

05,12

Магнитные свойства полученных методом термической лазерной обработки биметаллических наночастиц Au/Co

© А.В. Сосунов, Л.В. Спивак

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
Пермь, Россия

E-mail: alexeisosunov@gmail.com

(Поступила в Редакцию 11 января 2016 г.)

Метод облучения металлических пленок наносекундным импульсным лазером приводит к самопроизвольной организации массивов наночастиц. Данный метод применен для получения биметаллических наночастиц Au/Co на подложке SiO₂. Микроструктура и морфология биметаллических наночастиц исследованы с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что возникающие биметаллические наночастицы имеют полусферическую форму с монокристаллической структурой и средним размером ~ 50 nm. Магнитные свойства этих наночастиц исследованы с помощью вибрационного магнитометра в поперечном и продольном направлениях. Установлено, что направление намагниченности биметаллических наночастиц находится в плоскости подложки, а величины коэрцитивной силы в поперечном и продольном направлениях различаются на 25%. Применение метода вибрационного магнитометра позволяет исследовать различия в магнитном насыщении и коэрцитивной силе массива биметаллических наночастиц на большой площади поверхности. Эти исследования показывают, что анизотропные наномagnиты с требуемой магнитной ориентацией могут быть легко и быстро получены с помощью термической лазерной обработки.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Министерству образования Пермского края (грант С-26/628).

1. Введение

Изготовление рельефных наноструктур, состоящих из дискретных наночастиц, физические (магнитные, полупроводниковые, оптические) свойства которых зависят от формы, размера и межчастичного расстояния, имеет важное значение для нанотехнологий. Существенной является также возможность контроля параметров, отвечающих за физические свойства материала. Магнитные металлические наночастицы могут быть использованы для хранения магнитных данных высокой плотности [1], в высокоскоростных энергонезависимых магнитных запоминающих устройствах [2], магнитооптических технологиях [3,4], биосенсорах [5,6], устройствах катализа [7] и сбора солнечной энергии [8].

В последние годы большой интерес вызвало спонтанное изменение тонкой металлической или биметаллической пленки, которое приводит к появлению наноразмерной структуры под действием процессов самоорганизации. Контролируя выбор металлических пленок и подложек, на которые они наносятся, можно менять внутренние силы поверхностного натяжения и дисперсию так, чтобы модифицировать формирующуюся топологию объекта [9]. Такие наноструктуры обладают уникальными физическими свойствами, простотой получения и низкой стоимостью.

В качестве эффективного способа получения магнитных наночастиц хорошо зарекомендовал себя метод наносекундного импульсного лазерного облучения тонкой биметаллической пленки [10]. В этом методе лазерные импульсы плавят биметаллическую пленку, в

которой происходит спонтанное изменение морфологии. Применение нескольких лазерных импульсов приводит к самоорганизации наночастиц с предсказуемыми размером и межчастичным расстоянием. Самоорганизация является результатом спинодальной осушки [11–13] или термокапиллярного эффекта [14–16]. Теоретические исследования показали, что такие наночастицы могут обладать богатым разнообразием композиционных структур при условии, что исходные металлы не растворяются друг в друге [17]. Уникальность биметаллических наночастиц обусловлена их химическими свойствами [18], а также наличием ферромагнитно-плазмонных физических свойств [19–21]. Изучение магнитных свойств биметаллических наночастиц, полученных таким образом, открывает дополнительные возможности для их применения. Так, например, для металлических наночастиц Co и Ni методом магнитооптического эффекта Керра показано [22], что наблюдаются различия в магнитном насыщении и коэрцитивной силе в зависимости от размера наночастиц.

В настоящей работе предлагается использовать метод вибрационного магнитометра для анализа магнитных характеристик биметаллических наночастиц Au/Co, полученных после облучения тонкой биметаллической пленки наносекундным импульсным лазером. Данный метод позволяет измерять магнитный момент образцов до 10⁻⁶ едм, а также устраняет или минимизирует многие источники ошибок, имеющие место при использовании других методов исследования [23]. Это простой, недорогой и универсальный метод измерения намагниченности образцов в зависимости от темпера-

туры, намагничивающего поля и кристаллографической ориентации.

Целью настоящей работы является изучение намагниченности биметаллических наночастиц Au/Co на большой площади поверхности в поперечном и продольном направлениях с помощью вибрационного магнитометра.

2. Методика эксперимента

Тонкие металлические пленки напылялись на коммерчески доступные подложки SiO₂/Si (300 nm SiO₂; Si *p*-типа) оптического качества методом вакуумного термического испарения. Перед осаждением металлических пленок подложки SiO₂ и металлические нити Au и Co высокой чистоты (99.99%, Alfa Aesar) были очищены с помощью изопропилового спирта в ультразвуковой ванне в течение 15 min. Для испарения нитей использовались высокотемпературные вольфрамовые лодочки. Осаждение пленок проводилось на необогреваемые подложки при давлении ниже 10⁻⁶ Torr. Для того чтобы сохранить однородность металлических пленок, расстояние между подложкой и нитью довели до 12 см. Толщина пленок Au и Co была 20 и 5 nm соответственно. Средняя скорость осаждения металлических пленок контролировалась температурой нити и составляла 2.1 nm/s (~ 1100°C), 0.20 nm/s (~ 1500°C) для Au и Co соответственно.

Такое сочетание металлов было выбрано для того, чтобы объединить различные индивидуальные функциональные свойства в биметаллических наночастицах. Кроме того, Au покрывает Co, препятствуя образованию кластеров, размеры которых значительно превышали бы наноразмерные параметры структуры.

После осаждения тонких пленок Au/Co (20 nm/5 nm) проводилось облучение поверхности образцов с помощью наносекундного импульсного лазера на основе алюмо-иттриевого граната с примесью неодима. Термическая лазерная обработка осуществлялась с использованием третьей гармоники с длиной волны 355 nm. Средняя плотность энергии излучения (между 20 и 40 mJ/cm²) была достаточной для того, чтобы расплавить двухслойную металлическую пленку. Ширина импульса составляла 2 ns, а частота повторений — 10 Hz. Образцы были получены при нормальном падении слегка нефокусированного пучка, имеющего форму гауссиана. Размер образцов составлял 10 × 5 mm. Для получения образцов таких размеров использовался передвижной столик с закрепленным на его поверхности образцом. Скорость перемещения столика составляла 0.01 m/s. Схема процесса облучения биметаллической пленки описана ранее в [9,12].

Полученные наночастицы были охарактеризованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) ZEISS Supra 35 EVO при ускоряющем напряжении 10 kV. В качестве сенсора использовался специализированный высокоразрешающий детектор InLens.

СЭМ-изображения анализировали с помощью специального программного обеспечения, чтобы получить информацию о среднем распределении размера наночастиц.

Состав и кристаллическая структура наночастиц были исследованы с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) FEI F20 Tecnai с возможностью энергодисперсионного рентгеновского анализа и сканирования поверхности. В качестве источника электронов использовалась полевая эмиссионная пушка. Измерения проводились при ускоряющем напряжении 200 keV. Образцы для исследования были подготовлены путем соскоба наночастиц с подложки SiO₂ на пористую углеродную сеточку, покрытую медью. Анализ изображений проводился в режиме Nanoprobe с диаметром пучка 1 nm.

Магнитные свойства массива наночастиц на подложке SiO₂ изучались с помощью вибрационного магнитометра PAR-EG&G. Образец помещался внутрь однородного магнитного поля. Затем он подвергался механическим вибрационным воздействиям по синусоидальному закону вдоль вертикальной оси *Z* с частотой 10⁻³ Hz. Индуцированное напряжение в приемной катушке было пропорционально магнитному моменту образца и не зависело от силы приложенного магнитного поля. Образцы исследовались как в поперечном ($\theta_H = 0^\circ$), так и в продольном ($\theta_H = 90^\circ$) направлении (θ_H — угол между нормалью образца и направлением магнитного поля). Измерения проводились при комнатной температуре.

3. Результаты и их обсуждение

Изучение микроструктуры массива наночастиц Au/Co представлено на рис. 1. Массив полученных наночастиц Au/Co имеет довольно однородную структуру со средним диаметром 52 ± 13 nm. На рис. 2 показаны наноструктура полусферической наночастицы

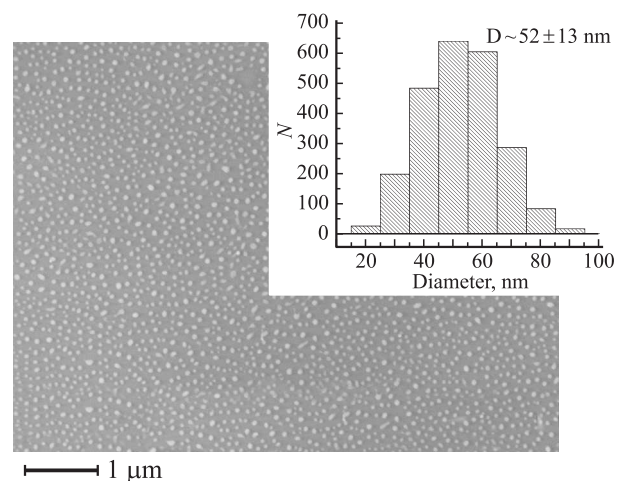


Рис. 1. Микроструктура биметаллических наночастиц Au/Co на подложке SiO₂ и распределение их среднего размера (на вставке).

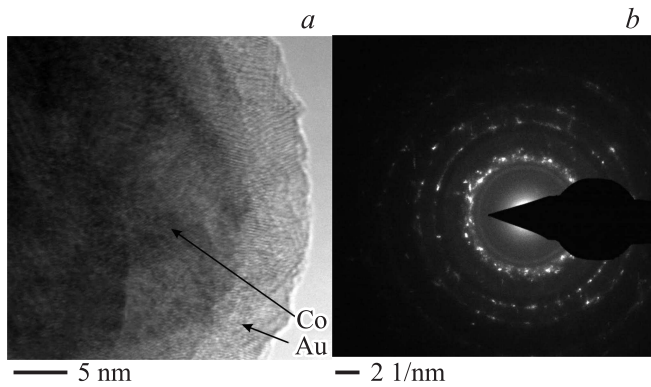


Рис. 2. Изображение биметаллической наночастицы Au/Co, полученное при сверхвысоком увеличении на ПЭМ (a), и изображение дифракции электронов в выбранной области (b).

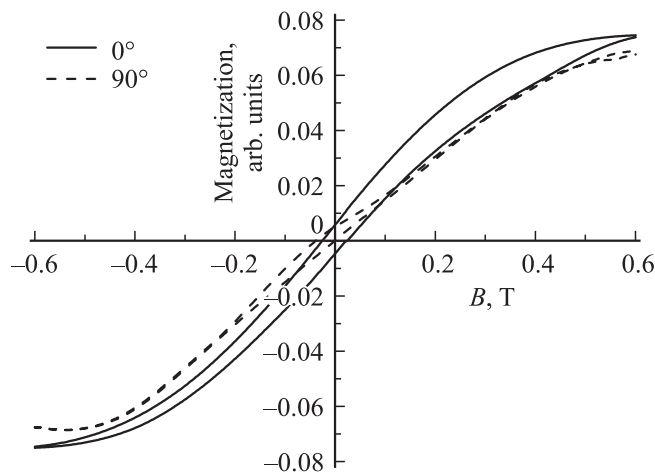


Рис. 3. Кривые намагниченности биметаллических наночастиц Au/Co в поперечном и продольном направлениях.

Au/Co и дифракционная картина, полученные с помощью ПЭМ. Из анализа этих изображений видно, что структура является монокристаллической по типу оболочка—ядро. Результаты энергодисперсионного рентгеновского анализа показали наличие Au:Co в соотношении 22.44 : 4.21 at.%, что хорошо согласуется с толщиной осажденных пленок и результатами ПЭМ.

В [24] показано, что направление намагниченности однодоменных наночастиц Co находится в плоскости подложки при размере частиц 40–75 нм и вне плоскости для более крупных наночастиц Co (75–150 нм). Это связано с отрицательным коэффициентом магнитострикции для Co. Позднее исследования были распространены на сплав Fe₅₀Co₅₀, имеющий положительный коэффициент магнитострикции [25]. Измерения магнитной силовой микроскопии показали, что направление намагниченности полусферических наночастиц Co было преимущественно вне плоскости подложки, в то время как для сплава Fe₅₀Co₅₀ — в этой плоскости. Это в свою очередь связано с магнитострикционной энергией намагниченно-

сти образцов в результате остаточных напряжений при формировании наночастиц наносекундным импульсным лазером ввиду сверхбыстрого охлаждения.

Когда измерения проводятся в поперечном и продольном направлениях большого массива наночастиц, гораздо проще определить, совпадает ли направление намагниченности наночастиц с плоскостью подложки или нет. Другими словами, когда массив наночастиц имеет меньшее поле магнитного насыщения в продольном направлении, чем в поперечном, это будет означать, что ось находится в плоскости подложки, и наоборот. Таким образом, когда будут получены результаты магнитного насыщения как функции угла, можно будет точно определить направление магнитной оси биметаллических наночастиц.

На рис. 3 показаны кривые намагниченности массива биметаллических наночастиц Au/Co в поперечном и продольном направлениях. Сплошная линия соответствует поперечному направлению ($\theta_H = 0^\circ$), а штриховая — продольному ($\theta_H = 90^\circ$). В связи с наличием шумов на кривых намагниченности они были сглажены по ста точкам в OriginPRO.

Общая характеристика петель гистерезиса, полученных с помощью вибрационного магнитометра, показывает, что массив биметаллических наночастиц Au/Co на большой площади поверхности имеет преимущественно направление намагничивания в плоскости подложки в соответствии со средним размером наночастиц ~ 50 нм. Величина магнитного насыщения B_s в поперечном ($\theta_H = 0^\circ$) и продольном ($\theta_H = 90^\circ$) направлениях составляет 0.6 и 0.5 Т, а относительная разница этих значения — 17%, что превышает погрешности измерения ($\sim 5\%$). Эти результаты хорошо согласуются с тем, что сообщалось авторами [24]. Также мы оценили величину коэрцитивной силы B_c при различной геометрии эксперимента. Значения B_c в поперечном ($\theta_H = 0^\circ$) и продольном ($\theta_H = 90^\circ$) направлениях составляют ~ 0.03 и ~ 0.04 Т, а их относительная разница — 25%. Эти результаты показывают, что методом вибрационного магнитометра можно исследовать магнитное поведение (различие в магнитном насыщении и коэрцитивной силе) массива биметаллических наночастиц на большой площади поверхности в зависимости от геометрии эксперимента. Таким образом, метод вибрационного магнитометра может играть важную роль в исследованиях переключения и рассеяния в различных магнитных устройствах.

Следует подчеркнуть (рис. 3), что образец в продольном направлении стремится к суперпарамагнитному состоянию, так как наночастицы в основном являются однодоменными (рис. 1). Это также согласуется с [26].

4. Заключение

С помощью облучения наносекундным импульсным лазером получены массивы магнитных биметалличе-

ских наночастиц Au/Co на подложке SiO₂. Биметаллические наночастицы Au/Co имеют полусферическую форму с монокристаллической структурой по типу оболочка–ядро. Исследование намагниченности полученных образцов проводилось с помощью вибрационного магнитометра в поперечном и продольном направлениях при 20°C. В результате проведенного исследования показано, что направление намагниченности биметаллических наночастиц Au/Co со средним размером ~ 50 nm совпадало с плоскостью подложки. Оценена величина коэрцитивной силы биметаллических наночастиц Au/Co при различной геометрии эксперимента. Относительная разница составила 25%.

Установлено, что методом вибрационного магнитометра можно исследовать различие в магнитном насыщении и коэрцитивной силе массива биметаллических наночастиц на большой площади поверхности в зависимости от геометрии эксперимента.

Проведенные исследования магнитных свойств лазерно-индуцированных самоорганизующихся наночастиц полусферической формы могут быть важными для определения требуемых размеров и формы таких частиц, а также понимания происходящих процессов с учетом различных приложений.

Авторы благодарны G. Sumanasekera (University of Louisville) за помощь в проведении эксперимента и участие в обсуждении работы.

Список литературы

- [1] M. Todorovic, S. Schuttz, J. Wong, A. Scherer. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 2516 (1999).
- [2] S.Y. Chou, P.R. Krauss, L. Kong. *J. Appl. Phys.* **79**, 6101 (1996).
- [3] M. Saleno, J.R. Krenn, B. Lamprecht, G. Schider, H. Ditlbacher, N. Felidj, A. Leitner, F.R. Aussenegg. *Opto-Electron. Rev.* **10**, 217 (2002).
- [4] S. Tsunashima. *J. Phys. D* **34**, R87 (2001)
- [5] A. Shipway, E. Katz, I. Willner. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 18 (2000).
- [6] M. Alavirad, L. Roy, P. Berini. *IEEE J. Select. Top. Quant. Electron.* **20**, 3, 4600308 (2014).
- [7] D. Wang, Y. Li. *Adv. Mater.* **23**, 1044 (2011).
- [8] I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno, P.P. Kamat. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 2385 (2006).
- [9] J. Trice, D.G. Thomas, C. Favazza, R. Sureshkumar, R. Kalyanaraman. *Phys. Rev. B* **75**, 235439 (2007).
- [10] H. Krishna, N. Shirato, S. Yadavali, R. Sachan, J. Strader, R. Kalyanaraman. *ACS Nano* **5**, 470 (2011).
- [11] H. Krishna, N. Shirato, C. Favazza, R. Kalyanaraman. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 8136 (2009).
- [12] C. Favazza, R. Kalyanaraman, R. Sureshkumar. *Nanotechnology* **17**, 4229 (2006).
- [13] C. Favazza, J. Trice, H. Krishna, R. Kalyanaraman, R. Sureshkumar. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 153118 (2006).
- [14] C. Favazza, J. Trice, R. Kalyanaraman, R. Sureshkumar. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 043105 (2007).
- [15] J. Trice, C. Favazza, D. Thomas, H. Garcia, R. Kalyanaraman, R. Sureshkumar. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 017802 (2008).
- [16] A.K. Gangopadhyay, H. Krishna, C. Favazza, C. Miller, R. Kalyanaraman. *Nanotechnology* **18**, 485606 (2007).
- [17] M. Khenner, S. Yadavali, R. Kalyanaraman. *Phys. Fluids* **23**, 122105 (2011).
- [18] K.H. Ng, H. Liu, R.M. Penner. *Langmuir* **16**, 4016 (2000).
- [19] R. Sachan, S. Yadavali, N. Shirato, H. Krishna, V. Ramos, G. Duscher, S.J. Pennycook, A.K. Gangopadhyay, H. Garcia, R. Kalyanaraman. *Nanotechnology* **23**, 275604 (2012).
- [20] M. Abe, T. Suwa. *Phys. Rev. B* **70**, 235103 (2004).
- [21] R. Sachan, G. Duscher, R. Kalyanaraman, H. Garcia, S. Pennycook. *Microsc. Microanal.* **18**, 1388 (2012).
- [22] N. Shirato, H. Krishna, A.K. Gangopadhyay, R. Kalyanaraman. *Proc. SPIE* **7767**, 77670Q (2010).
- [23] S. Foner. *Rev. Sci. Instrum.* **30**, 548 (1959).
- [24] H. Krishna, C. Miller, L. Longstreth-Spoor, Z. Nussinov, A.K. Gangopadhyay, R. Kalyanaraman. *J. Appl. Phys.* **103**, 073902 (2008).
- [25] H. Krishna, A.K. Gangopadhyay, J. Strader, R. Kalyanaraman. *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 356 (2011).
- [26] А.В. Сосунов, Л.В. Спивак, В.К. Хеннер, Г. Суманасекера. *Фундам. пробл. соврем. материаловедения* **12**, 300 (2015).