной от подслоя золота поверхности будут появляться выступы (рис. 6), которые далее будут срастаться между собой, образуя сплошной проводящий слой. Это далее удобно для последующих измерений магниторезистивных измерений по двухкомпонентной схеме: снизу мембраны/сверху.

На рис. 7 приведены кривые перемагничивания CuCo нанопроволок, когда намагничивающее поле прикладывается вдоль 7 (а) и перпендикулярно 7 (б) осям нанопроволок. Видна ощутимая разница в магнитном поведении вследствие большого размагничивающего фактора самих нанопроволок. Принимая во внимание, что средний состав нанопроволок содержит около 20 ат.%Co, то в грубом приближении намагниченность нанопроволоки будет около 1/5 от намагниченности чистого кобальта. Это должно привести примерно к размагничивающему полю $\sim 1,7 \text{ кЭ}$, стремящемуся повернуть вектор намагниченности нанопроволок по их оси (т.е. перпендикулярную поверхность пористых мембран, которые используются для получения нанопроволок. Этим и объясняется различие в петлях гистерезиса на рис. 7.

На рис. 8 приведены ZFC-FC кривые нанопроволок. Если для сплошных нанокластерных пленок состава $\text{Co}_{20}\text{Cu}_{80}$ пик на кривых ZFC был в диапазоне 260°K (соответственно такой была и температура блокирования пленок указанного состава), то на рис. 8 просматривается лишь стремление к насыщению. И пик очевидно должен был

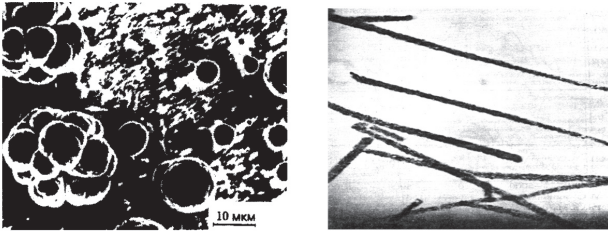


Рис. 6. а — различные участки поверхности алюминиевых мембран после их частичного подрастворения; б — электронно-микроскопическое изображение участка нескольких нанопроволок $\text{Si}_{75}\text{Co}_{25}$ диаметром 10 нм

бы быть где-то около 350 К. Соответственно такой должна быть температура блокирования, и соответствующий ей средний размер нанокластеров должен быть не порядка 12,8 нм (табл. 1), а выше (можно пересчитать используя ранее приводимую формулу Бина-Левингстона). Вероятно одним из объяснений указанного факта может быть вытянутость нанокластеров вдоль оси нанопроволок вследствие их чрезвычайно малого диаметра.

Таким образом, в настоящей работе мы кратко проанализировали структуру и магнитные свойства нового перспективного класса магнитных материалов — нанокластерных пленок и нанопроволок. Их магниторезистивные свойства обсуждаются в работах соответственно [1, 5, 7].

Список использованных источников

1. Федосюк, В.М. Электролитически осажденные пленки и наноструктуры / В.М. Федосюк, Т.А. Точицкий. — Минск: изд. центр БГУ, 2011. — 511 с.
2. Fedosyuk, V.M. Nanogranular electrodeposited magnet: cobalt alloys / V.M. Fedosyuk // In “Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology”, 2004, vol. 2, p. 895–918, edited by N.S. Nalwa, American Scientific Publishers.
3. Точицкий, Т.А. Электролитически осажденные наноструктуры / Т.А. Точицкий, В.М. Федосюк. — Минск: Изд. Центр БГУ, 2002. — 353 с.
4. Федосюк, В.М. Многослойные магнитные структуры / В.М. Федосюк. — Изд. Центр БГУ: Минск, 2000. — 197 с.
5. Федосюк, В.М. Гигантское магнитосопротивление в мультислойных покрытиях / В.М. Федосюк, О.И. Касютнич // Зарубежная радиоэлектроника. Успехи современной радиотехники. — 1997. — № 8. — С. 71–78.
6. Точицкий, Т.А. Двойникование в наноструктурных пленках и нанопроволоках / Т.А. Точицкий, В.М. Федосюк. — Изд. Центр БГУ, 2009, 523 с.
7. Федосюк, В.М. Наноструктурные пленки и наноструктуры / В.М. Федосюк. — Изд. Центр БГУ: Минск, 2006. — 311 с.

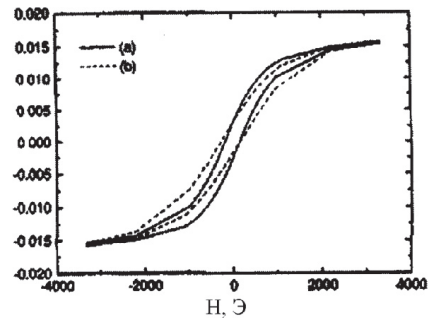


Рис. 7. Кривые перемагничивания SiCo нанопроволок, выращенных на мембранах из оксида алюминия с диаметром пор 0,02 мкм: намагничивающее поле прикладывается вдоль (а) и перпендикулярно (б) осям нанопроволок

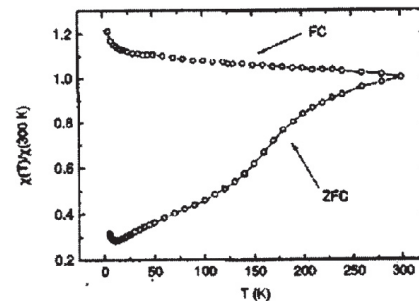


Рис. 8. Температурная зависимость магнитной восприимчивости пленок после охлаждения в нулевом (ZFC) и малом (5 мТл) (FC) магнитных полях