

01.08.10

Моделирование структуры гомогенных нанопроволок $\text{Co}_{80}\text{Cu}_{20}$ по данным ядерного магнитного резонанса

© С.А. Чупраков

Институт физики металлов УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: chuprakov@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 23 марта 2024 г.

В окончательной редакции 23 марта 2024 г.

Принята к публикации 31 марта 2024 г.

Предложена трехмерная модель кластеров меди в гомогенных нанопроволоках $\text{Co}_{80}\text{Cu}_{20}$, позволившая интерпретировать экспериментальные спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ^{59}Co . По данным ядерного магнитного резонанса показано, что в нанопроволоках $\text{Co}_{80}\text{Cu}_{20}$ атомы меди склонны к кластеризации в объеме кобальта, размер кластеров оценивается в 30 атомов. Моделирование экспериментальных спектров ЯМР показало, что в гомогенных нанопроволоках с составом $\text{Co}_{80}\text{Cu}_{20}$ формируются кластеры меди, имеющие протяженную форму.

Ключевые слова: нанопроволоки, интерфейсы, ЯМР ^{59}Co , моделирование, шероховатость.

DOI: 10.61011/FTT.2024.04.57784.65

1. Введение

В последние годы значительный интерес вызывают нанопроволоки (НП) — одномерные наноструктуры, обладающие особыми магнитными свойствами. Их уникальность обусловлена и малыми размерами (нано-размерный магнетизм) и сильной анизотропией формы. Популярный способ получения таких структур — матричный синтез — электрохимическое заполнение различными металлами пор в темплате — специальной матрице. Выделяют два основных вида матриц: трековые мембраны [1] и пористый оксид алюминия [2]. Параметры нанопроволок определяются матрицей, условиями роста и составом ростового электролита. Матричный синтез позволяет в широком диапазоне варьировать как состав, так и геометрические свойства (плотность размещения, направление роста, диаметр). Развитие нанопроволок было последовательным: нанопроволоки из одного металла, гомогенные из сплава двух или нескольких металлов, гетерогенные, состоящие из чередующихся слоев различных металлов.

Существует ряд работ, посвященных синтезу и изучению слоев нанопроволок с чередующимися слоями 3d-металлов (кобальт, никель, железо) и немагнитной меди. Так, в [3] представлено приготовление нанопроволок из чередующихся слоев кобальта и меди, в которых наблюдался эффект гигантского магнитосопротивления, величина которого составляла примерно 15%. В работе [4] изучались гетерогенные нанопроволоки Co/Cu диаметром 50–200 нм, с различной толщиной кобальтовых слоев. Было установлено, что при изменении соотношения толщины и диаметра нанопроволок изменяются их магнитные свойства (магнитосопротивление, процесс перемангничивания). Авторами работы [5] были исследованы нанопроволоки с чередующимися слоями кобальта

или железа с медными. Было показано, что подобно, как и в двумерных слоевых системах, магнитные свойства зависят от толщины немагнитного слоя. Использование слоевых нанопроволок из двух различных металлов для генерации электромагнитного излучения терагерцовой частоты было предложено в работе [6]. В виду востребованности для практического применения низкоразмерных систем, а также технического и фундаментального интереса, из-за физически малых геометрических размеров этих объектов требуются локальные методы исследования.

Одним из эффективных методов исследования нанопроволок является мёссбауэровская спектроскопия, позволяющая оценить величину магнитного поля на ядре и его изменение при варьировании локального окружения ядра и намагниченности. С помощью этого метода в работе [7] были изучены гомогенные проволоки из сплавов FeNi , FeCo . Установлено влияние ростового напряжения (т.е. скорости роста), диаметров нанопроволок на параметры спектра и показана корреляция последних с рентгеноструктурными данными. Другим популярным методом исследования локальной структуры объекта является метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Ранее метод ЯМР уже применялся [8–10] для исследования структуры нанопроволок. В работе [8] исследованы гомогенные нанопроволоки из чистого кобальта, сплава $\text{Co}_{85}\text{Cu}_{15}$, гетерогенные нанопроволоки Co/Cu , с номинальными толщинами слоев 10 нм, длиной 6 мкм, диаметром пор 50 нм, материал мембраны — поликарбонат. Авторы показали перераспределение интенсивностей резонансных линий, соответствующих ГЦК- и ГПУ-фазам кобальта, в гомогенных проволоках из чистого кобальта. Оценили соотношение интенсивностей резонансных линий от ядер ^{59}Co и показали, что в гомогенных нанопроволоках из сплава

$Co_{85}Cu_{15}$ преобладает фаза ГЦК, сделали вывод о том, что в этих проволоках формируются кластеры меди в объеме кобальта.

В статье [9] использованы мембраны из поликарбоната толщиной $6\ \mu m$ (диаметр пор $50\ nm$) и анодированного оксида алюминия толщиной $60\ \mu m$ (диаметр пор $200\ nm$). Показано влияние диаметра пор и наличие органических добавок на кристаллическую структуру нанопроволок: соотношение кобальта в фазах ГПУ и ГЦК.

В настоящей работе для интерпретации экспериментальных спектров ЯМР с целью определения структуры гомогенных кобальт-содержащих нанопроволок предлагается способ трехмерного моделирования кластеров меди в атомном масштабе.

2. Образцы и методика эксперимента

В работе исследуются нанопроволоки, для приготовления которых использовались темплатные матрицы из полиэтилентерефталатной пленки. Толщина пленки $10\ \mu m$, диаметр пор $100\ nm$, поверхностная плотность пор — $1.2 \cdot 10^{-9}$ пор на cm^2 . Приготовление пленок выполнено методом гальванического осаждения.

Регистрация спектров ЯМР на ядрах ^{59}Co в отсутствие внешнего магнитного поля была выполнена на модернизированном импульсном фазокогерентном спектрометре ЯМР SXP 4100 производства компании „Bruker“. Спектры ЯМР были записаны методом развертки по частоте в диапазонах частот $130\text{--}260\ MHz$. Запись спектров осуществлялась при температуре жидкого гелия ($4.2\ K$) в локальном магнитном поле — внешнее магнитное поле отсутствовало. Сигнал спинового эха формировался последовательностью двух когерентных радиочастотных импульсов $\tau_{pulse,x} - \tau_{del} - 2\ \tau_{pulse,y} t_{del} - echo$ (модифицированная импульсная последовательность Хана), создающих в резонансной катушке с образцом переменное магнитное поле с амплитудой круговой компоненты $H_1 \approx 10\ Oe$. Длительность импульсов τ_{pulse} составляла $0.7\ \mu s$, временной промежуток τ_{del} между импульсами составлял $13\ \mu s$. Шаг изменения частоты составлял $1\ MHz$. Для устранения искажения спектров за счет интерференционных эффектов и переходных процессов в резонансном контуре применялась последовательность с альтернированием фазы РЧ-импульсов. Для увеличения соотношения сигнал/шум осуществлялось многократное накопление сигнала. Амплитуда РЧ-импульса возбуждения контролировалась посредством поддержания постоянной наводимой на антенне $50\ Ohm$ амплитуды сигнала на всем частотном диапазоне.

3. Моделирование и обсуждение

На рис. 1 показан спектр ЯМР нанопроволок из чистого кобальта. Линия I_{FCC} на частоте $218\ MHz$ возникает от атомов кобальта в ГЦК-фазе. Линия I_{HCP} на частоте $226\ MHz$ соответствует атомам кобальта в фазе

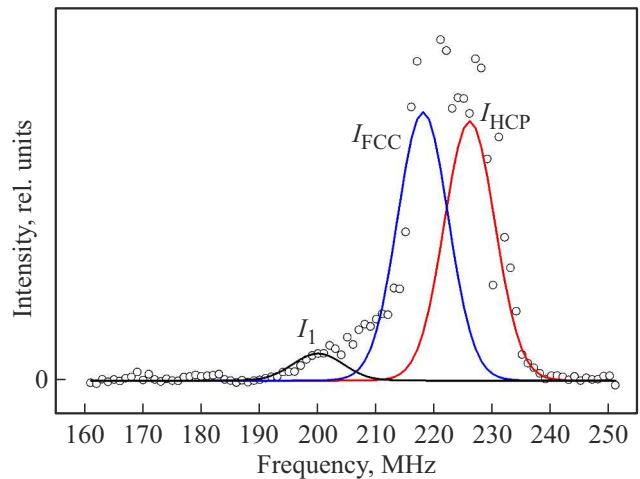


Рис. 1. Спектр ЯМР нанопроволок из чистого кобальта.

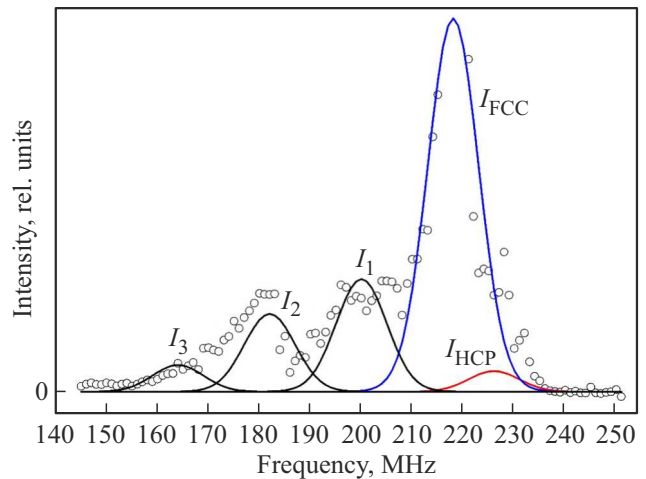


Рис. 2. Спектр ЯМР нанопроволок $Co_{80}Cu_{20}$.

с гексагональной структурой (ГПУ). Преобладание фазы ГЦК, вероятно, связано с тем, что при быстром росте нанопроволок возникают значительные растягивающие напряжения [11]. Альтернативной причиной может являться изменение кислотности раствора, которая также может влиять на формирование кристаллической решетки определенного типа: ГЦК или ГПУ [12]. Линия низкой интенсивности на частоте примерно $200\ MHz$, вероятно, возникает от примесей в процессе синтеза.

На рис. 2 показан спектр ЯМР нанопроволок $Co_{80}Cu_{20}$. В нанопроволоках с составом $Co_{80}Cu_{20}$ доминирует резонансная линия I_{FCC} , что можно связать с тем, что совместное осаждение кобальта и меди, которая имеет ГЦК-структуру, приводит к осаждению кобальта с преимущественно кубической структурой. ГЦК-структура кобальта наведенная медью наблюдалась и в сверхрешетках Co/Cu [13]. На спектрах ядерного магнитного резонанса нанопроволок $Co_{80}Cu_{20}$ можно видеть, что формируется низкочастотная область спектра вплоть до $155\ MHz$: резонансные линии I_1, I_2, I_3

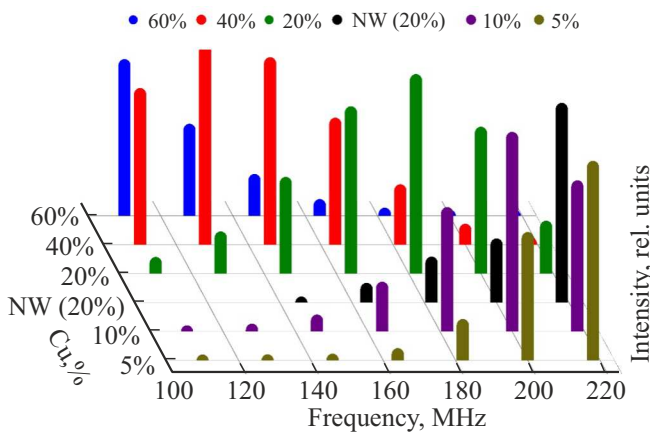


Рис. 3. Биномиальное распределение типов координации ядра-зонда ^{59}Co в нанопроволоках $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x$ ($x = 5, 10, 20, 40, 60$) и экспериментальные данные ЯМР нанопроволок $\text{Co}_{80}\text{Cu}_{20}$.

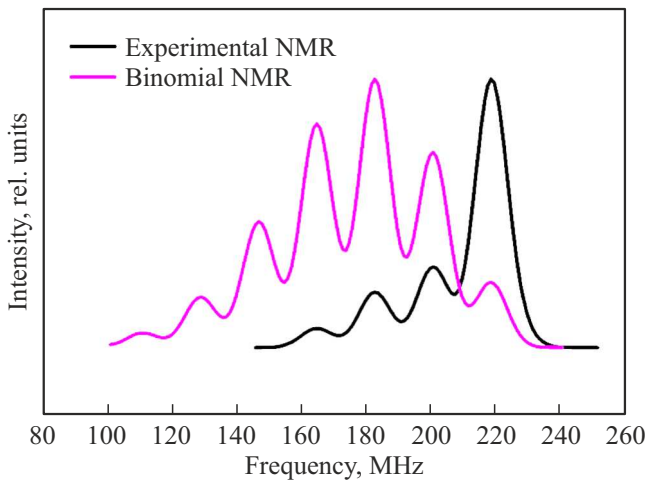


Рис. 4. Модельный спектр ЯМР для биномиального распределения типов координации атомов ^{59}Co в нанопроволоках $\text{Co}_{80}\text{Cu}_{20}$ и экспериментальный спектр ЯМР нанопроволок $\text{Co}_{80}\text{Cu}_{20}$.

на частотах 200, 182, 164 МГц соответственно. Эти линии соответствуют атомам кобальта в ГЦК-решетке, у которых 1–3 атома меди в координации [14].

Оценим характер распределения атомов меди в кобальте. Для этого построим биномиальное распределение типов ближайшего окружения ядра-зонда в нанопроволоках $\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x$ ($x = 5, 10, 20, 40, 60$) и сопоставим с экспериментально определенным распределением типов ближайшего окружения в нанопроволоках $\text{Co}_{80}\text{Cu}_{20}$ (рис. 3).

На рис. 3 можно видеть, что при увеличении x происходит смещение резонансной линии наибольшей интенсивности в область низких частот.

Смоделируем спектр ЯМР нанопроволок $\text{Co}_{80}\text{Cu}_{20}$, в которых конфигурации ближайшего окружения ^{59}Co описывается биномиальным распределением и сравним его с экспериментальным спектром ЯМР нанопроволок $\text{Co}_{80}\text{Cu}_{20}$ (рис. 4).

На рис. 4 видно, что смоделированный и экспериментальный спектры отличаются кардинально. Как было показано в работе [15], размещение атомов меди в объеме кобальта, в случае нанопроволок $\text{Co}-\text{Cu}$, не описывается статистическим распределением. Интенсивность резонансных линий пропорциональна количеству атомов кобальта с различной координацией: без атомов меди, 1–3 атома меди. Тогда отношение $I_{\text{FCC}}/(I_1 + I_2 + I_3) \approx 1.84$ характеризует фактическую долю атомов кобальта без меди в первой координационной сфере.

Для теоретической оценки характера взаимного расположения атомов меди, предположим, что в объеме матрицы (нанопроволок) атомы меди распределены равномерно среди атомов кобальта. Исходя из этого будем считать, что число $N(k)$ атомов Co , имеющих соседями k атомов Cu , можно оценить из закона биномиального распределения [15]. Поскольку число атомов в первой координационной сфере в случае кристаллической структуры ГЦК равно 12, то

$$N(k) = \left(\frac{12}{k}\right) x^k (1-x)^{12-k}, \quad (1)$$

где x — объемная концентрация меди в нанопроволоке.

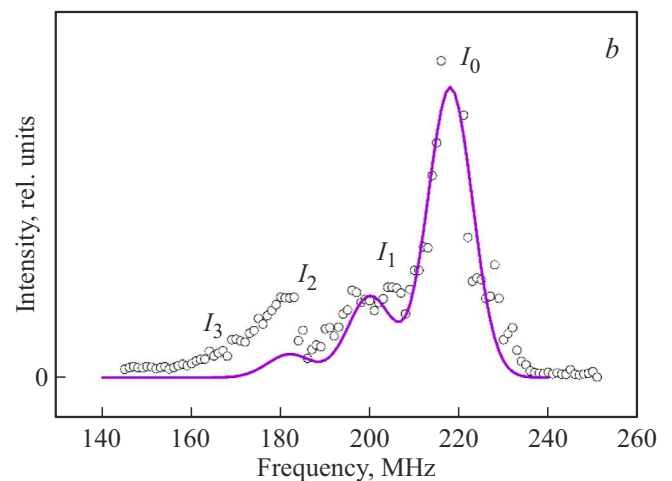
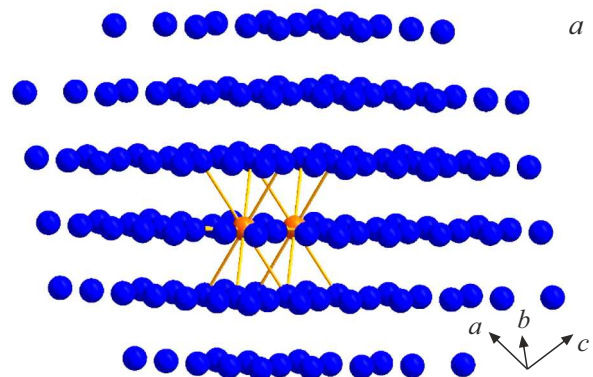


Рис. 5. Размещение двух атомов меди в объеме кобальта (а). Результат моделирования спектра ЯМР, при размещении двух атомов меди в объеме кобальта (б).

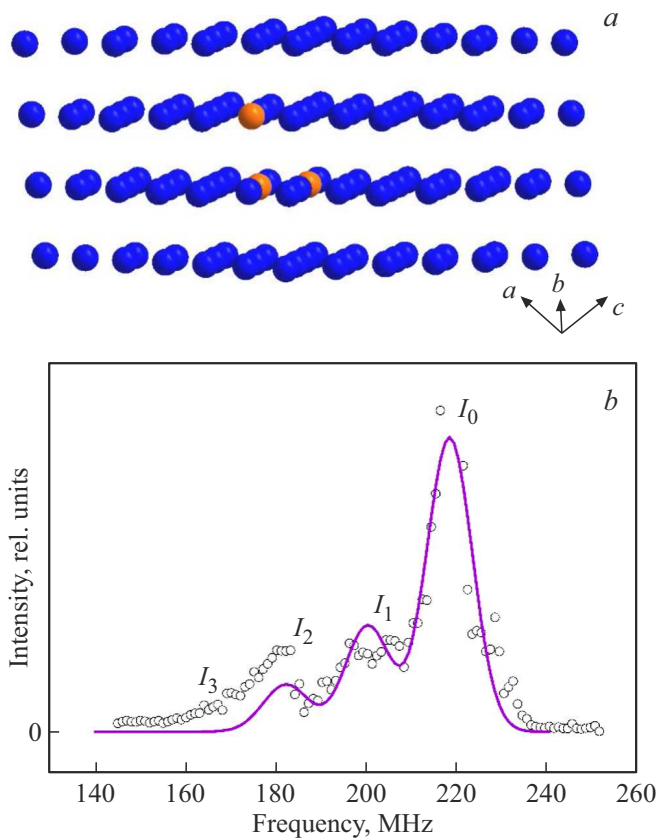


Рис. 6. Размещение трех атомов меди в объеме кобальта (a). Результат моделирования спектра ЯМР при размещении трех атомов меди в одном атомном слое в объеме кобальта (b).

Принимая во внимание, что в исследуемых нанопроволоках $x = 0.2$, получим отношение

$$N(I_{FCC}) / ((N(1) + N(2)) \approx 0.14,$$

что значительно меньше полученного из эксперимента отношения

$$I_{FCC} / (I_1 + I_2 + I_3) = 1.84.$$

Столь значительное расхождение может свидетельствовать о неравномерном распределении атомов меди. По-видимому, в исследованных нанопроволоках медь осаждается в виде кластеров. Для оценки среднего размера такого кластера со стороной L и объемом L^3 была использована модель, предложенная авторами [8]. Предполагается, что медные кластеры являются кубическими и состоят из L^3 атомов, для каждого кластера существует $N(k)$ атомов Co, у которых k соседей атомов меди, тогда

$$N(k) = \frac{x}{1-x} \frac{n(k)}{L^3}, \quad k = 1, 2, 4, \quad (2)$$

$$N(0) = 1 - [N(1) + N(2) + N(4)], \quad (3)$$

где x — концентрация меди в нанопроволоках. Используя $x = 20\%$ и соотношение $I_{FCC} / (I_1 + I_2) = 1.84$,

получим, что средний размер кластера Cu объемом L_3 составляет примерно 30 атомов.

Отметим, что формирование кластеров Cu в двухкомпонентных нанопроволоках наблюдалось и ранее: например, в работе [16] были изучены нанопроволоки Cu–Ni и методом просвечивающей электронной микроскопии было обнаружено формирование отдельных фаз (кластеров) меди или оксида меди размером 5–20 nm.

Выполним трехмерное моделирование кластера меди в объеме кобальта. Возьмем некоторый объем атомов кобальта и последовательно смоделируем различные размещение атомов меди в этом объеме. Первый шаг — внедрение одного атома меди — не будем рассматривать подробно, поскольку такое внедрение формирует лишь 12 атомов кобальта с одним атомом меди в координации, что приведет к тривиальной форме спектра ЯМР. На рис. 5, a и b показана визуализация структуры нанопроволок при двух атомах меди в объеме кобальта и смоделированный спектр ЯМР соответственно.

Из приведенных рисунков можно видеть, что представленное внедрение двух атомов кобальта в медный слой дает удовлетворительное совпадение модельного и экспериментального спектров ЯМР. Продолжим раз-

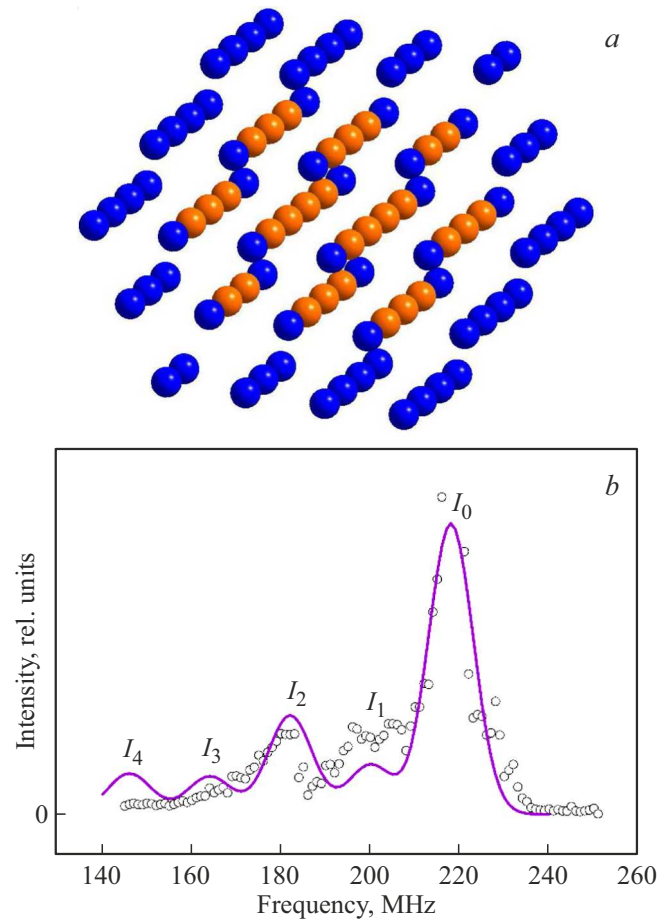


Рис. 7. Кластер меди в объеме кобальта, 30 атомов (a). Результат моделирования спектра ЯМР кластера меди в объеме кобальта (b).

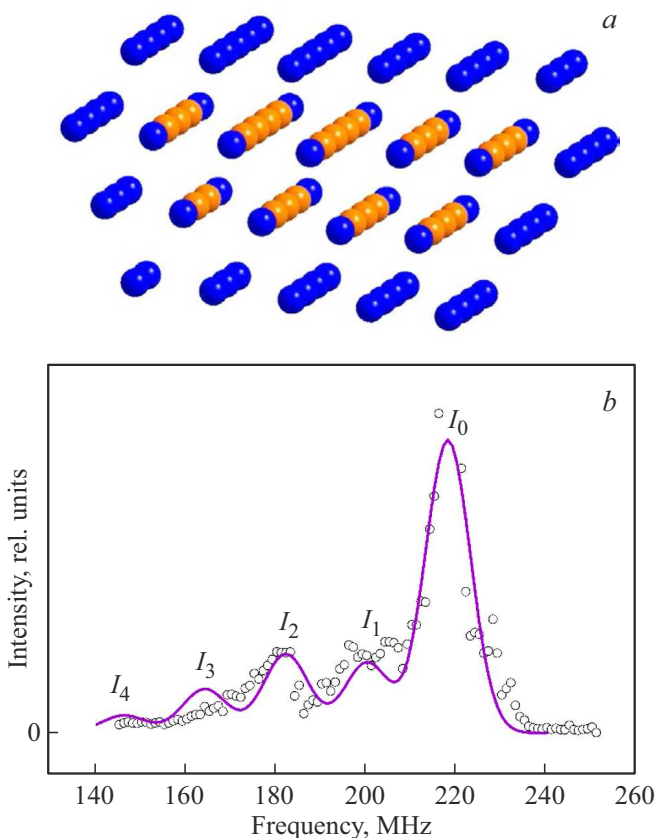


Рис. 8. Кластер меди в объеме кобальта, 28 атомов (а). Результат моделирования спектра ЯМР кластера меди в объеме кобальта (b).

витие модели посредством добавления третьего атома меди в атомный слой, где уже размещены два атома меди (рис. 6, а) и сопоставим модельный спектр ЯМР с экспериментальным спектром ЯМР (рис. 6, b).

Полученный спектр ЯМР в результате моделирования имеет лучшее совпадение с экспериментальным спектром ЯМР. Согласно оценке размера кластера, построим кластер меди, состоящий из 30 атомов (рис. 7, а) и, соответствующий этому кластеру модельный спектр ЯМР (рис. 7, b).

Сделаем кластер тоньше, что уменьшит число атомов кобальта с четырьмя атомами меди в координации. Увеличение площади и уменьшение объема кластера (рис. 8, а) при одной и той же агломерации позволяет увеличить долю атомов кобальта с одним атомом меди в координации (рис. 8, b).

Соответствие модельного и экспериментального спектров ЯМР можно считать отличным. Таким образом, с помощью трехмерного моделирования структуры гомогенных нанопроволок $\text{Co}_{80}\text{Cu}_{20}$ были построены модельные спектры ЯМР, позволившие интерпретировать экспериментальные спектры ЯМР: в гомогенных нанопроволоках $\text{Co}_{80}\text{Cu}_{20}$ размещение атомов меди в объеме кобальта не описывается статистическим распределением

ем — в объеме кобальта формируются кластеры меди, имеющие протяженную форму.

4. Выводы

1. Показано, что при переходе от гомогенных нанопроволок из чистого кобальта к гомогенным нанопроволокам с составом $\text{Co}_{80}\text{Cu}_{20}$, приготовленных методом электроосаждения, доминирует фаза ГЦК и формируется низкочастотная область спектра вплоть до 155 МГц, означающая существование атомов меди с 1–3 атомами меди в ближайшем окружении.

2. Показано, что размещение атомов меди в объеме кобальта, в случае исследуемых нанопроволок, не описывается статистическим распределением, а атомы меди склонны к кластеризации. Оценка агломерации кластеров меди на основании данных ядерного магнитного резонанса показала, что кластеры состоят из примерно 30 атомов.

3. Предложена трехмерная модель кластера меди в объеме кобальтовых гомогенных нанопроволок, позволяющая построить модельные спектры ядерного магнитного резонанса для интерпретации экспериментальных спектров ЯМР.

4. С помощью трехмерного моделирования показано, что для описания экспериментальных спектров ядерного магнитного резонанса необходимо максимизировать площадь и минимизировать объем кластеров меди — они должны иметь протяженную форму.

Благодарности

Автор выражает благодарность Д.Л. Загорскому за предоставленные нанопроволоки.

Финансирование работы

Работа государственного в рамках государственного задания „Функция“ Г.р. № 122021000035-6.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.R. Martin. *Science* **266**, 5193, 1961 (1994).
- [2] H. Masuda, K. Fukuda. *Science* **268**, 5216, 1466 (1995).
- [3] L. Piraux, J.M. George, J.F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela, A. Fert. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 19, 2484 (1994).
- [4] J. Wong, P. Greene, R.K. Dumas, K. Liu. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 3, 032504 (2009).
- [5] D.A. Cherkasov, D.L. Zagorskii, R.I. Khaibullin, A.E. Muslimov, I.M. Doludenko. *Phys. Solid State* **62**, 9, 1695 (2020).
- [6] Y.V. Gulyaev, S.G. Chigarev, A.I. Panas, E.A. Vilkov, N.A. Maksimov, D.L. Zagorskii, A.S. Shatalov. *Tech. Phys. Lett.* **45**, 3, 271 (2019).

- [7] D.L. Zagorskiy, K.V. Frolov, S.A. Bedin, I.V. Perunov, M.A. Chuev, A.A. Lomov, I.M. Doludenko. *Phys. Solid State* **60**, 11, 2115 (2018).
- [8] V. Scarani, B. Doudin, J.-P. Ansermet. *J. Magn. Magn. Mater.* **205**, 2–3, 241 (1999).
- [9] P. Scholzen, G. Lang, A. Andreev, A. Quintana, J. Malloy, C. Jensen, K. Liu, J.-B. d’Espinoise de Lacaillerie. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 11898 (2022).
- [10] G.J. Strijkers, J.H.J. Dalderop, M.A.A. Broeksteeg, H.J.M. Swagten, W.J.M. de Jonge. *J. Appl. Phys.* **86**, 9, 5141 (1999).
- [11] J.R. Roos, J.-P. Celis, M.D. Bonte. In: *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*. VCH, N.Y. (1991). 481 с.
- [12] F. Li, T. Wang, L. Ren, J. Sun. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 45, 8053 (2004).
- [13] Y. Suzuki, T. Katayama, H. Yasuoka. *J. Magn. Magn. Mater.* **104–107**, 1843 (1992).
- [14] G.Y. Guo, H. Ebert. *Phys. Rev. B* **53**, 5, 2492 (1996).
- [15] Chojcan. *J. Alloys Comp.* **264**, 1–2, 50 (1998).
- [16] O.M. Zhigalina, I.M. Doludenko, D.N. Khmelinin, D.L. Zagorskiy, S.A. Bedin, I.M. Ivanov. *Crystallography Rep.* **63**, 3, 480 (2018).

Редактор Т.Н. Василевская