

УДК 535, 538.91, 53.087.4

Розуван С.Г.¹, к.ф.-м.н., н.с.,
Стащук В.С.², д.ф.-м.н., проф.,
Стукаленко В.В.³, к.ф.-м.н., м.н.с.,
Теселько П.О.⁴, к.ф.-м.н.,
Ямпольський А.Л.⁵, студ.

S.G.Rozouvan¹, PhD., Sci. Res.,
V.S. Stashchuk², Dr. Sci., Prof.,
V.V. Stukalenko³, PhD., Sci. Res.,
P. O. Teselko⁴, PhD., Sci. Res.,
A.L. Yampolskiy⁵, stud.

Морфологія поверхні та мікротвердість наноструктур $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$

Surface morphology and microhardness of nanostructures $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$

^{1,2,3,4,5}Київський національний університет
імені Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул.
Володимирська 64/13,
e-mail: ²svs@univ.kiev.au, ³stu@univ.kiev.au

^{1,2,3,4,5}Taras Shevchenko National University of Kyiv,
01601, Kyiv, Volodymyrska st. 64/13,
e-mail: ²svs@univ.kiev.au, ³stu@univ.kiev.au,

В роботі досліджено мікротвердість і морфологію поверхні наноструктур $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ з різним процентним вмістом металевої фази в діелектричній матриці. Виявлено, що залежності мікротвердості та середньоквадратичного відхилення по профілю від концентрації мають немонотонний характер (яскраво виражений мінімум) при величині $x = 56\%$. Це значення x близьке до порогу перколяції у вказаній наноструктурі.

Ключові слова: наноструктури $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$, морфологія поверхні, мікротвердість.

This paper describes the results of the nanostructures $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ research. Percentage of metal phase in the dielectric matrix was $x = 19, 33, 41, 56$ and 100% . These nanostructures were investigated applying atomic force microscopy. Surface morphology was detected with spatial resolution, which was defined by curvature of cantilever needle (30 nm). Measurements were conducted in semicontact mode, in which cantilever console was oscillated with a frequency of hundreds of kilohertz.

Microhardness HV of nanocomposites was measured by standard Vickers hardness test, which includes indenter indentation in the form of four-sided diamond pyramid with a 1360° angle at the top. Load on the indenter was 0.5 N and 2.0 N . The accuracy of microhardness measurement experiment was 15% .

The microgeometry parameters of the surface and of the microhardness of the nanostructures non-monotonously depend on the composition of metal phase. On the curves we can see the minimum which corresponds nanocomposite $x = 56\%$. This value x is close to the percolation threshold in the tested nanostructure.

Key Words: scanning tunnelling microscopy, surface morphology, microhardness, nanocomposites.

Статтю представив член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Макара В.А.

Вступ

На сьогодні добре вивчені електричні та магнітні властивості [1] нанокompatитів $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$, а також, в деякій мірі, оптичні і магнітооптичні властивості [2]. Однак, до сих пір не досліджувалася мікротвердість та мікрогеометрія цієї складної системи. Практичний інтерес до металевих нанокompatитів в діелектричній матриці викликаний перспективами їхнього застосування в якості магнітних головок для запису і зчитування інформації, при розробці захисних покриттів, тощо [3]. Для створення головок магнітного запису наразі широко застосовуються

аморфні магнітом'які сплави на основі феруму та кобальту. В області низьких частот вони мають хороші магнітні властивості. Проте у високочастотній області їх застосування ускладнюється внаслідок зростаючих втрат на струми Фуко [4]. Очевидно, що для зменшення цих втрат необхідно збільшувати питомий електричний опір магнітних сплавів.

Одним з шляхів вирішення даної задачі є застосування композиційних наноструктурних матеріалів на основі аморфних металевих сплавів з діелектриком. Такі композити складаються з металевих гранул нанометрового розміру, які хаотично розподілені у діелектричній матриці [5]. В якості діелектричних наповнювачів

використовують оксиди кремнію або алюмінію. Завдяки цьому суттєво збільшується питомий електроопір і тому значно розширюється частотний діапазон магнітних матеріалів. Згадані нанокompозити характеризуються високими механічною міцністю і корозійною стійкістю [2].

Для отримання композиційних наноструктур металевий сплав в діелектричній матриці частіше всього застосовують магнетронне розпорошення [6]. Перевагою цього методу є можливість отримання плівок того самого складу, що і склад мішеней. Керування розмірами гранульованих частинок, співвідношенням вмісту діелектричної та металевої фаз здійснюється шляхом зміни відстані між мішенями та підкладками, інтенсивності йонного випромінювання, температури підкладки та режимів термообробки. Для отримання однорідних гранульованих структур підкладки розташовують на каруселі, що обертається.

Зазвичай структура отримуваних нанокompозитів є сукупністю включень аморфного металевого сплаву з розмірами кластерів, що лежать в інтервалі 2 – 10 нм, які хаотично розподілені в аморфній діелектричній матриці. Така двофазна (гетерогенна) структура характерна, наприклад, для досліджуваних в роботі композитів $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ ($x = 19, 33, 41, 56$ та 100 %).

Питомий електричний опір нанокompозитів суттєво зменшується при зміні величини x від 20 до 100 % приблизно на 7 порядків [7]. Значення порогу перколяції відповідає $x = 47$ % і при збільшенні x доля металевої провідності, зрозуміло, зростає, оскільки діелектричні області мають провідність близьку до нуля.

Експериментальні дані та їх обговорення

Для встановлення параметрів профілю поверхонь зразків був використаний скануючий атомно-силовий мікроскоп на базі нанолaboratorії ІНТЕГРА, що дозволило реєструвати топологію поверхні з просторовою роздільною здатністю, яка визначалася кривиною голки кантилівера (30 нм). Вимірювання проводились в напівконтактному режимі, при якому на консоль кантилівера подається модульована напруга з частотою в сотні кілогерц. За рахунок п'єзоэффекту кінчик голки при цьому осцилює з підбраною резонансною частотою. Ван-дер-Ваальсівські сили, що виникають між зразком і голкою залежать від відстані голка-поверхня зразка. Предметний столик мікроскопа з можливістю позиціонування в трьох

координатах з точністю в одиниці ангстрем дозволяє забезпечувати постійну вибрану нами величину Ван-дер-Ваальсівських сил і таким чином фіксувати точну координату точки поверхні зразка під голкою. Сканування поверхонь зразків проводилось в растровому режимі (256x256 точок), забезпечуючи необхідну величину просторової роздільної здатності вимірів. В табл. 1 наведено експериментальні дані мікрогеометрії поверхонь, отримані за допомогою атомно-силового мікроскопа; Sq – середньоквадратичне відхилення z ; z – амплітуда відхилення; Sz – різниця між середнім значенням п'ятьох найбільших максимумів та п'ятьох найменших мінімумів; Sa – арифметичне усереднення абсолютних значень відхилень; Sy – максимальна різниця екстремальних значень z .

На рис. 1 показано залежність середньоквадратичного відхилення Sq від x . Як видно з рисунка, крива має яскраво виражений мінімум (можливо, при $x = 56$ %), тобто поблизу порогу перколяції (47 %). Отже, параметри, які характеризують мікрогеометрію поверхні досліджуваних зразків, залежать немонотонно від вмісту металевої фази. Вигляд поверхні зразків з різним вмістом x показано на рис. 2.

Як відомо, при напівконтактній атомно-силової мікроскопії реєструється профіль поверхні шляхом забезпечення постійної величини сил Ван-дер-Ваальса між кінчиком

Таблиця 1. Параметри профілю поверхонь нанокompозитів $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$

x	Sq	Sz	Sa	Sy
19	40,09	181,31	28,14	361,22
33	21,85	88,35	16,78	177,40
41	17,14	195,61	2,14	389,60
56	9,68	74,81	7,154	159,78
100	33,87	274,90	20,64	530,80

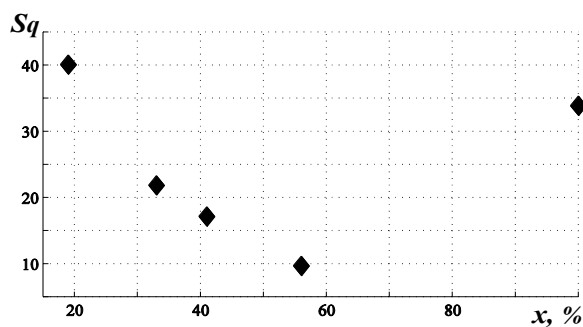


Рис. 1. Залежність середньоквадратичного відхилення профілю поверхні Sq нанокompозитів $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ для зразків з різними значеннями x .

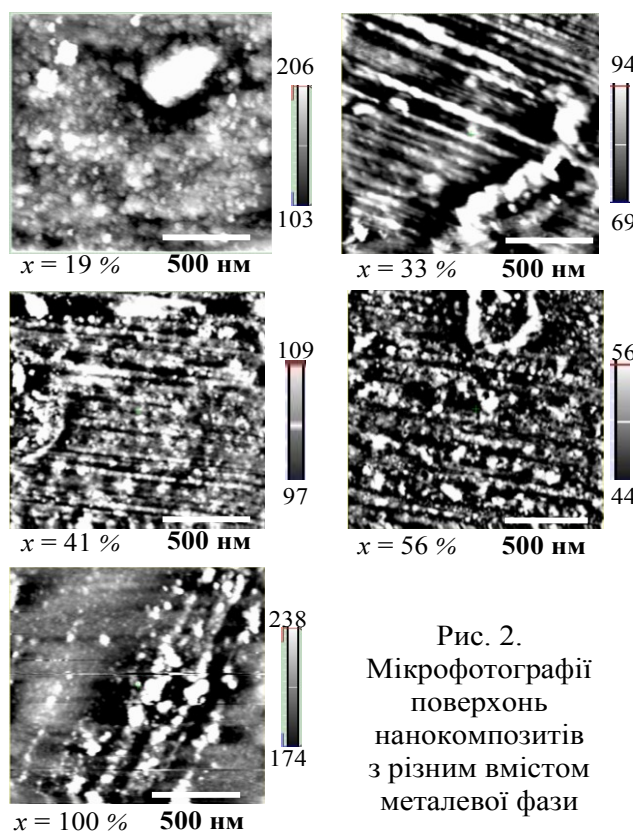


Рис. 2.
Мікрофотографії
поверхонь
нанокомпозитів
з різним вмістом
металевої фази

голки кантілівера та поверхнею зразка. При цьому величина цих короткодійчих міжмолекулярних сил залежить також і від фізичних параметрів зразка під голкою. При наявності металевих гранульованих включень на поверхні фаза сигналу в атомно-силовому мікроскопі на границі гранула-матриця зазнає різкого стрибка. Тобто порівнюючи отриманий профіль поверхні та просторовий розподіл фази сигналу ми можемо робити якісні висновки про наявність гранульованих включень з іншою провідністю в зразку.

Згідно результатів досліджень за допомогою атомно-силового мікроскопа встановлено, що металеві гранули мають неправильну форму і хаотично розташовані в діелектричній матриці і в цілому їхні розміри дещо збільшуються зі збільшенням вмісту металевої фази [1].

Для вимірювання мікротвердості використовувався мікротвердомір ПМТ-3. Мікротвердість вимірювалась стандартною методикою за Віккерсом з вдавлюванням індентора у вигляді алмазної чотиригранної пірамідки з кутом при вершині 136° . Навантаження на індентор становило 0,5 Н та 2,0 Н. Величина твердості, виміряна у Па, визначається за формулою:

$$H = \frac{1854P}{d^2},$$

де P – навантаження на індентор, d – довжина діагоналі відбитка. Похибка експерименту у вимірюванні мікротвердості становила 15%.

На рис. 3 показано залежність мікротвердості HV нанокомпозитів $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ для зразків з $x = 19, 33, 41, 56$ та 100 % при навантаженнях 0,5 Н та 2,0 Н. Мікротвердість аморфного кварцу становить 10 ГПа. Як видно з рисунка, мікротвердість змінюється немонотонно, на обох кривих спостерігається мінімум, що відповідає композиту $x = 56$ %. Це значення x близьке до порогу перколяції [8].

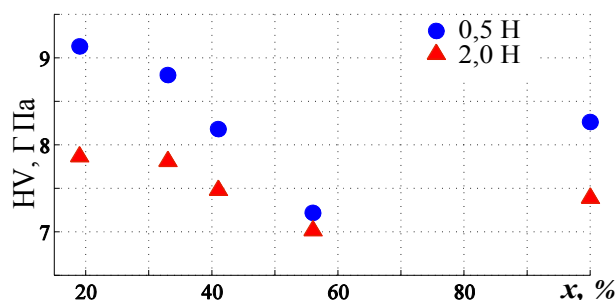


Рис. 3. Залежність мікротвердості HV нанокомпозитів $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ при різних значеннях x та навантаженнях: 0,5 Н – кружечки; 2,0 Н – трикутники. Для аморфного кварцу $HV = 10$ ГПа.

Із порівняння даних, наведених на рис. 1 та рис. 3 випливає, що значення усіх параметрів, які характеризують мікрогеометрію поверхні (наприклад, середньоквадратичне відхилення профілю поверхні S_q та значення мікротвердості HV) залежать немонотонно від вмісту металевої фази і можна із впевненістю стверджувати, що найменші значення відповідних параметрів, що характеризують мікрогеометрію поверхонь досліджуваних зразків та їхню мікротвердість досягають найменших значень при x , які близькі до значення, що відповідає порогу перколяції для вказаних двофазових матеріалів.

Потрібно також враховувати, що нанокомпозити є не двофазовою, а багатофазовою системою, і характеризуються складною електронною будовою [6]. Зокрема, встановлено, що поряд з йонами d-металів Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+}) в поглинанні в рентгенівській області беруть участь також йони оксигена, який утворює оксиди перехідних металів, і, в меншій мірі, силіциду і бору.

Висновки

Значення параметрів, які характеризують мікрогеометрію поверхні та значення мікротвердості HV нанокompatитів $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ залежать немонотонно від вмісту металевої фази.

Список використаних джерел

1. High-frequency electromagnetic properties of compositionally graded FeCoB-SiO₂ granular films deposited on flexible substrates / [F. F. Yang, S. S. Yan, M. X. Yu та ін.]. // *J. Appl. Phys.* – 2012. – 111, N11 – P. 113909-113909-4.
2. Инфракрасные спектры аморфных нанокompatитов и их межатомные взаимодействия / А. В. Щекочихин, Э. П. Домашевская, С. И. Карпов, О. В. Стогней. // *Конд. среды и межфазовые границы.* – 2009. – №1. – С. 78–83.
3. Золотухин И. В. Новые направления физического материаловедения / И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин, О. В. Стогней. – Воронеж: ВГТУ, 2000. – 360 с.
4. Розуван К. П. Магнітні властивості тонких плівок молібдену / К. П. Розуван, С. Г. Розуван, І. А. Шайкевич. // *Вісник Київського національного ун-ту імені Тараса Шевченка. Серія фіз.-мат. науки.* – 2013. – №1. – С. 325–330.
5. Щекочихин А. В. Влияние элементного состава на основе CoFeB - SiO₂ на магнитные и магниторезистивные свойства / А. В. Щекочихин, Э. П. Домашевская, С. И. Карпов. // *Конд. среды и межфазовые границы.* – 2006. – №1. – С. 64–66.
6. Optical and magneto-optical properties of CoFeB/SiO₂ and CoFeZr/Al₂O₃ granular magnetic nanostructures / [A. M. Kalashnikova, V. V. Pavlov, R. V. Pisarev та ін.]. // *PHYSICS OF THE SOLID STATE.* – 2004. – №11. – С. 2163–2170.
7. Гранульовані магнітні матеріали. / І. В. Золотухін, Ю. Є. Калінін, О. В. Стогней // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* - 2004. - 2, Вип. 1. - С. 1-45.
8. Transport anisotropy in hetero-amorphous (CoFeB)-SiO₂ thin films / P. Johnsson, S.-I. Aouqi, A. M. Grishin, M. Munakata // *J. Appl. Phys.* -2003.- V.93, №10.-P.8101-8103.

Найменші значення середньоквадратичного відхилення профілю поверхні S_q досліджуваних зразків та їхнє найменше значення мікротвердості досягаються при величинах x , які близькі до значення, що відповідає порогу перколяції для вказаних двофазових матеріалів.

References

1. YANG, F. F. et al. (2012) High-frequency electromagnetic properties of compositionally graded FeCoB-SiO₂ granular films deposited on flexible substrates. *J. Appl. Phys.* 111 (11). p. 113909–113909-4.
2. SCHEKOCHYKHIN, A.V. et al. (2009) Infrared spectrums in amorphous nanocomposites and interatomic interaction. *Condensed matter and interphases.* 11 (1). p. 78–83.
3. ZOLOTUKHIN, I.V., KALININ, YU.E., STOGNEY, O.V. (2000) *New directions in physical material science.* Voroneg: VGNU.
4. ROZOUVAN, K. P., ROZOUVAN, S. G., SHAYKEVICH, I. A. (2013) Magnetic properties of molybdenum thin films. *Bulletin of Taras Shevchenko National University of Kyiv Series Physics & Mathematics.* 1. p. 325–330.
5. SCHEKOCHYKHIN, A. V., DOMASHEVSKAYA, E. P., KARPOV, S.I. (2006) Influence of the element composition on basis of CoFeB - SiO₂ upon magnetic and magnetoresistive properties. *Condensed matter and interphases.* 8 (1). p. 64-66.
6. KALASHNIKOVA, A. M. et al. (2004) Optical and magneto-optical properties of CoFeB/SiO₂ and CoFeZr/Al₂O₃ granular magnetic nanostructures. *Physics of the solid state.* 11. p. 2163–2170.
7. ZOLOTUKHIN, I.V., KALININ, YU.E., STOGNEY, O.V. (2004) Granular magnetic materials. *Nanosystems, nanomaterials and nanotechnology.* 2 (1). p. 1–45.
8. JOHNSON, P., et al. (2003) Transport anisotropy in hetero-amorphous (CoFeB)-SiO₂ thin films. *J. Appl. Phys.* 93 (10). p. 8101–8103.

Надійшла до редколегії 29.05.16