

PACS numbers: 61.46.Nk, 68.37.Lp, 68.55.J-, 73.50.Lw, 73.61.At, 73.63.Bd, 81.15.Ef

Двошарові плівки Cu/наночастинки Ni/підкладка

В. О. Зленко, С. І. Проценко

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

Одержано тонкі плівки Ni на поліімідних підложжях методом термічного випаровування у вакуумі. Виконано апробацію методики одержання рівномірно розподілених по поверхні полімерного підложжя масивів металічних наночастинок шляхом диспергування тонких плівок Ni під час термовідпалювання у вакуумі. Досліджено мікроструктуру та терморезистивні властивості тонкоплівкового твердого розчину (Cu, Ni), одержаного на основі диспергованих плівок нікелю.

Thin films of Ni on polyimide substrates are fabricated by thermal evaporation in a vacuum. Approbation of technique for fabrication of arrays of the metal nanoparticles uniformly distributed over the polymer substrate by dispersion of thin Ni films during a thermal annealing in a vacuum is performed. Microstructure and thermoresistive properties of thin-film (Cu, Ni) solid solution obtained on the base of dispersed nickel films are studied.

Получены тонкие плёнки Ni на полиимидных подложках методом термического испарения в вакууме. Выполнена апробация методики получения равномерно распределённых по поверхности полимерной подкладки массивов металлических наночастиц путём диспергирования тонких плёнок Ni при термическом отжиге в вакууме. Исследована микроструктура и терморезистивные свойства тонкоплёночного твёрдого раствора (Cu, Ni), полученного на основе диспергированных плёнок никеля.

Ключові слова: термічне випаровування, диспергування плівок, металеві наночастинки, термічний коефіцієнт опору.

(Отримано 17 червня 2011 р.)

1. ВСТУП

Розроблення та удосконалення метод одержання упорядкованих ма-

сивів металевих наночастинок з можливістю контролю їх структурно-фазового стану, форми та морфології залишається на сьогодні актуальним як з точки зору вивчення фізичних властивостей, так і використання масивів наночастинок у мікроелектроніці, сенсорній техніці, медицині тощо. Багато робіт присвячено методам хемічної синтези наночастинок, які не завжди забезпечують можливість контролювати вищевказані параметри. До того ж застосування таких метод у більшості випадків пов'язане з необхідністю виключення або зменшення поверхневої взаємодії між одержуваними частинками шляхом введення сурфактантів, закріплення на поверхні чи в об'ємі інертної матриці. Так у роботі [1] розглядається методика синтезу наночастинок Ni з нітрату нікелю та олеату натрію. Зазначена можливість контролю розміру одержуваних частинок за допомогою зміни температури розкладання сполук. У той же час відсутній механізм контролю форми частинок та спостерігається часткова оксидизація, яку дослідники пояснюють поверхневою адсорбцією молекул олеату на поверхні наночастинок Ni. У роботі [2] описаний процес одержання нанорозмірних частинок нікелю з розчину $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Хоча розмір частинок залежить від температури синтезу та початкової концентрації розчину, контроль їх форми залишається досить складною задачею. Синтеза наночастинок Fe–Ni з Ni(II)-ацетілацетонату та Fe(III)-ацетілацетонату описана в роботі [3], в якій зазначена можливість управління морфологією та розміром одержуваних наночастинок шляхом введення сурфактантів у розчини, що реагують.

Дана робота присвячена вивченню методики одержання рівномірно розподілених масивів наночастинок Ni на поверхні полімерної підкладки шляхом диспергування тонких металевих плівок при термовідпалюванні у вакуумі. Наведені результати дослідження морфології та терморезистивних властивостей одержаних на основі диспергованих плівок нікелю тонкопліткових твердих розчинів (Cu, Ni).

Згідно з діаграмою фазових станів Cu та Ni на всьому проміжку концентрації компонент утворюють твердий розчин [4], параметер ґратниці якого залежить від концентрації складових згідно з Веґардовим правилом. Дане твердження експериментально підтверджене в роботах різних авторів, хоча використання різних методик та умов одержання стопів дає різне узгодження з вищевказаним правилом. Плівкові стопи (Cu, Ni) привертають до себе увагу з точки зору деяких особливостей їх магнетних властивостей таких як сильна перпендикулярна анізотропія, обмінна взаємодія, мікрохвильовий гігантський магнетоопір та ін. (як це відмічено в роботах [5, 6, 7]). Є також деякі роботи, присвячені дослідженню терморезистивних властивостей. Так, у роботі [8, 9] наведено результати дослідження термічного коефіцієнта опору та питомого опору для різних товщин та концентрацій тонкопліткових (Cu, Ni), одержан-

них роздільним термічним випаруванням компонент у вакуумі. Не дивлячись на вищезазначене, можна зробити висновок, що дослідження магнетних та електрофізичних властивостей даного матеріалу мають незакінчений характер, а тому є перспективним напрямком для подальшого вивчення.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Термостійкі полімерні підкладки для нанесення тонких металевих плівок і подальшого дослідження їх мікроструктури були одержані з розчину поліамідної кислоти з піромелітового діангідриду та 4,4'-діамінодіфенілового етеру (вміст сухого залишку 21%), змішаної у об'ємному співвідношенні 1:5 з розчинником діметілформамідом, на мідних мікроскопічних сітках (розмір комірки 100 мкм). Процес імідизації (хемічний перехід до твердого стану і перетворення на поліїмід (ПІ)) виконувався протягом 40 хв. у вакуумній камері устави ВУП-5М при температурі 420 К і тиску залишкової атмосфери 10^{-3} Па. Товщина одержуваних поліїмідних підкладок складала менше 100 нм.

Для дослідження терморезистивних властивостей тонких металевих плівок як підкладки використовувались ситалові пластини з попередньо нанесеними на них поліїмідними плівками.

Плівки ніклю та міді осаджувались на поліїмідні та поліїмід/ситалові підкладки в єдиному циклі термічним випаруванням у вакуумі. Контроль ефективної товщини здійснювався методом кварцового резонатора. Дослідження мікроструктури зразків виконувались за допомогою просвітнього електронного мікроскопа ПЕМ125-К.

Одержання острівцевих структур та масивів наночастинок Ni відбувалося в результаті процесу диспергування тонких плівок при термовідпалюванні у вакуумі [10].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Виконані за допомогою просвітньої електронної мікроскопії дослідження структури та фазового складу щойносконденсованих на поліїмідні плівки-підкладки тонких плівок Ni з ефективною товщиною 1,5–3,5 нм показали, що зразки мали нанодисперсну структуру та гранецентровану кубічну кристалічну ґратницю. Присутність інших фаз, таких як оксиди чи нитриди, не спостерігалася. Параметри ґратниці експериментальних зразків (a) і масивного матеріалу (a_0) наведено у табл. 1.

Для одержання масивів металевих наночастинок виконувалось термооброблення плівок Ni на поліамідних (ПІ) та поліїмід/ситалових (ПІ/С) підкладках в єдиному циклі у вакуумі протягом 1 год.

ТАБЛИЦЯ. Параметри ґратниці тонких плівок Ni.

Товщина плівки, нм	a , нм
Ni(1,5)	0,354
Ni(2,5)	0,353
Ni(3)	0,353
Ni(3,5)	0,352
$\bar{a}(\text{Ni}) = 0,353 \text{ нм}; a_0(\text{Ni}) = 0,353 \text{ нм} [11]$	

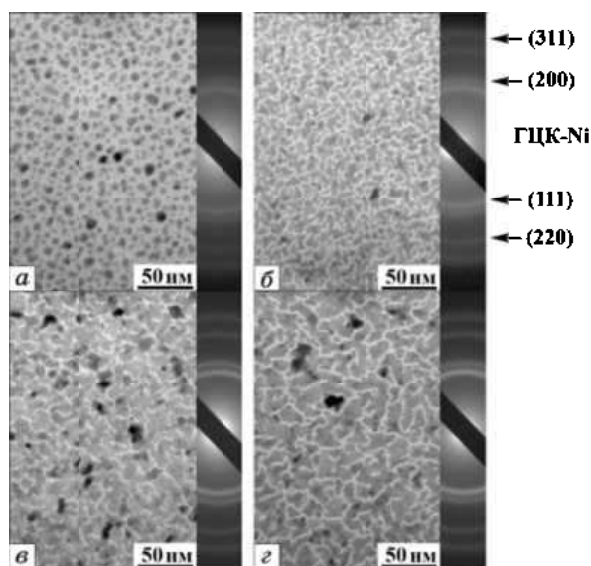


Рис. 1. Мікроструктура плівок Ni/Пт, відпалених до $T = 720 \text{ К}$ з початковою ефективною товщиною Ni 1,5 нм (а), 2,5 нм (б), 3,0 нм (в) та 3,5 нм (г).

при різних максимальних температурах відпалювання. Швидкість нагрівання складала 5–15 К/хв. Знімки мікроструктури та електроннограмми від відпалених до різних температур зразків наведено на рис. 1, 2. При зменшенні початкової ефективною товщини плівок нікелю відбувається перехід від суцільної плівки до острівцевих структур та, згодом, до масивів наночастинок.

Мікрознімки свідчать про те, що при температурі відпалювання 720 К відбулося диспергування плівки нікелю з початковою ефективною товщиною 1,5 нм та утворення масиву наночастинок. Зразки з більшою початковою ефективною товщиною мають суцільну структуру. Збільшення температури відпалювання до 800 К призвело до диспергування плівки з початковою ефективною товщиною 2,5 нм і утворення острівцевих структур. З електроннограм видно, що всі зразки мають ГЦК-структуру, дифракційні кільця від інших спо-

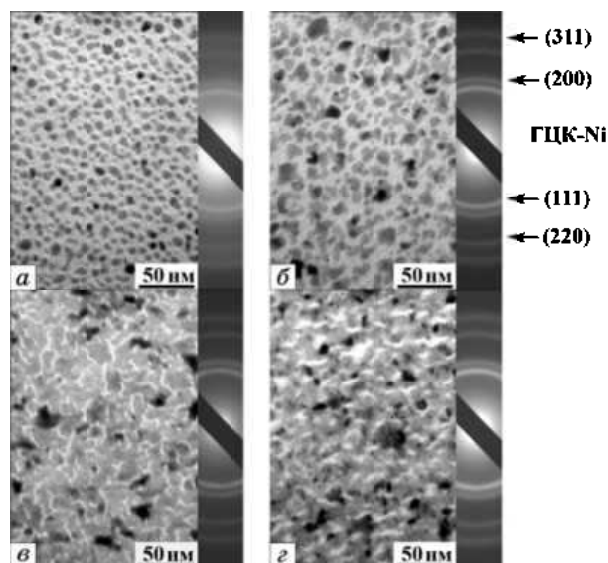


Рис. 2. Мікроструктура плівок Ni/ПІ, відпалених до $T = 800$ К з початковою ефективною товщиною Ni 1,5 нм (а), 2,5 нм (б), 3,0 нм (в) та 3,5 нм (г).

лук не спостерігаються.

За допомогою власно розробленого програмного забезпечення [12] була виконана аналіза морфології масивів одержаних металевих наночастинок, результати якого приведені на рис. 3.

Розрахований коефіцієнт заповнення для наведених на рис. 1, а та рис. 2, а масивів наночастинок складає 38,5% та 32,1% відповідно. Якщо проаналізувати експериментальні дані, то можна зробити висновок, що збільшення температури відпалювання призводить до звуження гістограми розподілу із незначною зміною розмірів наночастинок у більший бік. Це пояснюється коалесценцією менших за розміром частинок і перехід до більш вигідного з енергетичної точки зору стану.

Одержані в результаті відпалювання при $T = 800$ К плівки Ni/ПІ та Ni/ПІ/С використовувались в єдиному циклі як підкладки для наступного осадження Cu. Ефективна товщина одержаного шару міді склала 5,5 нм. Як вже було зазначено вище, Ni та Cu можуть утворювати твердий розчин на всьому проміжку концентрацій компонент а величина параметра кристалічної ґратниці змінюється у відповідності з Веґардовим правилом. На рисунку 4 приведена залежність параметра кристалічної ґратниці твердого розчину Cu–Ni від концентрації Ni. На графіку показані одержані нами експериментальні результати, дані з літературних джерел та залежність у відповідності з Веґардовим правилом для масивного матеріалу. Як можна бачити, експериментальні результати задовільно корелюють

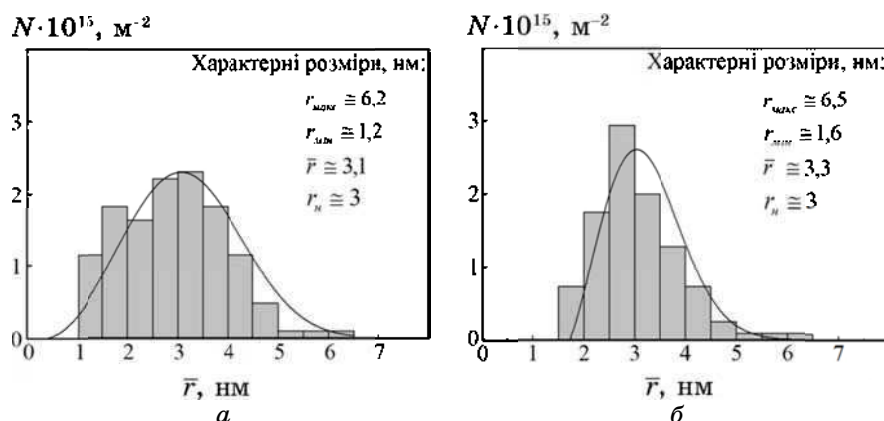


Рис. 3. Гістограми розподілу наночастинок Ni за розміром, утворених у результаті відпалювання тонких плівок з початковою ефективною товщиною 1,5 нм при $T = 720 \text{ K}$ (а) та $T = 800 \text{ K}$ (б). На вставках: $r_{\text{макс}}$, $r_{\text{мін}}$, \bar{r} та r_n — максимальний, мінімальний, середній та найбільш ймовірний радіуси частинок відповідно.

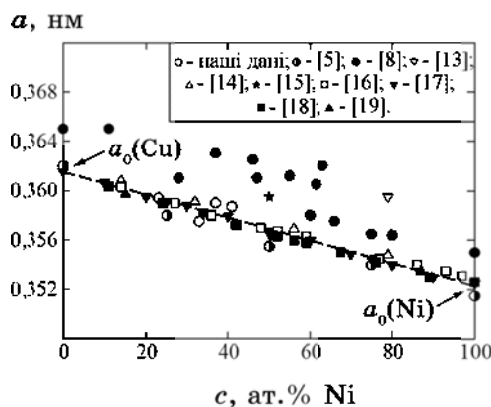


Рис. 4. Залежність параметра кристалічної ґратниці твердого розчину (Cu, Ni) від концентрації атомів Ni.

з іншими літературними джерелами.

Результати мікроскопічного дослідження одержаних систем (Cu, Ni)/ПІ зображено на рис. 5. Зразки мають чітко виражену лабіринтоподібну мікроструктуру та ГЦК-тип кристалічної ґратниці. Також присутня незначна кількість фази оксиду міді Cu_2O з параметром кристалічної ґратниці 0,423–0,426 нм.

На наступному етапі роботи були досліджені терморезистивні властивості систем (Cu, Ni)/ПІ/С у процесі відпалювання їх у вакуумі. На рисунку 6 приведені експериментально одержані графіки

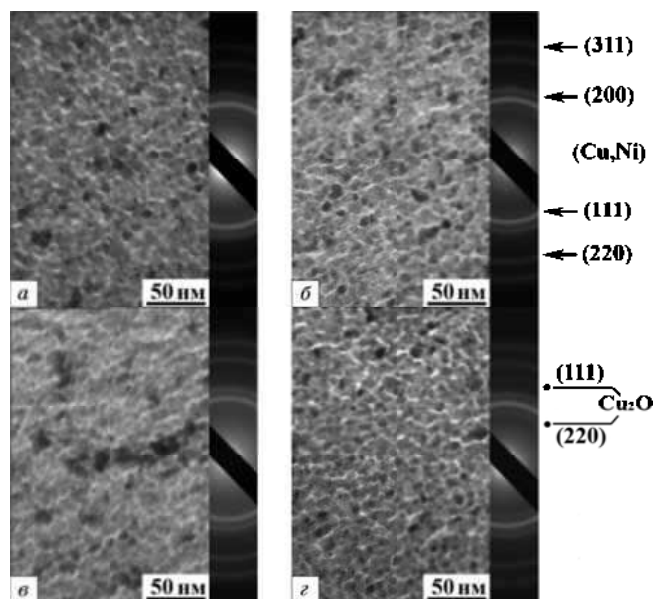


Рис. 5. Мікроструктура та електронограми від одержаних плівкових стопів. Ефективна атомової концентрація c , ат. % Ni: 23 (а), 33 (б), 37 (в) та 59 (г).

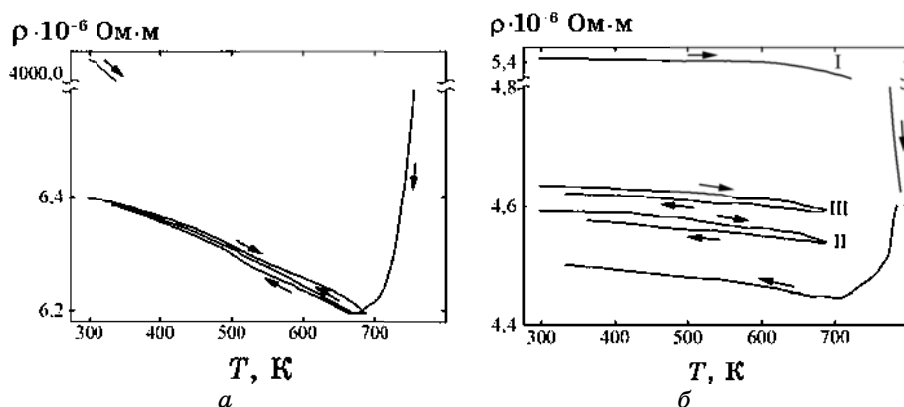


Рис. 6. Температурна залежність питомого опору для систем (Cu, Ni)/ПІ/С. Ефективна атомової концентрація c , ат. % Ni: 33 (а) та 37 (б).

залежностей питомого опору від температури зразків з ефективною атомовою концентрацією Ni $c = 33, 37$ ат.%. З'ясувалося, що досліджувані зразки мали від'ємний коефіцієнт термічного опору $\beta = -0,21 \cdot 10^{-4}$ та $-0,09 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ відповідно.

Середня енергія активації острівцевої провідності, обчислена за експериментальними даними, для систем (Cu, Ni)/ПІ/С (ефективна

атомова концентрація c , ат. % Ni: 33 та 37) склала $5,6 \cdot 10^{-4}$ еВ.

4. ВИСНОВКИ

Розглянутий в роботі процес диспергування тонких металевих плівок на поверхні полімерної підкладки під час термовідпалювання у вакуумі дозволяє одержувати рівномірно розподілені по поверхні підкладки масиви наночастинок Ni, розміри яких можна контролювати добором початкової ефективної товщини плівок, температури та часу відпалювання.

Розрахунки параметрів кристалічної ґратниці зразків (Cu, Ni) свідчать про утворення твердого розчину вже на стадії конденсації Cu. Одержані експериментально від'ємні значення коефіцієнта термічного опору (ТКО характерні для острівцевих структур. Згідно з даними, наведеними в роботі [9], ТКО для надтонких плівок стопу (Cu, Ni) змінюється з від'ємного на додатний при досягненні товщини близько 3,5 нм (перехід від термічно активованої провідності до звичайної металеві), що не співпадає з одержаними результатами. Це можливо пов'язано з утворенням оксиду міді та доволі сильно структурованою морфологією зразків.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. S.-G. Kim, Y. Terashi, A. Purwanto, and K. Okuyama, *Coll. Surf. A*, **337**: 96 (2009).
2. H. Wang, X. Kou, L. Zhang, and J. Li, *Mater. Res. Bull.*, **43**: 3529 (2008).
3. Y. Chen, X. Luo, G.-H. Yue, X. Luo, and D.-L. Peng, *Mater. Chem. Phys.*, **113**: 412 (2009).
4. Н. П. Лякишев, *Диаграммы состояний двойных металлических систем* (Москва: Машиностроение: 1997).
5. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко, В. С. Жигалов, *Письма в ЖЭТФ*, **88**, № 8: 592 (2008).
6. C. A. Vaz, J. A. C. Bland, and G. Lanhoff, *Rep. Prog. D: Appl. Phys.*, **71**: 056501 (2008).
7. V. K. Kuanr, S. Gokhale, M. Vedpathak, A. V. Kuanr, and G. Nimtz, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33**: 34 (2000).
8. В. Б. Лобода, С. М. Пирогова, С. І. Проценко, *Вісник Сумського державного університету. Серія Фізика, математика, механіка*, № 3(24)–4(25): 74 (2001).
9. В. Б. Лобода, С. Н. Хурсенко, *ЖЭТФ*, **130**: № 5(11): 911 (2006).
10. В. О. Зленко, С. І. Проценко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **33**, № 4: 496 (2011).
11. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Приложения* (Москва: Металлургия: 1970).
12. В. А. Зленко, С. И. Проценко, *Материалы IX международной научно-практической конференции «Образовательные, научные и инженерные*

приложения в среде LabVIEW и технологии National Instruments» (Москва: 2010), с. 153.

13. N. Rajasekaran and S. Mohan, *J. Appl. Electrochem.*, **39**: 1911 (2009).
14. R. P. van Ingen, R. H. J. Fastenau, and E. J. Mittemeijer, *J. Appl. Phys.*, **76**: 1871 (1994).
15. B. N. Mondal, A. Basumallick, and P. P. Chattopadhyay, *J. Alloys Comp.*, **457**: 10 (2008).
16. F. Lihl, H. Ebel, A. Reichl, and A. Kaminitzschek, *Z. Met. Kd.*, **59**: 735 (1968).
17. B.-J. Lee and J.-H. Shim, *CALPHAD*, **28**: 125 (2004).
18. B. R. Coles, *J. Inst. Met.*, **84**: 346 (1955).
19. A. K. Jena, D. Gulati, and T. R. Ramachandran, *Z. Met. Kd.*, **72**: 847 (1981).