

Analiza morfologija elektrohemijski dobijenih magnetnih nanokontakta i njihova magnetorezistencija

U radu su analizirane morfologije elektrohemijski dobijenih nanokontakata gvožđe – gvožđe, kobalt – kobalt i $Ni_{81}Fe_{19}$ – $Ni_{81}Fe_{19}$ (permaloj – permaloj). Dobijeni nanokontakti pokazuju visoke vrednosti balističke magnetorezistencije. Pokazano je da nije moguće uspostaviti vezu između određene morfologije nanokontakta i efekta balističke magnetorezistencije (BMR efekta). Dobijeni magnetni kontakti su pokazali malu stabilnost, tako da je neophodno uložiti dodatne napore na ispitivanju mogućih korozionih procesa na njima, kao i na mogućoj njihovoj zaštiti.

I. UVOD

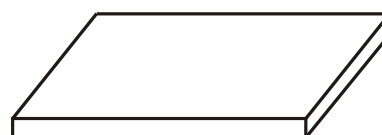
Jedna od osnovnih veza između elektrohemije i magnetizma je da mnoge elektrohemijski dobijene nanostrukture pokazuju magnetne osobine. Naravno, reč je o elektrohemijskom taloženju nanostrukture metala grupe gvožđa (nikal, gvožđe i kobalt) i njihovih legura. Najčešće taložene nanostrukture su: tanki filmovi, binarni multislojevi, nanožice i nanokontakti [1]. Od magnetnih osobina, za aplikativne svrhe je posebno značajna njihova magnetorezistencija.

1.1. Elektrohemijsko taloženje nanostrukture

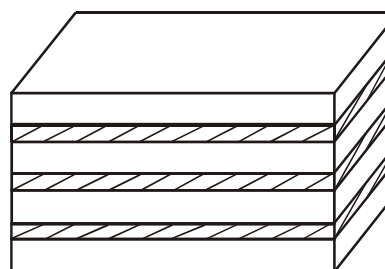
Kao što je već istaknuto, sledeće nanostrukture su najčešće taložene: tanki filmovi, binarni multislojevi, nanožice i nanokontakti. Na slici 1 su pokazane shematske ilustracije navedenih nanostrukture.

Na slici 1a je pokazana shematska ilustracija tankog filma. Debljina tankih filmova koji pokazuju magnetne osobine iznosi do 3 μm . Za aplikativne svrhe, posebno je značajno elektrohemijsko taloženje tankog filma od legure nikla i gvožđa, odnosno legure permaloj ($Ni_{81}Fe_{19}$) koji se koriste za jezgra elektromagneta u mnogim magnetnim uređajima [2]. U poslednje vreme, tanki filmovi ove legure su zamenjeni mekim nanokristalnim Fe – Co – Ni ili Fe – Co tankim filmovima koji imaju višak polarizacije od 2 T [3], dva puta više od $Ni_{81}Fe_{19}$.

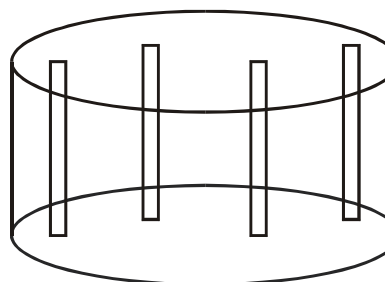
Adresa autora: IHTM-Centar za elektrohemiju, Njegoševa 12, 11000 Beograd



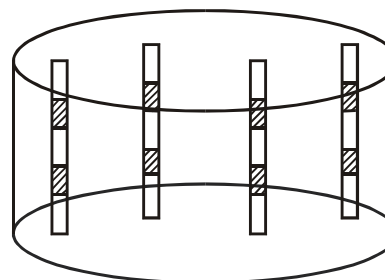
Slika 1a



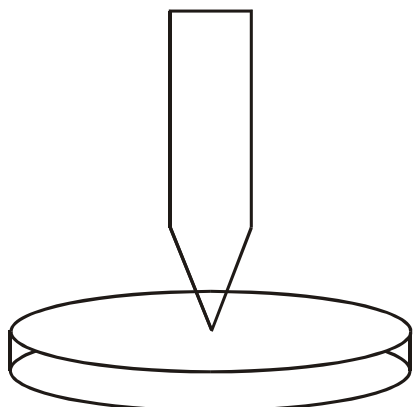
Slika 1b



Slika 1c



Slika 1d



Slika 1e

Slika 1 - Shematska ilustracija najčešće elektrohemijски taloženih nanostrukture: a) tanki film; b) binarni multislojevi; c) nanožice; d) multislojevi nanožice; e) nanokontakti

Na slici 1b je pokazana shematska ilustracija binarnih multislojeva. Binarni multislojevi mogu da se talože iz jednog kupatila korišćenjem činjenice da brzine taloženja različitih metala zavise i od koncentracije jona u rastvoru i od upotrebljenog potencijala za taloženje. Na primer, Cu/Co multislojevi koji se koriste u izradi obrtnih ventila [4] mogu da budu taloženi iz kupatila koje sadrži 10^{-3} M CuSO_4 i 0.1 M CoSO_4 , promenom katodnog potencijala od -0.3 V (prema vodoničnoj elektrodi) kada se taloži čisti bakar i -1.0 V kada se taloži kobalt sa tragovima bakra. Debljina sloja se kontroliše promenom vremena taloženja za svaki korak.

Nanožice su dobijene taloženjem u porama Al_2O_3 . Veličina pora iznosi od nekoliko desetina nanometara do nekoliko desetina mikrometara. U ove pore se talože kako čisti metali (na primer, nikal) i legure, tako i binarni multislojevi (na primer, Co/Cu multislojevi) [5]. Na slikama 1c i d su pokazane shematske ilustracije nanožica.

Nanokontakti mogu da budu dobijeni elektrohemijским rastom na supstratima sa «gapom», tj. na supstratima koji se sastoje od dva odvojena dela sa određenim rastojanjem («gap») između njih. Neki od ovih supstrata mogu da pokažu veliku magnetorezistenciju [6].

1.2. Pojam i vrste magnetorezistencije

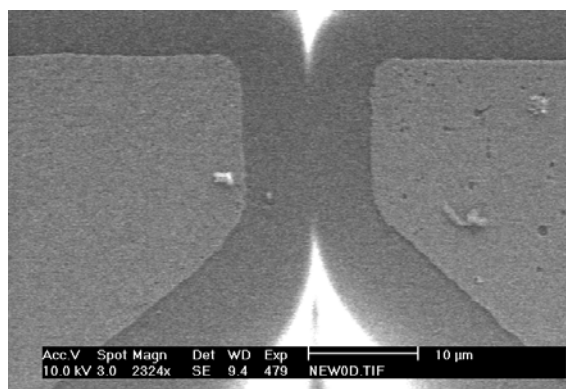
Pod magnetorezistencijom se podrazumeva promena otpornosti materijala pod primenjenim magnetnim poljem [7]. Do sada su otkrivena tri tipa magnetorezistencije:

- »giant« magnetorezistencija – otkrivena je 1988. godine u tankim filmovima,
- kolosalna – otkrivena je 1993. godine; promena otpornosti materijala pod primenjenim magnetnim poljem je iznosila do 10%;
- balistička (BMR) – otkrivena je 1999. godine u nanokontaktima. Otkrivena je u Laboratoriji za fiziku malih sistema i nanotehnologije CSIC – a u Madridu u Španiji, u grupi Nikolasa Garsije.

1.2.1. Tipovi supstrata na kojima je posmatran BMR efekat (efekat balističke magnetorezistencije)

Tipični supstrati koji se koriste za elektrohemijско dobijanje nanokontakta u Laboratoriji za fiziku malih sistema i nanotehnologije CSIC – a u Madridu, u Španiji, i na kojima je otkriven i posmatran BMR efekat, su:

- «T» konfiguracija žica (videti sliku broj 1 u Ref. 8) sa mikrometarskim rastojanjem između vrha žice i žice naspram nje od ≈ 50 μm (tj. sa «gapom» od ≈ 50 μm); žice su bile i od magnetnih (nikal i legura $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$) i od nemagnetnih metala (bakar) [8,9],
- «T» konfiguracija elektroda od tankog filma bakra sa mikrometarskim «gapom» od ≈ 50 μm , (slika 1a u Ref. 10) [10,11],
- fotolitografske mikrostrukture od tankog filma legure $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ sa mikrometarskim «gapom» od 12 μm (slika 2) [12,13].



Slika 2 - SEM mikrofotografija fotolitografski dobijene mikrostrukture od tankog filma legure $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ sa mikrometarskim «gapom» od 12 μm .

1.3. Cilj rada

U ovom radu biće analizirana morfologija elektrohemijски dobijenih magnetnih nanokontakta koji pokazuju visoke vrednosti balističke magneto-

rezistencije (od oko 100%), odnosno magnetnih nanokontakta sa visokim BMR efekom. Analiziraće se morfologija sledećih nanokontakata: kobalt – kobalt, gvožđe – gvožđe, i $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ – $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (permaloj – permaloj). Nanokontakti će biti taloženi na «T» konfiguraciji elektroda od tankog filma bakra sa mikrometarskim “gapom” od $\approx 50 \mu\text{m}$.

II. EKSPERIMENTALNI DEO

II. 1. Radni uslovi za elektrohemijisko taloženje nanokontakata

Kobalt – kobalt, gvožđe – gvožđe, i $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ – $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ kontakti su taloženi iz rastvora sledećih sastava, i pod sledećim uslovima:

- gvožđe – gvožđe nanokontakti: gvožđe je elektrohemijiski taloženo iz sledećeg rastvora: $225 \text{ g/LFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 120 \text{ g/LNa}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Gvožđe je elektrohemijiski taloženo na katodnom potencijalu od -4000 mV/ZKE . Anoda je bila od čiste platine.
- kobalt – kobalt nanokontakti: kobalt je elektrohemijiski taloženi iz sledećeg rastvora: $0,104 \text{ M CoSO}_4 + 0,50 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + 0,50 \text{ M H}_3\text{BO}_3$. Kobalt je elektrohemijiski taloženi na $-3,0 \text{ V}$. Anoda je bila od čiste platine.
- $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ – $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ nanokontakti (permaloj nanokontakti): permaloj je elektrohemijiski taloženi iz sledećeg rastvora: $200 \text{ g/LNiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 5 \text{ g/LNiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 25 \text{ g/LH}_3\text{BO}_3 + 8 \text{ g/L FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 3 \text{ g/L saharina}$. Permaloj je elektrohemijiski taloženi na $-4,0 \text{ V}$. Anoda je bila od čiste platine.

II.2. Oprema i tehnike

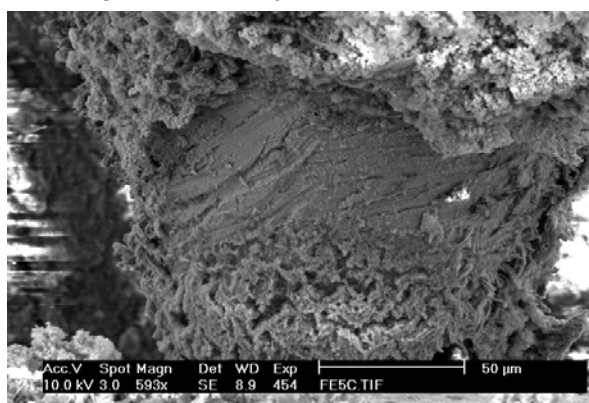
Nanokontakti su taloženi korišćenjem bipotencijostata, model AFCBP 1, Pine Instruments Company. Za merenje balističke magnetorezistencije je korišćen magnetni sistem M-50 MMR Technologies, Inc. Morfologije nanokontakta su ispitane tehnikom skenirajuće elektronske mikroskopije, model Philips SEM-FEG-XL 30.

III. REZULTATI I DISKUSIJA

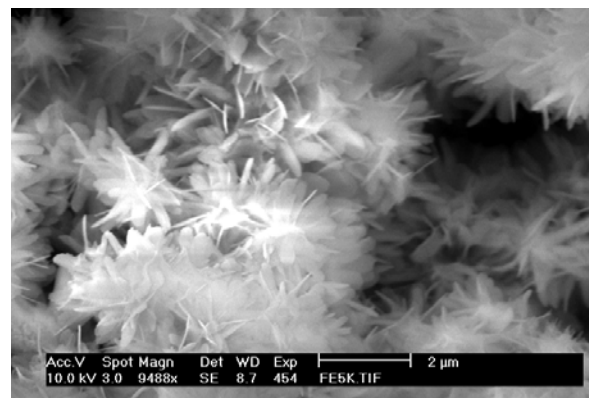
Na slici 3 su pokazane morfologije Fe – Fe nanokontakta (slika 3a i 3b), Co – Co nanokontakta (slika 3c) i $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ – $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ nanokontakta (slika 3d), dobijene na elektrodama od tankog

filma bakra («T» konfiguracija) sa mikrometarskim gapom od $\approx 50 \mu\text{m}$. Dobijeni nanokontakti su pokazali visoke vrednosti balističke magnetorezistencije (BMR efekta) [8-13]. Tipične BMR krive su pokazane na slici 4, i to: na slici 4a i b za Fe – Fe nanokontakt, i na slici 4c i d za $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ – $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ nanokontakt. Sa slike 4 može da se vidi da je BMR efekat bio između 70 i 100 %. Posmatrani BMR efekat može da iznosi i do nekoliko stotina procenata [8-13].

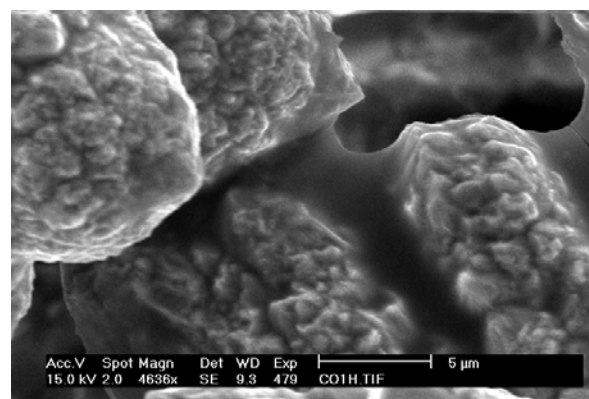
Sa slika 3 i 4 se vidi da su morfologije nanokontakata koje pokazuju visoke vrednosti balističke magnetorezistencije veoma različite.



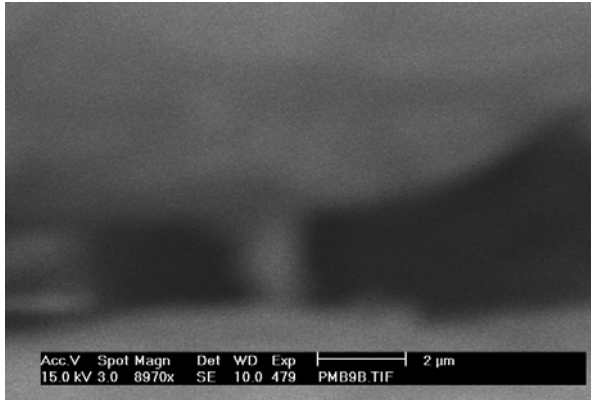
Slika 3a



Slika 3b



Slika 3c



Slika 3d

Slika 3 - SEM mikrofotografije nanokontakata: a) i b) Fe – Fe nanokontakt, c) Co – Co nanokontakt, d) $Ni_{81}Fe_{19}$ – $Ni_{81}Fe_{19}$ nanokontakt. Nanokontakti su dobijeni elektrohemijom taloženjem na elektrodama od tankog filma bakra («T» konfiguracija) sa mikrometarskim gapom od $\approx 50 \mu m$

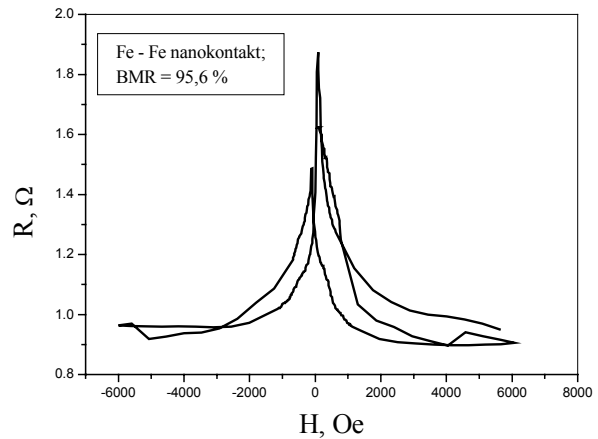
Sa slike 3a se vidi da je mesto gvožđe – gvožđe kontakta širine nekoliko desetina mikrometara. S date slike nije moguća tačna analiza morfologije kontakta gvožđa. Analiza ovog kontakta pri većem uvećanju je pokazala da se formirani kontakt sastoji od velikog broja relativno malih sundera gvožđa. Igle koje formiraju sunderi su nanometarskih dimenzija i može da se pretpostavi da su one odgovorne za visok BMR efekat gvožđe – gvožđe kontakta. Slično je bilo pokazano i u slučaju nikla kod kojih su tanke grane ili filamenti koje su formirale nikal – nikal kontakt bile odgovorne za visok BMR efekat [11-13].

Na drugoj strani, talog Co – Co nanokontakta je bio veoma hrapav (slika 3c). Samo mesto kobalt – kobalt kontakta nije bilo moguće lokalizovati. Može se pretpostaviti da je kontakt između susjednih delova formiran dodiranjem malih zrna kobalta koji prave veoma hrapavu strukturu taloga kobalta.

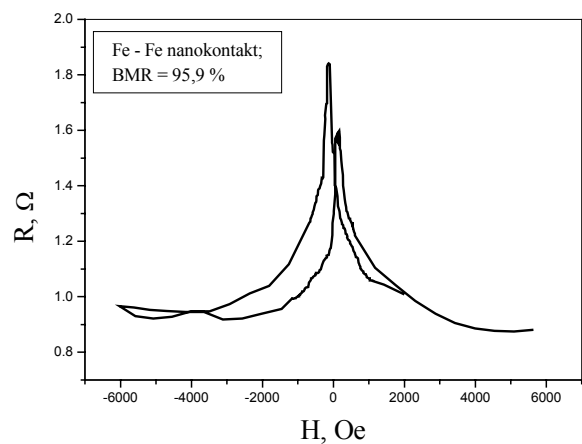
Sa slike 3d koja pokazuje morfologiju $Ni_{81}Fe_{19}$ – $Ni_{81}Fe_{19}$ nanokontakta se jasno vidi da je formirani kontakt u obliku “mosta” između susjednih delova. Sa date slike se može lako proceniti veličina ovog kontakta na oko $1 \mu m$.

Na osnovu dobijenih morfologija, i činjenice da su dobijene morfologije pokazale visoke stepene balističke magnetorezistencije, sledi da se ne može uspostaviti neka veza između morfologije elektrohemijom dobijenih nanokontakata i njihovog

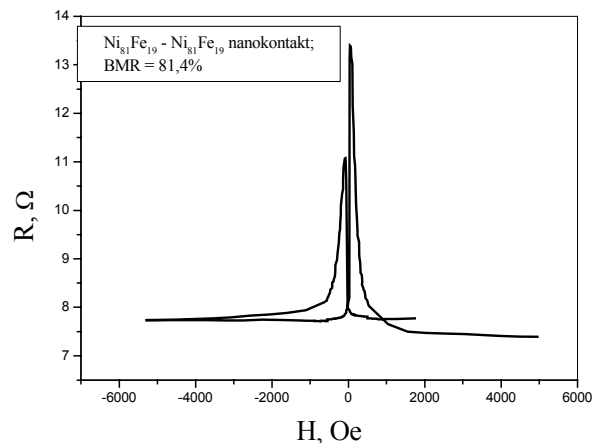
magnetorezistivnog efekta. Visok stepen balističke magnetorezistencije su pokazale i sunderasta struktura gvožđa, i hrapava struktura kobalta. Samo je u slučaju permaloja dobijen klasičan i jasno vidljiv kontakt (tj. kontakt u obliku “mosta”).



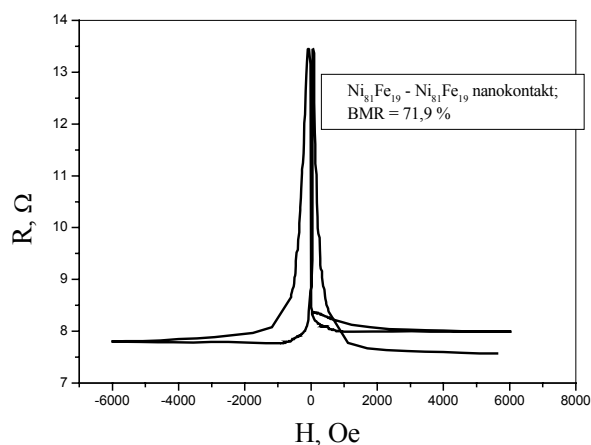
a)



b)



c)



d)

Slika 4 - Tipične BMR krive za: a) i b) Fe – Fe nanokontakt; c) i d) $Ni_{81}Fe_{19}$ – $Ni_{81}Fe_{19}$ nanokontakt

U svakom slučaju, pokazani rezultati ukazuju da se efekat balističke magnetorezistencije ne može direktno povezati sa morfologijom elektrohemijски dobijenih nanokontakata.

Takođe, neophodno je istaći da je stabilnost dobijenih magnetnih nanokontakata mala. Naime, posle izvesnog vremena oni gube magnetorezistivna svojstva, odnosno prvo dolazi do smanjenja BMR efekta, koji na kraju i iščezava. Nikakvu vezu nije moguće uspostaviti između BMR efekta i vremena koje protekne od momenta dobijanja magnetnog nanokontakata sa visokim BMR efektom do momenta potpunog gubitka istog efekta. Vremena za koja magnetni kontakti pokazuju visok BMR efekat sa reproduktivnim BMR krivama se kreću od nekoliko sati do oko dvadeset dana. Kao moguće razloge za gubitak magnetorezistivnih svojstava, treba uzeti u razmatranje moguće procese rekristalizacije i oksidacije kontakta. Stoga je neophodno uložiti dodatne napore na zaštiti i stabilizaciji dobijenih magnetnih nanokontakata.

Zato će predmet daljih istraživanja biti ispitivanje korozionih procesa magnetnih nanokontakata kao i moguća zaštita istih.

Zahvalnica: Ovaj rad je bio podržan i projektom "Elektrohemijsko dobijanje prahova metala konstantnim i programiranim strujno – naponskim režimima" finansiranog od strane Ministarstva nauke i zaštite životne sredine republike Srbije, pod rednim brojem 1806/2002. Rad je urađen u saradnji sa Institutom za primenjenu fiziku "Tores Kevedo" - Laboratorijom za fiziku malih sistema i nanotehnologije, CSIC – a, iz Madrida.

LITERATURA

- [1] J. M. D. Coey, Europhysics News 34 (2003) broj 6, članak broj 15.
- [2] R. L. Comstock, Introduction to Magnetism and Magnetic Recording, Wiley – Interscience, New York, 1999.
- [3] T. Osaka, M. Takai, K. Hayashi, K. Ohashi, M. Saito, K. Yamada, *Nature*, **392** (1998) 796.
- [4] K. Attenborough, H. Boeve, J. de Boeck, G. Borghs, J. P. Celis, *Appl. Phys. Letters*, **74** (1998) 2206.
- [5] A. Fert, L. Piraux, *J. Magn. Magn. Mater.*, **200** (1999) 338.
- [6] N. Garcia, H. Rohrer, I. G. Saveliev, Y. W. Zhao, *Phys. Rev. Letters*, **85** (2000) 3053.
- [7] <http://folk.uio.no/ravi/activity/ordering/colossal-magnet.htm>
- [8] N. Garcia, Hai Wang, Hao Cheng, N. D. Nikolic, *IEEE Transactions on Magnetics*, **39** (2003) 2776.
- [9] H. Wang, A. C. Papageorgopoulos, Hao Cheng, N. D. Nikolic, C. A. Guerrero, N. Garcia, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272–276** (2004) 1900.
- [10] N. Garcia, Hao Cheng, Hai Wang, N. D. Nikolic, C. A. Guerrero, A. C. Papageorgopoulos, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272–276** (2004) 1722.
- [11] N. Garcia, H. Wang, H. Cheng, C. Guerrero, N. D. Nikolic, A. C. Papageorgopoulos, "Magnetoresistance and Magnetostriction in Magnetic Contacts", in *Nanostructured Magnetic Materials and their Applications*, Edited by B. Aktas, L. Tagirov, F. Mikailov, Book Series: NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry: Volume 143, pp. 367 – 381, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.
- [12] N. D. Nikolić, Hai Wang, Hao Cheng, C. Guerrero, E.V. Ponizovskaya, Genhua Pan, N. Garcia, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) C577.
- [13] N. D. Nikolic, Hai Wang, Hao Cheng, C. A. Guerrero, N. Garcia, *J. Magn. Magn. Mater.*, **272–276** (2004) 2436

SUMMARY**ANALYSIS OF MORPHOLOGIES OF MAGNETIC NANOCONTACTS OBTAINED BY ELECTROCHEMICAL DEPOSITION AND THEIR MAGNETORESISTANCE**

In this work, morphologies of Fe – Fe, Co – Co and Ni₈₁Fe₁₉ – Ni₈₁Fe₁₉ nanocontacts obtained by the electrodeposition were analyzed. The obtained nanocontacts showed a very large ballistic magnetoresistance. It was shown that it is not possible to give the correlation between morphologies of nanocontacts and the effect of ballistic magnetoresistance. The stability of the obtained magnetic nanocontacts was very small. For that reason, corrosion processes on magnetic nanocontacts, as well as possible their protection must be investigated.