

01.08.10

## Характер распределения кластеров меди в кобальтсодержащих нанопроволоках

© С.А. Чупраков

Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: chuprakov@imp.uran.ru

Поступила в Редакцию 23 октября 2024 г.

В окончательной редакции 24 октября 2024 г.

Принята к публикации 24 октября 2024 г.

Предложен способ применения метода ядерного магнитного резонанса для определения структуры нанопроволок с составом  $\text{Co}_{80}\text{Cu}_{20}$ . Исследованы нанопроволоки приготовленные с применением темплатных матриц методом электролитического осаждения. Толщина пор составляет  $10\ \mu\text{m}$ , диаметр пор —  $100\ \text{nm}$ . Определена структура гомогенных нанопроволок из меди и кобальта с помощью анализа данных ядерного магнитного резонанса на  $^{59}\text{Co}$  в локальном поле и трехмерного моделирования. На основе анализа спектров ядерного магнитного резонанса получена информация о характере распределения сверхтонких полей в исследуемых нанопроволоках, а также о количестве атомов кобальта с различными типами ближайшего окружения. Основываясь на данных о количестве атомов кобальта, в координации которых отсутствуют атомы меди, установлено, что в этих нанопроволоках реализуется кристаллическая структура типа ГЦК. Ранее, оценка и сопоставление интенсивности резонансных линий показали, что в объеме кобальта формируются кластеры агломерацией около 30 атомов. Трехмерное моделирование позволило уточнить форму этих кластеров. На основе анализа спектров ядерного магнитного резонанса и трехмерного моделирования, с учетом состава нанопроволок, сделаны выводы о структуре гомогенных кобальтсодержащих нанопроволок.

**Ключевые слова:** нанопроволоки, ядерный магнитный резонанс, моделирование, кластеры.

DOI: 10.61011/FTT.2024.11.59316.273

### 1. Введение

Информация о структуре низкоразмерных систем является необходимой для понимания и анализа наблюдающихся в этих системах явлений, однако, в силу малости объектов, исследуемые структурные особенности имеют атомные масштабы и их определение является сложной экспериментальной задачей. Активно исследуемым типом наноматериалов являются ферромагнитные кобальтсодержащие нанопроволоки [1–4]. Нанопроволоки применяются в устройствах магнитной записи, спиновой электроники и датчиках [5]. Они находят свое применение микроэлектромеханических системах [6], магниточувствительных сенсорах [7], устройствах хранения данных [8]. Также нанопроволоки активно исследуются для их применения в системах терагерцового излучения, открывающих возможности для создания суперскоростных систем связи [9]. Наконец, в нанопроволоках  $\text{Co}/\text{Cu}$ , при соблюдении некоторых условий, возможна реализация эффекта гигантского магнитосопротивления, а материалы в которых наблюдается этот эффект имеют не только большое практическое значение, но и затрагивают фундаментальные вопросы в области спинтроники [10].

Одним из актуальных способов приготовления нанопроволок является метод матричного синтеза [11–14]. Существует два типа применяемых матриц: пористый оксид алюминия [15,16] и полимерные трековые мембраны [17,18]. На структуру этих нанопроволок влияет

тип используемой матрицы, состав электролита, режим приготовления [19,20] ввиду малых размеров исследуемых структурных особенностей необходимо применение локальных методов исследования. В работе [21] для исследования гомогенных нанопроволок  $\text{FeNi}$  и  $\text{FeCo}$  применялся метод мессбауэровской спектроскопии, позволяющей оценить величину магнитного поля на ядре и его изменение в зависимости от координации ядра-зонда. Однако этот метод неприменим для нанопроволок  $\text{CoCu}$ . Другим локальным методом является метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), позволяющий оценить распределение сверхтонких полей в нанопроволоках. Ранее, метод ЯМР применялся для исследования нанопроволок из чистого кобальта, нанопроволок с составом  $\text{Co}_{85}\text{Cu}_{15}$ , слоистых нанопроволок  $\text{Co}/\text{Cu}$  [18]. В этой работе показано влияние концентрации электролита и содержания меди в нем на интенсивность резонансных линий, характеризующих тип кристаллической структуры. В работе [22] оценено влияние диаметра пор в мембранах и присутствие органических добавок на тип кристаллической структуры в нанопроволоках. В статье [23] автором проведено сравнение гомогенных нанопроволок из чистого кобальта и с составом  $\text{Co}_{80}\text{Cu}_{20}$ . Было показано, что в гомогенных кобальтсодержащих нанопроволоках с составом  $\text{Co}_{80}\text{Cu}_{20}$  формируются кластеры меди протяженной формы из примерно 30 атомов.

Однако вопрос о структуре нанопроволок — характере размещения медных кластеров в объеме нанопро-



Рис. 1. Измерительная катушка для записи сигнала ЯМР от ядер  $^{59}\text{Co}$  для нанопроволок: вид сверху (а) и вид сбоку (b).

волокон — остался открытым. В настоящей работе представлен анализ спектров ЯМР и данных трехмерного моделирования в атомном масштабе для определения структуры кобальтсодержащих гомогенных нанопроволок с составом  $\text{Co}_{80}\text{Cu}_{20}$ .

## 2. Образцы и методика эксперимента

Для приготовления нанопроволок использовались темплатные матрицы из полиэтилентерефталатной пленки. Толщина матрицы составляла  $10\ \mu\text{m}$ , диаметр пор —  $100\ \text{nm}$ , плотность пор была  $1.2 \cdot 10^{-9}$  пор на  $\text{cm}^2$ . Приготовление нанопроволок осуществлялось методом электроосаждения. Подробное описание методики приготовления и использованного оборудования приведено в работе [24].

Запись спектров ядерного магнитного резонанса на ядрах  $^{59}\text{Co}$  была выполнена в локальном поле при температуре жидкого гелия  $4.2\ \text{K}$ . Для записи спектров использовался модернизированный импульсный фазокогерентный спектрометр ЯМР SXP 4100 произведенный компанией „Bruker“. Запись спектров ЯМР осуществлялась методом развертки по частоте в диапазоне частот  $250\text{--}140\ \text{MHz}$ . Сигнал спинового эха формировался последовательностью двух когерентных радиочастотных (РЧ) импульсов — импульсная последовательность солид-эхо. Для записи сигнала ЯМР от ядер  $^{59}\text{Co}$  была изготовлена измерительная катушка типа плоский соленоид (рис. 1).

В эксперименте использовались квадратные пластины размером  $10 \times 10\ \text{mm}$ , вырезанные из мембраны. Эти пластины размещались и центрировались в измерительной катушке датчика ЯМР с помощью кварцевых проставок. Используемая импульсная последовательность РЧ-импульсов создавала в катушке с образцом переменное магнитное поле с амплитудой круговой компоненты примерно  $12\ \text{Oe}$ . Задержка между импульсами составляла  $13\ \mu\text{s}$  при длительности РЧ-импульсов  $0.7\ \mu\text{s}$ . Шаг

записи спектра ЯМР —  $1\ \text{MHz}$ . В импульсной последовательности было применено альтернирование фазы РЧ-импульсов в целях уменьшения искажения спектров ЯМР из-за интерференционных эффектов и переходных процессах в резонансном контуре. Измерения были выполнены при постоянстве амплитуды РЧ-импульса на всей ширине экспериментального спектра ЯМР.

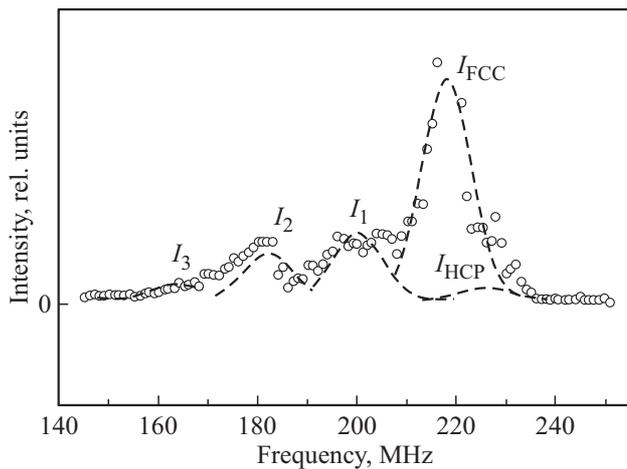
## 3. Результаты и обсуждение

Приведем некоторые пояснения, какие данные, в рамках этой работы, мы извлекаем из экспериментальных спектров ядерного магнитного резонанса. Из-за сверхтонкого взаимодействия на ядрах  $^{59}\text{Co}$  формируется локальное магнитное поле, величина и направление которого зависит от структурных и магнитных особенностей координации ядра-зонда. Метод ЯМР позволяет оценить распределение локальных полей в исследуемых нанопроволоках. Так, для атома  $^{59}\text{Co}$  размещенного в кристаллической решетке типа ГЦК, расчетная величина локального поля составляет  $-22.8\ \text{T}$  [25], экспериментально определенное значение:  $-21.6\ \text{T}$  [25]. Замещение одного атома кобальта на атом меди в координации ядра-зонда приводит к уменьшению резонансной частоты примерно на  $16\text{--}18\ \text{MHz}$ . Связь величины локального поля и резонансной частоты определяется гиромагнитным отношением. Зависимость величины сверхтонкого поля от типа координации описывается выражением:

$$H_{hf} \approx H_{hf}^b - \Delta H_{hf}^1 (n^b - n^1), \quad (1)$$

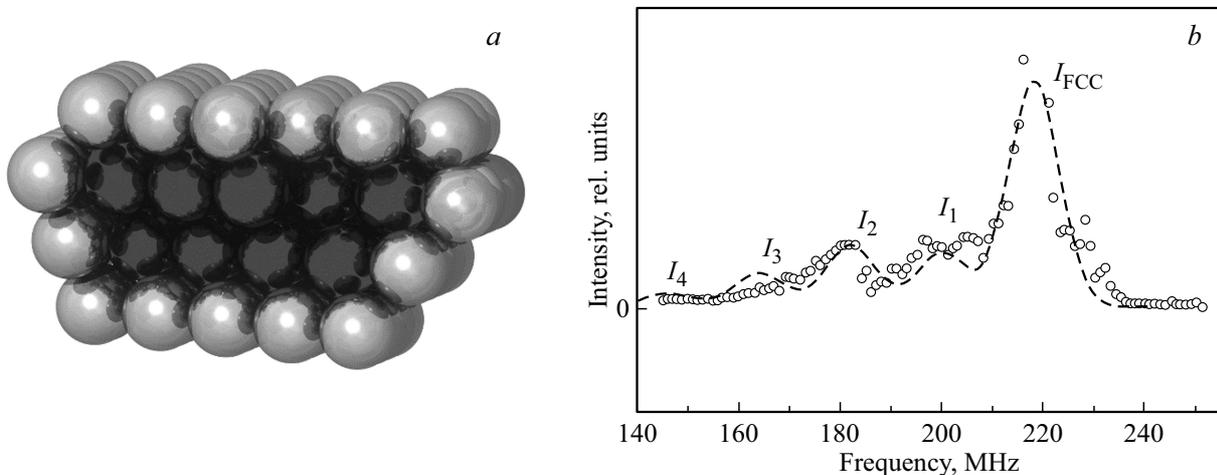
где  $H_{hf}^b$  — сверхтонкое поле в объемном материале,  $n^b$  — координационное число в объемном материале, величина сдвига  $\Delta H_{hf}^1$  ( $-1.8\text{--}-1.6\ \text{T}$  [26]),  $n^1$  — число атомов кобальта в ближайшем окружении.

На рис. 2 показан экспериментальный спектр ЯМР и результат его обработки для нанопроволок с составом  $\text{Co}_{80}\text{Cu}_{20}$ .



**Рис. 2.** Экспериментальный (окружности) и рассчитанный (пунктирные линии) спектры ЯМР нанопроволок с составом  $\text{Co}_{80}\text{Cu}_{20}$ .

На рис. 2 линия  $I_{\text{FCC}}$  соответствует атомам кобальта, окруженным атомами кобальта при кристаллической структуре ГЦК, линия  $I_{\text{HCP}}$  соответствует атомам кобальта в кристаллической решетке типа ГПУ. Малое значение интенсивности  $I_{\text{HCP}}$  можно связать совместным осаждением кобальта и меди, последняя из которых имеет ГЦК структуру. Формирование ГЦК структуры, обусловленное медью, наблюдалось, например, в сверхрешетках [27]. Линии  $I_1$  (200 МГц),  $I_2$  (182 МГц),  $I_3$  (164 МГц), в соответствии с выражением (1), характеризуют число атомов кобальта, в ближайшем окружении которых от одного до трех атомов меди соответственно. В работе [23] было показано, что в этих нанопроволоках формируются кластеры меди протяженной формы и агломерацией около 30 атомов. Опишем структуру этих нанопроволок с помощью трехмерного моделирования и расчетных и экспериментальных данных ЯМР.



**Рис. 3.** (a) Кластер из 28 атомов меди (черные шары) окруженный атомами кобальта (серые шары). Атомный слой перед наблюдателем не показан. (b) Экспериментальный (окружности) и рассчитанный (пунктирная линия) спектры ЯМР для этой структуры.

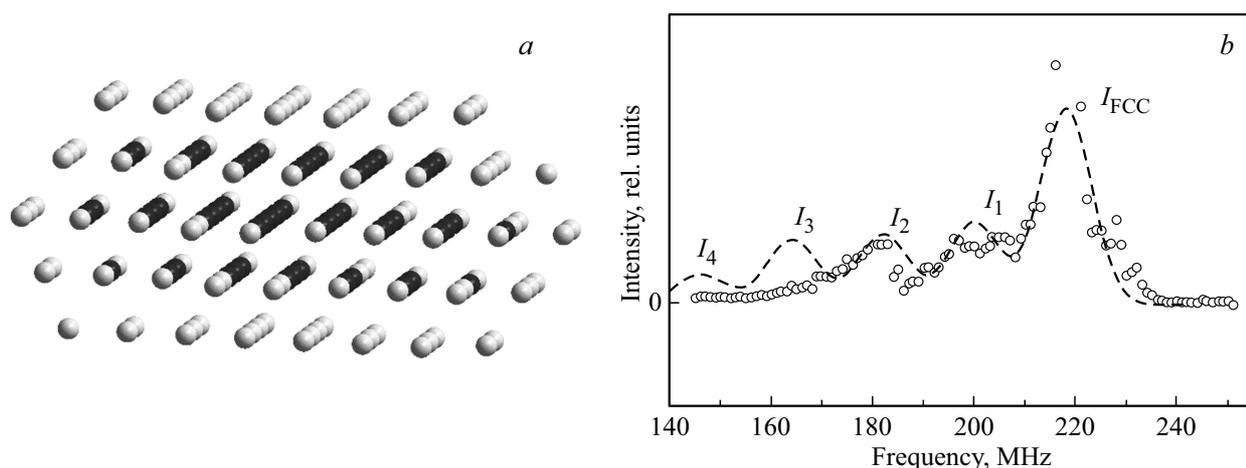
**Таблица 1.** Число атомов кобальта с различными типами координации. Модель кластера меди из 63 атомов

Число атомов меди в координации	Число атомов Co
1	38
2	32
3	30
4	14
5	4

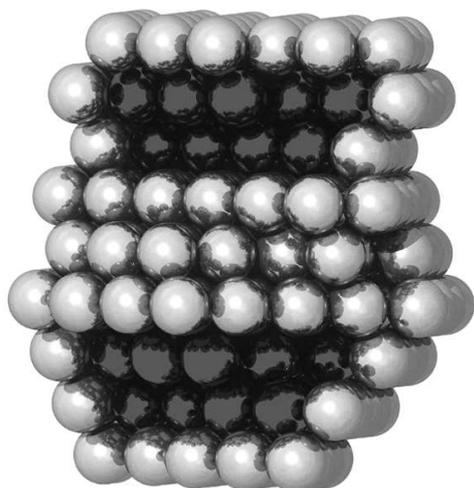
Так как нанопроволоки имеют состав  $\text{Co}_{80}\text{Cu}_{20}$ , то на 20 атомов меди должно приходиться 80 атомов кобальта. Оценка агломерации кластера, по данным ядерного магнитного резонанса, составляет 28 атомов. Следовательно, при таком составе нанопроволок должно быть не меньше 112 атомов кобальта. На рис. 3 показана трехмерная модель кластера меди окруженного атомами кобальта (рис. 3, a) и рассчитанный спектр ЯМР (рис. 3, b).

Как указано выше, из соображений состава  $\text{Co}_{80}\text{Cu}_{20}$ , на 28 атомов кластера меди должно приходиться 112 атомов кобальта. Однако, число атомов, формирующих оболочку медного кластера, составляет лишь 75 атомов, что отличается от номинального состава нанопроволок. Резонансные линии  $I_1$ – $I_4$  рассчитанного спектра находятся в согласии с экспериментальными данными. На этом этапе имеют место две сложности: во-первых, это расхождение номинального состава нанопроволок и оценки состава по данным ЯМР и, во-вторых, эмпирическая оценка интенсивности резонансной линии  $I_{\text{FCC}}$ . Оценим, как повлияет увеличение размера кластера на количество и типы координации атомов кобальта и, соответственно, рассчитанный спектр ЯМР (рис. 4).

На рис. 4 показан кластер, состоящий из 63 атомов меди (черные шары), 118 атомов кобальта (серые шары) формируют оболочку кластера. В табл. 1 показано количество атомов кобальта с различной координацией.



**Рис. 4.** (a) Кластер из 63 атомов меди (черные шары) окруженный атомами кобальта (серые шары). (b) Экспериментальный (окружности) и рассчитанный (пунктирная линия) спектры ЯМР для кластера из 63 атомов меди.



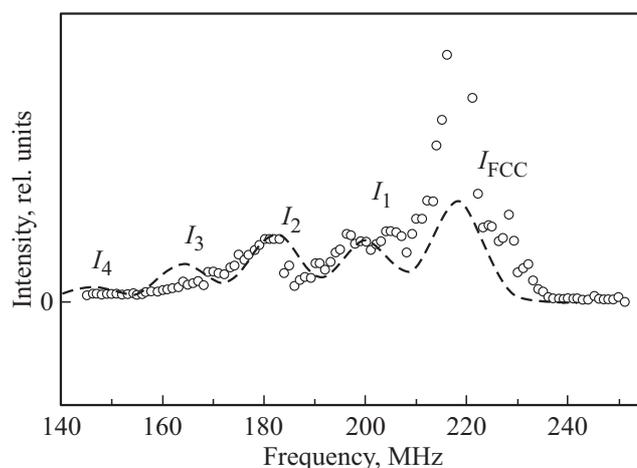
**Рис. 5.** Два кластера из 28 атомов меди каждый (черные шары), окруженный атомами кобальта (серые шары). Оболочки кластеров разделены одним атомным слоем кобальта. Атомный слой перед наблюдателем не показан.

На рассчитанном спектре ЯМР (рис. 4, b) видно, что резонансная линия  $I_3$  имеет интенсивность значительно большую, чем на экспериментальном спектре. Это связано с тем, что увеличивается поверхность кластера и возникает большее число атомов кобальта с тремя атомами меди в координации, в сравнении с кластером с меньшей площадью поверхности. Резюмируя, можно сказать, что увеличение размера кластера приводит к отклонению от номинального состава и формируется резонансная линия  $I_3$  с избыточной интенсивностью.

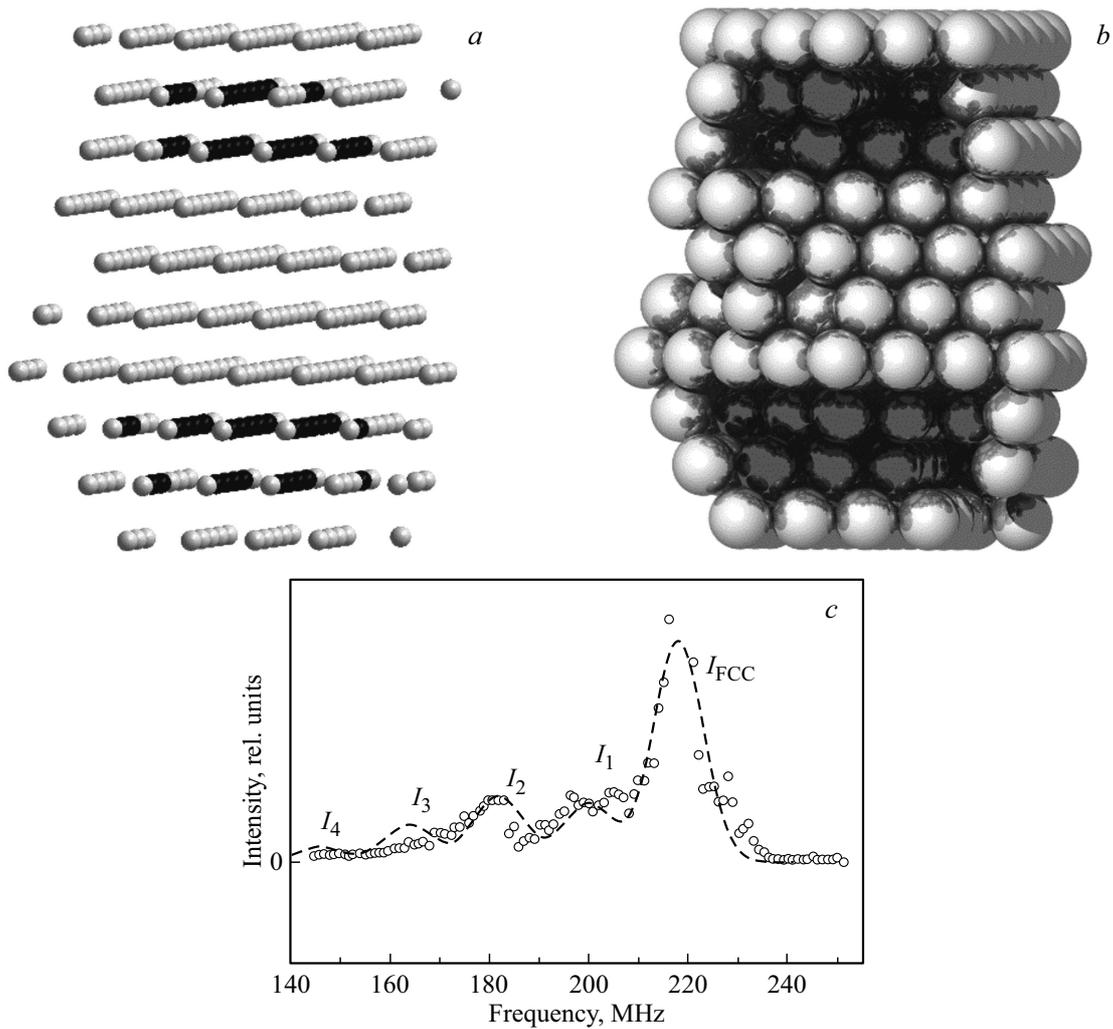
Вернемся к модели кластера из 28 атомов меди и построим два таких кластера. Если предположить, что у каждого из двух кластеров меди индивидуальная оболочка из кобальта, то кластеры меди, в среднем, будут разделены двумя атомными слоями кобальта. В этой

ситуации отсутствуют атомы кобальта без атомов меди в координации и, следовательно, резонансная линия  $I_{FCC}$ . Так как линия  $I_{FCC}$  имеет наибольшую интенсивность из всех резонансных линий спектра ЯМР, то в макроскопической модели должны присутствовать атомы кобальта, в координации которых отсутствуют атомы меди. Вторая координационная сфера в используемом подходе не учитывается. Разместим эти атомы в виде атомного слоя, разделяющего два кластера (рис. 5).

В модели двух кластеров меди, разделенных одним атомным слоем из атомов кобальта, показанной на рис. 5, 56 атомов меди (2 кластера по 28 атомов) и 236 атомов кобальта. Из 236 атомов кобальта 156 атомов приходится на оболочки кластеров, а 80 атомов на разделяющий эти кластеры атомный слой кобальта. В табл. 2 показано количество атомов кобальта с различной координацией.



**Рис. 6.** Экспериментальный (окружности) и рассчитанный (пунктирная линия) спектры ЯМР для двух кластеров из 28 атомов меди окруженных атомами кобальта и разделенных одним атомным слоем кобальта.



**Рис. 7.** Два кластера меди (черные шары) из 28 атомов с оболочками из кобальта (серые шары) и двумя атомными слоями кобальта между кластерами (а). Визуализация этой структуры (b). Экспериментальный (кружки) и рассчитанный (пунктирная линия) спектры ЯМР этой структуры (c).

**Таблица 2.** Число атомов кобальта с различными типами координации. Два кластера меди по 28 атомов

Число атомов меди в координации	Число атомов Co
0	80
1	48
2	54
3	30
4	12

Такой структуре соответствует рассчитанный спектр ЯМР, приведенный на рис. 6.

На рассчитанном спектре на рис. 6 можно видеть высокий уровень совпадения для резонансных линий  $I_1$ – $I_4$ , но линия  $I_{FCC}$  имеет слишком низкую интенсивность. Увеличим толщину слоя кобальта от одного до двух

атомных слоев. Схематичное представление получившейся структуры показано на рис. 7, а, визуализация — на рис. 7, b, рассчитанный спектр ЯМР — на рис. 7, c.

Можно видеть, что рассчитанный спектр предложенной модели позволяет описать экспериментальный спектр ЯМР. Предложенная структура состоит из 372 атомов, из которых 56 атомов меди, 156 атомов кобальта формируют оболочки кластера, 160 атомов приходится на два атомных слоя, разделяющих кластеры меди. Необходимо отметить, что представленной модели структуры соответствует состав нанопроволок  $Co_{85}Cu_{15}$ . Однако, это отклонение не кажется существенным из-за особенностей технологии приготовления.

#### 4. Заключение

На основе интерпретации экспериментальных спектров ЯМР предложена трехмерная модель структуры

гомогенных нанопроволок с номинальным составом  $\text{Co}_{80}\text{Cu}_{20}$ : нанопроволоки состоят из кластеров меди, агломерацией примерно 30 атомов. Кластеры меди имеют оболочку из атомов кобальта. Оболочки кластеров разделены двумя атомными слоями кобальта. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что исследуемые нанопроволоки имеют отклонение от номинального состава:  $\text{Co}_{85}\text{Cu}_{15}$ .

### Благодарности

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

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме „Функция“ № 122021000035-6.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] V. Petrova, A.A. Corrao, S. Wang, Y. Xiao, K.W. Chapman, E.E. Fullerton, P.G. Khalifah, P. Liu. *RSC Adv.* **12**, **33**, 21153 (2022).
- [2] K. Gandha, K. Elkins, N. Poudyal, X. Liu, J.P. Liu. *Sci. Rep.* **4**, 5345 (2014).
- [3] J. Bran, M. Jean, R. Lardé, X. Sauvage, J.M. Le Breton, A. Pautrat. *J. Korean Phys. Soc.* **62**, **12**, 1744 (2013).
- [4] P. Schio, F. Vidal, Y. Zheng, J. Milano, E. Fonda, D. Demaille, B. Vodungbo, J. Varalda, A.J.A. de Oliveira, V. Etgens. *Phys. Rev. B* **82**, 094436 (2010).
- [5] E. Walter, R. Penner, H. Liu, K. Ng, M. Zach, F. Favier. *Surf. Interface Anal.* **34**, 409 (2002).
- [6] G. Schiavone, M.P.Y. Desmulliez, A.J. Walton. *Micromachines* **5**, **3**, 622 (2014).
- [7] M.M. Maqableh, X. Huang, S.Y. Sung, K.S.M. Reddy, G. Norby, R. Victoria, B.J. Stadler. *Nano Lett.* **12**, **8**, 4102 (2012).
- [8] P. Fricoteaux, C. Rousse. *J. Electroanal. Chem.* **733**, 53 (2014).
- [9] Ю. Гуляев, С. Чигарев, А. Панас, Е. Вилков, Н. Максимов, Д. Загорский, А. Шаталов. *Письма в ЖТФ* **45**, **6**, (2019).
- [10] Y. Lei, X. Zhang, W. Nie, Y. Zhang, Q. Gao, F. Gao, Z. Li, A. Sun, F. Liu, Y. Cheng, G. Xu, J. Guo. *JES* **168**, **11**, 112507 (2021).
- [11] M. Tian, N. Kumar, T. Mallouk, M. Chan. *Phys. Rev. B* **78**, 0454171 (2008).
- [12] X. Duan, Y. Wang, L. Bao, W. Zhou, N. Bai, G. Yun. *Appl. Phys. Expr.* **15**, **9**, 095001 (2022).
- [13] A. Samardak, Y. Jeon, V. Samardak, A. Kozlov, K. Rogachev, A. Ognev, E. Jeong, G.W. Kim, M.J. Ko, A. Samardak, Y.K. Kim. *Small* **18**, (2022).
- [14] C. Fernández-González, A. Guedeja-Marrón, B.L. Rodilla, A. Arché-Nuñez, R. Corcuera, I. Lucas, M.T. González, M. Varela, P. de la Presa, L. Aballe, L. Pérez, S. Ruiz-Gómez. *Nanomaterials* **12**, **15**, 2565 (2022).
- [15] A. Nazemi, A. Najafian, S.A. Seyed Sadjadi. *Superlattices Microstruct.* **81**, 1 (2015).
- [16] C.R. Martin. *Science* **266**, 5193, 1961 (1994).
- [17] O.M. Zhigalina, I.M. Doludenko, D.N. Khmelenin, D.L. Zagorskiy, S.A. Bedin, I.M. Ivanov. *Crystallogr. Rep.* **63**, **3**, 480 (2018).
- [18] V. Scarani, B. Doudin, J.-P. Ansermet. *J. Magn. Magn. Mater.* **205**, 2–3, 241 (1999).
- [19] P. Wang, L. Gao, Z. Qiu, X. Song, L. Wang, S. Yang, R.-i. Murakami. *J. App. Phys.* **104**, **6**, 064304 (2008).
- [20] V. Prida, V. Vega, J. García, L. Iglesias, B. Hernando, I. Mínguez Bacho. In: *Electrochemical Methods for Template-Assisted Synthesis of Nanostructured Materials*. Vázquez M., editor. Woodhead Publishing; Cambridge, UK, 2015, 3 с.
- [21] Д. Загорский, К. Фролов, С. Бедин, И. Перунов, М. Чуев, А. Ломов, И. Долуденко. *ФТТ* **60**, **11**, 2075 (2018).
- [22] P. Scholzen, G. Lang, A. Andreev, A. Quintana, J. Malloy, C. Jensen, K. Liu, J.-B. d’Espinoise de Lacaille. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 11898 (2022).
- [23] Ч. С.А. *ФТТ* **66**, **4**, 510 (2024).
- [24] S. Chuprakov, I. Blinov, D. Zagorskii, D. Cherkasov. *Phys. Met. Metallogr.* **122**, **9**, 869 (2021).
- [25] G.Y. Guo, H. Ebert. *Phys. Rev. B* **53**, **5**, 2492 (1996).
- [26] H.A.M. de Gronckel, K. Kopinga, W.J.M. de Jonge, P. Panissod, J.P. Schillé, F.J.A. den Broeder. *Phys. Rev. B* **44**, **16**, 9100 (1991).

Редактор А.Н. Смирнов