

## Interaction mechanism between thin films of iron group Fe, Co, Ni and polyethyleneterephthalate as substrate

K.O. Shapoval, A.M. Kasumov, G.V. Lashkaryov

*Frantsevych Institute for Problems of Material Science of NASU, 3, Krzhizhanovsky St., Kyiv, 03142, Ukraine*

*Tel. +380632516271*

*E-mail: xeniya\_shapoval@yahoo.com, kasumov.IPM@gmail.com*

*Article info: received 09.09.2017, revised 11.10.2017, accepted 21.12.2017*

*Shapoval, K.O., Kasumov, A.M., Lashkaryov, G.V. (2017) Interaction mechanism between thin films of iron group Fe, Co, Ni and polyethyleneterephthalate as substrate, 4(37), doi: 10.26909/csl.4.2017.4*

Significant progress in obtaining and investigating thin metallic films, achieved in the late XX century, led to the discovery of a whole series of new phenomena, the study of which remains relevant at the present time. Technology development made it possible to synthesize completely new multicomponent materials with properties. In this case, a number of unique physical phenomena arise, such as a spin-dependent scattering of conduction electrons, an indirect exchange coupling, surface magnetic anisotropy. Transformations of magnetic and magnetoresistive properties in layered structures in are largely due to the indirect exchange relationship that arises between the finer and oscillates with a change in the thickness of the nonmagnetic interlayer.

PET (polyethylene terephthalate, better known as PET or lavsan) is a complex thermoplastic polyester of terephthalic acid and ethylene glycol. According to its physical properties, it is a solid. PET has good heat resistance in the temperature range from -40 °C to +200 °C. A small water absorption causes a high stability of properties and sizes of products. Products made of PET are resistant to shock and cracking, and can operate at temperatures up to + 70 °C. PET is resistant to dilute acids, oils, alcohols, mineral salts and most organic compounds, with the exception of strong alkalis and some solvents. PET minimally adsorbs odors and exhibits the properties of a good gas barrier.

Interaction mechanisms of thin films ferromagnetic metals (Fe, Co, Ni) with a polyethyleneterephthalate (PET) as substrate was study based on the analysis of IR absorption spectra.

It is shown that between these films and the substrate, both chemical and magnetic interactions occur, leading to a shift and splitting of the IR absorption bands of the polymer. The chemical interaction of metal atoms occurs mainly with carbonyl C = O, carboxylic COOH, hydroxyl OH and C - O molecular groups of the polymer containing oxygen. The magnetic interaction of ferromagnetic metals (Fe, Co, Ni) arises from the diamagnetic properties of PET molecular groups.

Key words: interaction, thin films, PET, ferromagnetic metals (Fe, Co, Ni), reverse Zeeman effect, magnetoactivity.

## Механизм взаимодействия тонких плёнок группы железа Fe, Co, Ni с подложкой из полиэтилентерефталата

К.О. Шаповал, А.М. Касумов, Г.В. Лашкарёв

*Институт проблем материаловедения НАН Украины им. И. М. Францевича*

Методом электронно – лучевого испарения на полимерной подложке были выращены тонкие плёнки металлов группы железа Fe, Co, Ni в диапазоне толщин (20-80 нм). Методом ИК – спектроскопии было исследовано проявление в данных наноструктурах (Fe, Co, Ni) / ПЭТ эффекта Зеемана (излучение атомов и ионов, возникающего при переходах между близкими уровнями энергии) под влиянием магнитного поля напряженностью 2 кЭ и без него. Сделаны выводы о влиянии осажденного металла, влиянии магнитного поля и его направленности.

### Введение

Многообразное применение тонких плёнок металлов группы железа Fe, Co, Ni, а также соединений на их основе, например, в спинтронике

[1], традиционно связано с использованием подложек на основе неорганических материалов. Однако, появление в последние годы гибких электронных изделий (экранов, светящихся панелей [2]), на основе полимерных подложек

показывает перспективность применения и данных молекулярных соединений. При использовании полимеров в качестве подложек для тонких плёнок ферромагнитных металлов обязательным условием является знание механизмов их взаимодействия и взаимного влияния на свойства друг друга.

В настоящей работе поставлена задача определения механизмов взаимодействия между тонкими плёнками Fe, Co, Ni и полимерной подложкой на основе полиэтилентерефталата (ПЭТ). ПЭТ является современным, широко используемым в различных областях техники, полимером благодаря наличию целого ряда полезных свойств: химической инертности, прочности и гибкости, высокой температуре размягчения (254 °С), значительному коэффициенту термического расширения ( $6,55 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ) и прозрачностью (88 – 90 %) [3, 4]. Сумма таких качеств делает его весьма подходящим для использования в качестве подложки.

### Условия эксперимента

Для достижения поставленной цели были использованы прозрачные пластинки ПЭТ толщиной 0,1 мм с односторонне осажденными на них электронно-лучевым испарением при условиях:  $v = 15 \text{ нм/мин}$ ,  $p = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ ,  $t = 20 \text{ °С}$  плёнками Fe, Co, Ni. Толщина полученных плёнок металлов варьировалась в пределах (20 – 80) нм и измерялась методом интерференционной микроскопии.

Были исследованы спектры пропускания  $T(\lambda)$  образцов Fe, Co, Ni/ПЭТ в спектральной области  $\lambda = 2 \div 25 \text{ мкм}$  ( $\nu = 5000 - 400 \text{ см}^{-1}$ ) в отсутствие и при воздействии постоянного внешнего магнитного поля напряженностью 2 кЭ, а также зависимость пропускания ими видимого света ( $\lambda = 480 \text{ нм}$ ) от температуры подложки  $T(t)$  в диапазоне (20 – 60) °С, лежащем ниже температуры размягчения полимера. Измерение температурной зависимости  $T(t)$  проводилось в вакууме  $5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ .

### Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлена структурная формула ПЭТ и входящие в её состав молекулярные группы [4].

Из анализа ИК – спектров данного полимера видно, что нанесение на подложку ПЭТ тонких

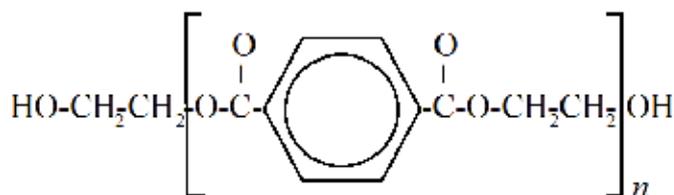


Рис. 1. Структурная формула полиэтилентерефталата

плёнок ферромагнитных металлов даже в отсутствие внешнего магнитного поля, вызывает изменение частоты поглощения его молекулярных групп (табл. 1). Отнесение полос поглощения ПЭТ к характерным колебаниям его молекулярных групп проведено согласно [5]. Ошибка определения положения полосы поглощения составляет  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ .

Как видно из таблицы 1, осаждение плёнок Fe, Co, Ni на поверхность ПЭТ приводит к смещению полосы поглощения деформационных колебаний карбонильной группы  $\text{C}=\text{O}$  с частотой  $530 \text{ см}^{-1}$ . Колебания такого типа связаны с периодическим изменением угла между связями [6]. Для Fe наблюдается сдвиг до  $520 \text{ см}^{-1}$  для Co –  $515 \text{ см}^{-1}$  и для Ni –  $510 \text{ см}^{-1}$ . Увеличение сдвига частоты при переходе от Fe к Co и Ni может быть связано с уменьшением радиусов атомов в этом ряду, соответственно от 1,27 к 1,26 и 1,24 Å [7]. Это способствует большему сближению атомов металла с группой  $\text{C}=\text{O}$  и более сильному изменению деформационных колебаний. Возможно влияние на сдвиг данной полосы и увеличения массы атомов металлов. Таким образом, можно предположить, что смещение полосы поглощения является свидетельством о взаимодействии атомов металла с атомами группы  $\text{C}=\text{O}$ , наиболее активным в которой является кислород. Высокая химическая активность кислорода в этой группе подтверждается литературными данными [8].

Для маятниковых колебаний группы  $\text{CH}_2$ , которые связаны с изменениями валентных углов между связями  $\text{C}-\text{H}$  и соответствующих полосе поглощения  $900 \text{ см}^{-1}$ , наличие плёнок Fe и Co на поверхности ПЭТ к смещению не приводит. Небольшой сдвиг до  $890 \text{ см}^{-1}$  наблюдается только в присутствии плёнок Ni. То есть с данной группой атомы металлов взаимодействуют слабо.

Валентные колебания группы  $\text{C}-\text{O}$ , отвечающие за изменение длины связи между атомами, соответствуют полосе поглощения  $990 \text{ см}^{-1}$ . Для этой полосы в присутствии плёнок Fe и Ni смещение наблюдается до  $980 \text{ см}^{-1}$ , в то время, как для Co оно отсутствует.

Валентные колебания ароматического кольца с полосой поглощения  $1570 \text{ см}^{-1}$  претерпевают смещение: для Co до  $1580 \text{ см}^{-1}$ , а для Ni происходит расщепление на две полосы:  $1510$  и  $1580 \text{ см}^{-1}$ . Для плёнок Fe сдвига полосы не наблюдается, по-видимому, вследствие отсутствия взаимодействия железа с ароматическим кольцом.

Таблица 1.

Частота максимумов поглощения молекулярных групп чистого ПЭТ и с нанесенными на его поверхность плёнками Fe, Co, Ni [5]

№ полосы	Молекулярные группы и характер колебаний	ПЭТ	ПЭТ + Fe	ПЭТ + Co	ПЭТ + Ni
		$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$
1	Неплоские деформационные колебания карбонильных групп C = O	530	520	515	510
2	Маятниковые колебания группы CH <sub>2</sub>	900	900	900	890
3	Валентные колебания связи C – O	990	980	990	980
4	Валентные колебания ароматического кольца	1570	1570	1580	1510
					1580
5	Валентные колебания группы C = O	1720	1750	1740	1710
					1730
6	Валентные колебания концевых карбоксильных групп COOH	3225	3230		3240

Валентные колебания карбонильной группы C = O с частотой 1720  $\text{см}^{-1}$  в присутствии плёнок Fe и Co на поверхности ПЭТ претерпевают сдвиг, соответственно до 1750 и 1740, а для Ni расщепляются на полосы: 1710 и 1730  $\text{см}^{-1}$ . В отличие от деформационных колебаний при 530  $\text{см}^{-1}$ , для которых переход по ряду Fe, Co, Ni приводит к увеличению сдвига полос поглощения, соответственно 520, 515 и 510  $\text{см}^{-1}$ , для валентных колебаний данной группы наблюдается обратная картина – смещение полос уменьшается. Это может быть связано с тем, что как показано в [8], химическая активность атомов в ряду Fe, Co, Ni снижается и влияние плёнок этих металлов на валентные колебания группы C = O должно ослабевать. Такая зависимость и наблюдается в ИК – спектре, где при переходе от Fe к Co и Ni сдвиг полосы поглощения 1720  $\text{см}^{-1}$  уменьшается.

Полоса поглощения 3225  $\text{см}^{-1}$  валентных колебаний концевых карбоксильных групп COOH при нанесении плёнок металлов на ПЭТ смещается: для Fe до 3230  $\text{см}^{-1}$ ; Ni до 3240  $\text{см}^{-1}$ , а в присутствии Co она вообще не проявляется. Данная группа включает в себя карбонильную C = O и гидроксильную OH группы, то есть имеет два активных центра, способных взаимодействовать с атомами плёнок металлов.

Таким образом, из таблицы 1 видно, что между плёнками металлов Fe, Co, Ni и молекулярными группами ПЭТ происходит взаимодействие, которое приводит к смещению соответствующих им полос поглощения данного полимера.

Между плёнками Fe, Co, Ni и ПЭТ, помимо химического, также может осуществляться и

магнитное взаимодействие, поскольку как данные металлы, так и колебания групп полимера являются магниточувствительными. В таблице 2 представлены частоты полос поглощения молекулярных групп исходного ПЭТ и с осажденными на него плёнками металлов Fe, Ni, Co без и в присутствии постоянного внешнего магнитного поля с напряженностью 2 кЭ. Вектор поля перпендикулярен и параллелен направлению распространения излучения.

Из таблицы 2 видно, что влияние магнитного поля приводит к расщеплению ряда полос в спектре поглощения ПЭТ. Такое расщепление, как известно, носит название обратного эффекта Зеемана [9].

Так, поле с напряженностью 2 кЭ и перпендикулярным к лучу вектором, вызывает у ПЭТ, при отсутствии плёнок металла, расщепление полосы деформационных колебаний группы C = O на 530 → 510 и 590  $\text{см}^{-1}$ , а для валентных колебаний этой группы: 1720 → 1730 и 1750  $\text{см}^{-1}$ . При параллельном направлении внешнего поля, расщепление имеет вид соответственно, 530 → 520, 535  $\text{см}^{-1}$  и 1720 → 1730 и 1790  $\text{см}^{-1}$ .

Для валентных колебаний ароматического кольца при обоих вариантах направления вектора напряженности поля, происходит расщепление полосы 1570 → 1500 и 1580  $\text{см}^{-1}$ . Для колебаний концевых карбоксильных групп COOH параллельное магнитное поле вызывает смещение полосы поглощения 3225 → 3240  $\text{см}^{-1}$ . Приведённые примеры подтверждают чувствительность ПЭТ к воздействию внешнего магнитного поля.

Таблица 2.

Частота максимумов полос поглощения молекулярных групп ПЭТ без плёнок металлов и внешнего магнитного поля, а также в их присутствии

№ полосы	Перпендикулярное поле					Параллельное поле			
	ПЭТ	ПЭТ	ПЭТ + Fe	ПЭТ + Co	ПЭТ + Ni	ПЭТ	ПЭТ + Fe	ПЭТ + Co	ПЭТ + Ni
	H = 0	H = 2 кЭ							
	$\nu, \text{см}^{-1}$								
1	530	→ 510	→ 510	→ 515	→ 515	→ 520	→ 530	→ 515	515
		↘ 590	↘ 540	↘ 540	↘ 570	↘ 535	↘ 590	↘ 560	
			↘ 565	↘ 590					
2	900	900		940	↘ 910			900	↘ 910
					↘ 970				↘ 970
3	990	990	990	980	990	990	980	995	
4	1570	↘ 1500	1580	↘ 1500	↘ 1510	↘ 1500	1580	↘ 1520	↘ 1510
		↘ 1580		↘ 1580	↘ 1570	↘ 1580		↘ 1570	↘ 1570
5	1720	↘ 1730	↘ 1700	1730	1760	↘ 1730	1750	1750	1760
		↘ 1750	↘ 1720			↘ 1790			
6	3225		↘ 3240		3230	3240			↘ 3200
			↘ 3270						↘ 3240

После нанесения на ПЭТ тонких плёнок металлов Fe и Co, способных при используемой в эксперименте напряженности поля намагничиваться сильнее, чем Ni [11], расщепление колебательных полос некоторых молекулярных групп усиливается. Так, в присутствии плёнок Fe и Co при воздействии перпендикулярного поля, расщепление полосы деформационных колебаний группы C = O происходит на три линии: для Fe 530 → 510, 540 и 565  $\text{см}^{-1}$ , для Co 530 → 515, 540 и 590  $\text{см}^{-1}$ . В то же время, присутствие плёнки Ni, обладающей более слабым намагничиванием, ведёт к более слабому расщеплению на две линии 530 → 515 и 570  $\text{см}^{-1}$ . Аналогично и в параллельном поле присутствие плёнок Fe и Co увеличивает спектральный интервал разделения полос: для Fe 530 → 530 и 590  $\text{см}^{-1}$ , для Co 530 → 515 и 560  $\text{см}^{-1}$ . Для Ni же вместо расщепления полосы наблюдается всего лишь сдвиг 530 → 515  $\text{см}^{-1}$ .

Усиление расщепления наблюдается и для линии 3225  $\text{см}^{-1}$  валентных колебаний концевых карбоксильных групп COOH. В присутствии плёнок Fe на поверхности ПЭТ воздействие магнитного поля приводит к расщеплению полосы поглощения уже на две линии 3240 и 3270  $\text{см}^{-1}$ , а плёнок Ni при параллельном поле: 3225 → 3200 и 3240  $\text{см}^{-1}$ .

Обратный эффект Зеемана также наблюдается и в отсутствие внешнего магнитного поля за счёт поля спонтанной намагниченности плёнок металла на поверхности ПЭТ. Так, после осаждения плёнок Fe, но при отсутствии внешнего магнитного поля, происходит расщепление полос: 2060 → 2010 и 2090  $\text{см}^{-1}$ ; 2290 → 2210, 2240, 2260 и 2280  $\text{см}^{-1}$ , а также 2450 → 2410 и 2470  $\text{см}^{-1}$ . Для плёнок Ni при тех же условиях расщепление имеет вид: 2290 → 2200, 2230 и 2270  $\text{см}^{-1}$ ; 2450 → 2400 и 2480  $\text{см}^{-1}$ . Для плёнок Co расщепление этих полос не происходит. Учитывая то, что при слабой напряженности внешнего поля, намагниченность металлов ослабевает с переходом по ряду Fe, Ni, Co [10], видно, что и интенсивность расщепления, приблизительно, следует этой последовательности металлов. Этот факт является косвенным подтверждением влияния спонтанной намагниченности плёнок данных магнитоактивных металлов на обратный эффект Зеемана в ПЭТ.

Таким образом, из анализа ИК – спектров следует, что тонкие плёнки металлов Fe, Co, Ni, осажденные на поверхность ПЭТ, вступают как в химическое, так и в магнитное взаимодействие с молекулярными группами данного полимера. Химическое взаимодействие происходит, в

основном, с теми молекулярными группами: (карбонильными С=О, карбоксильными СООН, гидроксильными ОН и С–О), которые имеют в своем составе атомы кислорода. Спонтанная и наведённая намагниченность ферромагнитных плёнок способствует усилению проявления обратного эффекта Зеемана в магниточувствительном полимере ПЭТ.

#### Выводы

Между ПЭТ и нанесенными на него тонкими плёнками Fe, Co, Ni осуществляется химическое и магнитное взаимодействие. С плёнками металла взаимодействуют, в основном, карбонильные С=О, карбоксильные СООН, гидроксильные ОН и С–О группы данного полимера, имеющие в своем составе атомы кислорода. Магнитное взаимодействие обусловлено спонтанной и наведенной намагниченностью ферромагнитных плёнок и приводит к Зеемановскому расщеплению (обратный эффект Зеемана) спектральных линий поглощения магниточувствительных молекулярных групп ПЭТ.

#### References

1. Никулин Ю. В. Модификация структурных и магнитных свойств тонких плёнок ферромагнитных металлов, наносимых на монокристаллические подложки для приборов магнитоэлектроники: дис. канд. физ. – мат. наук: 01.04.04, 05.27.01 / Ю. В. Никулин. – Саратов. – 2014. – 230 с.
2. Moroni M. PET and PVC Separation with Hyperspectral Imagery / M. Moroni, Al. Mei, Al. Leonardi, Emanuela Lupo, F. L. Marca // Sensors. – 2015. – V.15. – 2015. – 23 p.
3. Faraj M. G. PET as a plastic substrate for the flexible optoelectronic application / M. G. Faraj, K. Ibrahim, M. K. M. Ali // Optoelectronics and advanced materials –rapid communications. – V.5. – № 8. – 2011. – P. 879 – 882.
4. Eco-profiles of the European Plastics Industry / Polyethylene Terephthalate (PET), (Bottle grade) // A report by I Boustead for Plastic Europe. – 2005. – 15 p.
5. Химические волокна. В 4-х т. Т. 4 / под ред. М. Асланова, А. Конкина // Полиэфирные волокна. – Из-во Химия. М. – 1976. – 272 с.
6. Цюмко М. І. Фізичні методи дослідження речовин: Техніка ІЧ – спектроскопічних досліджень (огляд) / М. І. Цюмко, Г. О. Сіренко, І. В. Мазепа // Методи дослідження речовин. – 2012. – 21 с.
7. Самсонов Г.В. Физико – химические свойства элементов / Г. Самсонов // Киев. – 1965. – 807 с.
8. Averill B. Principles of general chemistry / B. Averill, P. Eldredge. – 2012. – P. 2736 – 2777.
9. Ландсберг Г. С. Оптика / Г. Ландсберг // Москва. – 1976. – 926 с.
10. Яковлев К. П. Краткий физико – технический справочник / К. П. Яковлев // В 3-х томах. Т.1. – М. Физматгиз. – 1960. – 411 с.
11. Самсонов Г. В., Борисова А. Л., Жидкова Т. Г. и др. / Физико – химические свойства окислов. Справочник // Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Г. Жидкова и др. // Москва. – 1978. – 472 с.