

УДК 544.654.2, 537.622.4

Синтез магнитных наночастиц с контролируемой анизотропией функциональных свойств в матрице из пористого оксида алюминия

И.В. Росляков^{1*}, К.С. Напольский¹, А.А. Елисеев¹, А.В. Лукашин¹,
Д.Ю. Чернышов^{2,3}, С.В. Григорьев⁴

¹ Факультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

² Swiss-Norwegian Beam Lines, European Synchrotron Radiation Facility, BP 220, 38043 Grenoble, France

³ Геологический факультет, Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, С.-Петербург, Россия

⁴ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН, 188300, Гатчина, Россия
e-mail: ilya.roslyakov@gmail.com

Поступила в редакцию: 27.10.2008

Принята в печать: 03.12.2008

В настоящей работе для синтеза магнитных анизотропных наноструктур в качестве матрицы использованы пленки пористого оксида алюминия, полученные методом двухстадийного анодного окисления. Электродкристаллизация металлов в пустотах оксидной матрицы позволила сформировать нитевидные наночастицы с узким распределением по размерам и контролируемой геометрической анизотропией. Показано, что магнитные свойства анизотропных наночастиц Co во многом зависят от кристаллической структуры образца, в то время как поведение Ni нанонитей в магнитном поле однозначно определяется форм-фактором частиц.

THE USE OF POROUS ANODIC ALUMINA FILMS FOR THE PREPARATION OF MAGNETIC NANOPARTICLES WITH CONTROLLABLE ANISOTROPY OF FUNCTIONAL PROPERTIES
PREPARATION OF MAGNETIC NANOPARTICLES WITH THE CONTROLLABLE ANISOTROPY OF FUNCTIONAL PROPERTIES WITHIN A POROUS MATRIX OF ANODIC ALUMINA MEMBRANES

We report the synthesis and investigation of magnetic nanowires in one-dimensional solid state nanoreactors formed by anodic alumina membranes. The preparation method is based on electrodeposition of metals in a porous matrix, which allows one to fabricate uniform nanoparticles with controlled shape anisotropy. In order to resolve effects of the form-factor and magnetocrystalline anisotropy on magnetic properties of ordered nanowire arrays the investigation of nickel and cobalt nanostructures in anodic alumina matrix was carried out by VSM-magnetometry. It was shown that magnetic properties of Co nanoparticles depend on the crystal structure of the nanowires. On the contrary, behavior of Ni nanowires in external magnetic field is fully determined by the form-factor of nanostructures.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и получение наноматериалов и нанокомпозитов с заданными физико-химическими свойствами является важной проблемой современного материаловедения. В частности, большое внимание

привлекают к себе магнитные наносистемы, что связано с возможностью их использования в биомедицинских целях, для получения элементов магнитной логики, синтеза магнитных нанокомпозитов для устройств хранения информации с высокой плотностью записи и других магнитоэлектронных устройств [1, 2].

Исследования фундаментального характера, позволяющие понять взаимосвязь между параметрами магнитной наносистемы и ее функциональными свойствами, дают возможность производить направленный поиск и оптимизацию процессов получения наноструктур для их дальнейшего практического применения. В частности, для создания магнитных устройств хранения информации особое внимание уделяют изучению анизотропных магнитных наноструктур и их массивов [2].

С химической точки зрения перспективным методом получения упорядоченных массивов наноструктур является подход, связанный с самоорганизацией. Примером самоорганизующихся структур являются пористые пленки анодного оксида алюминия, структуру которых можно представить в виде гексагональной упаковки цилиндрических пор, расположенных строго перпендикулярно плоскости пленки [3, 4]. Уникальная пористая структура, параметры которой (диаметр, длина и расстояние между соседними порами) можно варьировать в процессе синтеза, позволяет использовать анодные пленки Al_2O_3 в качестве шаблона для синтеза упорядоченных массивов наночастиц с контролируемым диаметром и высокой геометрической анизотропией [5–10].

Благодаря анизотропии формы магнитных наноструктур удается осуществить преимущественную ориентацию магнитных моментов параллельно продольной оси частицы, что существенно изменяет ее магнитные свойства, в частности, коэрцитивную силу материала [2]. С другой стороны, роста характеристик магнитного материала можно добиться путем выбора оптимального химического состава и кристаллической структуры магнитной фазы. Например, кристаллы с гексагональной структурой (в частности, кобальт) имеют выделенное направление вдоль оси с кристаллической ячейки, являющееся осью легкого намагничивания (явление магнитокристаллической анизотропии). В кубических кристаллах (Ni) существует несколько равнозначных осей легкого намагничивания, и их вклад в анизотропию магнитных свойств незначителен. Очевидно, что согласованное действие магнитокристаллической анизотропии и эффекта формы наночастиц (геометрическая анизотропия) позволяет получить материал с уникальными магнитными характеристиками. Напротив, при несогласованном влиянии этих факторов анизотропия функциональных свойств нивелируется.

В данной работе продемонстрирована возможность применения электрохимического метода для получения анизотропных металлических наночастиц (Ni, Co) в матрице пористых пленок анодированного оксида алюминия. Варьирование состава магнитной фазы позволило изучить влияние магнитокристаллической анизотропии и эффекта формы на функциональные (магнитные) свойства массивов наночастиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки анодного оксида алюминия были получены методом двухстадийного окисления [3, 6]. В качестве исходного материала использовали высокочистый алюминий (99.999 %, Goodfellow, толщина 0.5 мм). С целью увеличения размера кристаллитов металла, снятия микронапряжений и, в последующем, достижения лучшей упорядоченности пор, Al подложки отжигали на воздухе в течение 24 ч при 550 °C в муфельной печи. Затем поверхность алюминия выравнивали на наждачной бумаге и полировали до зеркального блеска с использованием алмазных паст (Struers), последовательно уменьшая размер зерна абразива. Финальную полировку проводили с применением суспензии SiO_2 со средним размером частиц 40 нм.

Анодное окисление алюминия проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке в 0.3 М растворе щавелевой кислоты $(COOH)_2$ при напряжении 40 В. В качестве катода выступала платиновая проволока. В процессе анодирования электролит интенсивно перемешивали, а его температуру поддерживали в интервале 0 ÷ 3 °C. После первого анодирования в течение 48 ч образовавшуюся на поверхности Al оксидную пленку селективно растворяли в смеси 20 г/л CrO_3 и 35 мл/л H_3PO_4 при температуре 70 °C. В результате были получены Al подложки с упорядоченной шероховатостью поверхности, которые подвергали повторному анодному окислению в тех же условиях. Продолжительность второго анодирования составляла 48 ч, что соответствует толщине образующейся пористой оксидной пленки ~ 100 мкм. Для отделения оксидной пленки от алюминиевой подложки последнюю селективно растворяли в 10 % растворе Bg_2 в CH_3OH . Затем пленки промывали метанолом и высушивали на воздухе. Барьерный слой, образующийся на границе оксид-металл в процессе анодирования, удаляли химическим травлением пленок

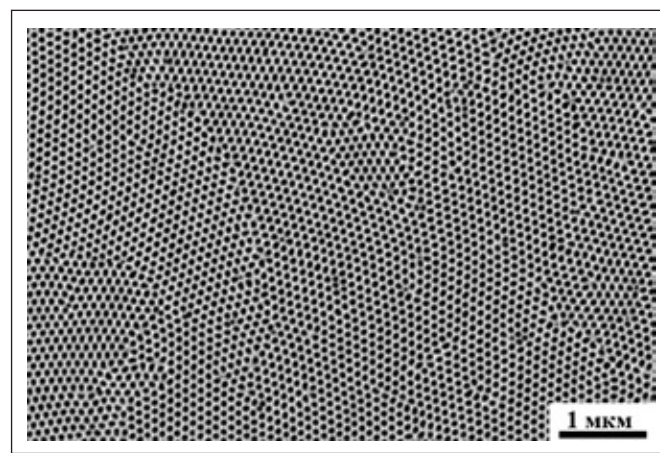


РИСУНОК 1 | Данные СЭМ нижней стороны пленки пористого оксида алюминия после удаления барьерного слоя, полученной методом двухстадийного окисления в 0.3 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 40 В

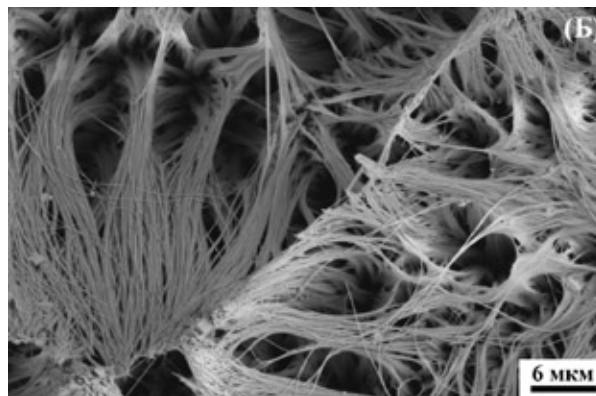
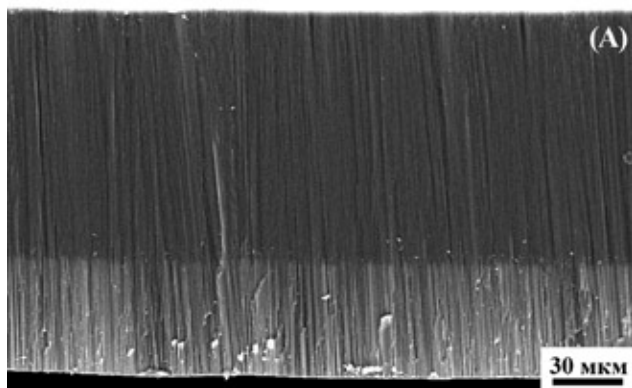


РИСУНОК 2 | Поперечный срез пленки Al_2O_3 , содержащей Co наночастицы (а) и кобальтовые нанонити после удаления оксидной матрицы (б)

Al_2O_3 в 5 % растворе H_3PO_4 при 60 °C в течение 5 мин. В дальнейшем полученные образцы пористого оксида алюминия использовали в качестве матрицы для синтеза нитевидных наночастиц путем электрохимического осаждения металла.

Для приготовления электрода на одну из сторон пленки Al_2O_3 термически напыляли слой золота толщиной 0.1 – 0.2 мкм. Затем мембрану с золотым контактом помещали на медную пластинку, которая придавала механическую прочность изготавливаемому электроду. Электрохимическое осаждение металлов проводили в трехэлектродной ячейке в потенциостатическом режиме при комнатной температуре с использованием потенциостата Autolab PGSTAT 302. Вспомогательным электродом служила Pt проволока, а электродом сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод ($E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0.199 \text{ В}$). Осаждение кобальта проводили при потенциале $E_d(\text{Co}) = -0.9 \text{ В}$ относительно электрода сравнения из раствора следующего состава: 0.3 М CoSO_4 и 0.2 М H_3BO_3 . Электрокристаллизацию никеля осуществляли из раствора, содержащего 0.6 М NiSO_4 , 0.1 М NiCl_2 и 0.3 М H_3BO_3 при потенциале $E_d(\text{Ni}) = -0.8 \text{ В}$. Для удаления воздуха из пор оксидной матрицы перед осаждением металла рабочий электрод помещали в раствор соответствующего электролита и вакуумировали с использованием водоструйного насоса. Отметим, что при росте наночастиц металла образец располагали горизонтально (вертикальное расположение пор), чтобы выделяющийся на катоде газобразный водород мог свободно выходить на поверхность, не блокируя поры.

Изучение микроструктуры образцов проводили на электронном микроскопе Leo Supra 50VP. Рентгенофазовый анализ металлосодержащих нанокм-позитов осуществляли с помощью дифракции рентгеновского излучения в синхротронном центре ESRF (Гренобль, Франция) на линии BM-01A. Длина волны рентгеновского излучения 0.71668 Å. Исследование

магнитных свойств нанокм-позитов проводили на весах Фарадея при комнатной температуре, максимальная напряженность магнитного поля составляла 720 кА/м (0.91 Т).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) синтезированные пленки Al_2O_3 обладают упорядоченной пористой структурой с перпендикулярным расположением пор относительно поверхности образца (рис. 1). Структура анодных пленок состоит из доменов (областей со строго гексагональным расположением каналов) с размером 5–10 мкм, разориентированных относительно друг друга. Математическая обработка полученных СЭМ изображений свидетельствует, что среднее значение диаметра пор D_p составляет 35 нм, а среднее расстояние между ними $D_{\text{int}} = 104 \text{ нм}$. Следует отметить, что распределение пор по размерам и расстояния между их центрами довольно узкие и близки к нормальным: стандартное отклонение для величины D_p составляет 12 %, а для D_{int} – всего лишь 2 %.

Морфология нанокм-позитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--M}$ (где $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) была детально изучена с помощью СЭМ (рис. 2). На микрофотографии поперечного скола образца (рис. 2а) отчетливо видно, что фронт роста нитевидных наночастиц в пористой матрице оказывается ровным по всей поверхности пленки. Более светлая область на фотографии соответствует части пленки, заполненной металлическими наночастицами. Таким образом, выбранные условия электрокристаллизации наночастиц позволяют получить нитевидные наноструктуры не только с одинаковым диаметром, который определяется размером каналов исходной матрицы, но и с одинаковым фактором геометрической анизотропии (отношение длины нанонити к ее диаметру). Для лучшей визуализации отдельных частиц оксидную матрицу селек-

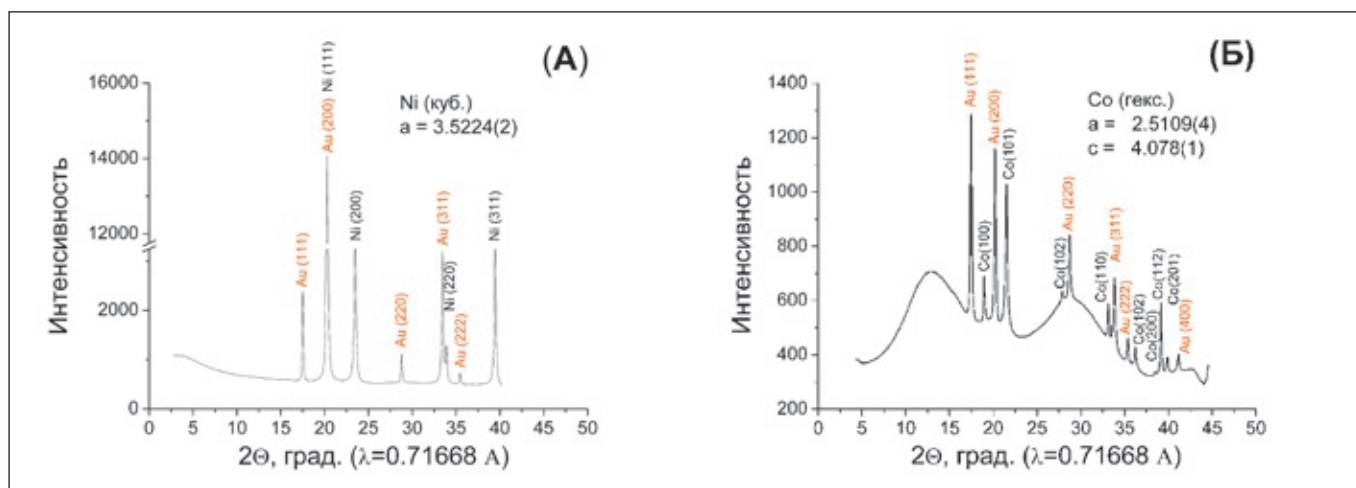


РИСУНОК 3 | Рентгенофазовый анализ нанокompозитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ (а) и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$ (б)

тивно растворяли в смеси 20 г/л CrO_3 и 35 мл/л H_3PO_4 . На микрофотографии (рис. 2б), полученной после удаления оксидной пленки, отчетливо видны анизотропные наночастицы, повторяющие форму пор матрицы. Диаметр полученных частиц, по данным СЭМ, составил 45–55 нм, что хорошо согласуется с диаметром пор матрицы после удаления барьерного слоя. Следует отметить, что длина нитей прямо пропорциональна заряду, пропущенному при электрокристаллизации. Таким образом, варьируя продолжительность эксперимента, можно получать композитные материалы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-M}$ с различным содержанием магнитной фазы. Следует отметить, что исследования никель- и кобальтсодержащих нанокompозитов методом СЭМ не выявили структурных различий. В обоих случаях происходит равномерное заполнение пористой матрицы магнитной фазой.

Данные рентгенофазового анализа металлсодержащих нанокompозитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-M}$ представлены на рис. 3. Индексирование рентгенограмм и уточнение параметров элементарной ячейки проводили в программе Powder2. Никель кристаллизуется в кубической сингонии с параметром гранецентрированной элементарной ячейки $a = 3.5224(2) \text{ \AA}$ (рис. 3а). В случае формирования кобальтовых наночастиц электрокристаллизация металла происходит в гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 2.5109(4) \text{ \AA}$ и $c = 4.078(1) \text{ \AA}$ (рис. 3б). Кроме рефлексов магнитной фазы на рентгенограммах присутствуют пики, соответствующие золотой подложке. Матрица Al_2O_3 является рентгеноаморфной и не вносит существенного вклада в дифракционные спектры. Лишь при малом содержании магнитной фазы (рис. 3б) на рентгенограмме наблюдается гало, соответствующее рассеянию рентгеновского излучения на пористой матрице.

Рост нитевидных частиц в каналах пористого оксида алюминия сопровождается проявлением анизотропии магнитных характеристик (рис. 4). Анализ кривых магнитного гистерезиса для никельсодержащих

образцов показывает, что при параллельной ориентации длинной оси частиц и внешнего магнитного поля петля магнитного гистерезиса оказывается прямоугольной. Прямоугольность петли, рассчитанная по соотношению M_r/M_s , где M_r – остаточная намагниченность, а M_s – намагниченность насыщения, достигает 89 %. Напротив, при перпендикулярной ориентации кривая перемагничивания значительно растягивается (рис. 4а). Незначительный наклон петли гистерезиса в первом случае обусловлен магнитно-дипольными взаимодействиями и наличием дефектов структуры. Во втором случае намагниченность насыщения достигается при гораздо больших внешних полях (300–400 мТ), что хорошо согласуется с теоретически рассчитанным значением $2\pi M_s = 305 \text{ мТ}$ [2]. Коэрцитивная сила (H_c) никелевых наночастиц в направлении, параллельном длинной оси нанонитей, составляет 105 мТ, в то время как в перпендикулярной ориентации H_c равна лишь ~50 мТ. Эти наблюдения хорошо согласуются с теоретическими моделями перемагничивания анизотропных наночастиц [2]. Намагниченность насыщения (M_s) не зависит от ориентации образца в магнитном поле, так как полностью определяется природой магнитного материала и его количеством. Некоторое уменьшение намагниченности в больших полях (рис. 4а) объясняется диамагнитным вкладом оксидной матрицы, который наиболее заметен при малом количестве магнитной фазы.

Нанокompозит, содержащий кобальт в качестве материала внедрения, показывает меньшую анизотропию магнитных свойств. Величина коэрцитивной силы практически не зависит от ориентации образца в магнитном поле (рис. 4б). Коэрцитивная сила в направлении, параллельном длинной оси нанонитей, оказывается даже чуть меньше, чем в перпендикулярной ориентации (70.8 и 81.3 мТ соответственно). Данное наблюдение мы связываем с преобладанием вклада магнитокристаллической анизотропии по сравнению с анизотропией формы.

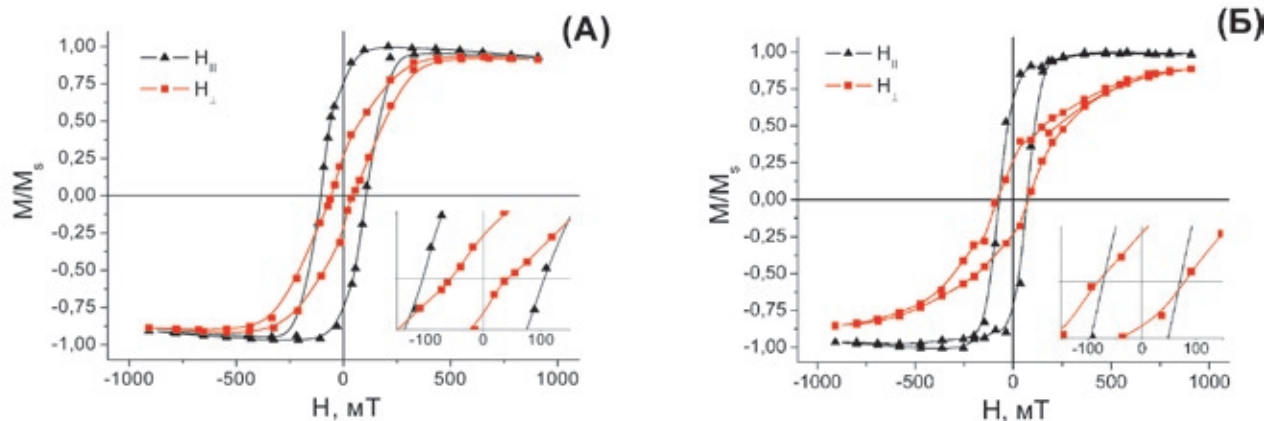


РИСУНОК 4 | Кривые перемагничивания для нанокompозитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ (а) и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$ (б) в зависимости от направления внешнего магнитного поля

Для кубического кристалла (например, в случае никеля) осями легкого намагничивания являются направления $\langle 111 \rangle$. Однако из-за их компенсирующего влияния не существует выделенного направления легкого намагничивания. Напротив, в случае гексагональной сингонии (например, в случае кобальта) ось легкого намагничивания направлена вдоль $\langle 001 \rangle$. Кроме того, константа магнитокристаллической анизотропии для Co на два порядка выше, чем у Ni (4.5×10^6 и -4.5×10^4 соответственно [2]).

По видимому, при электрокристаллизации кобальта в каналах пористой пленки Al_2O_3 не удастся достичь преимущественной параллельной ориентации оси c кристаллической решетки Co и длинной оси нанонитей. В связи с этим магнитокристаллическая анизотропия материала и анизотропия формы наночастиц оказывают конкурирующее влияние на магнитные свойства нанокompозита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$. Тем не менее, анизотропная форма наночастиц Co проявляется в форме петли магнитного гистерезиса. При параллельной ориентации длинной оси частиц и внешнего магнитного поля петля магнитного гистерезиса оказывается более прямоугольной, чем при перпендикулярной ориентации (рис. 4б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы было показано, что пленки анодированного оксида алюминия являются перспективным материалом для создания на их основе нитевидных наноструктур с контролируемым фактором геометрической анизотропии. Магнитные свойства анизотропных наночастиц кобальта во многом зависят от кристаллической структуры образца, в то время как поведение нанонитей никеля в магнитном поле однозначно определяется форм-фактором частиц.

Дальнейшее улучшение функциональных свойств массивов магнитных нанонитей требует получения ориентированных нанокристаллов, в которых ось легкого намагничивания совпадает с длинной осью наночастиц. Возможным подходом к решению этой проблемы является электрокристаллизация металла во внешнем магнитном поле.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (грант № 02.513.11.3392). Авторы благодарны научному центру ESRF (Франция) за гостеприимство.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sellmyer D., Skomski R. // *Advanced Magnetic Nanostructures*, Springer, 2006. P. 508.
- Sun L., Hao Y., Chien C.-L., and Searson P.C. // *IBM Journal Res. & Dev.* 2005. V. 49. № 1. P. 79.
- Masuda H. and Fukuda K. // *Science*. 1995. V. 268. № 5216. P. 1466.
- Lee W., Ji R., Gösele U., Nielsch K. // *Nature Materials*. 2006. V. 5. P. 741.
- Kyotani T., Xu W.H., Yokoyama Y., Inahara J., Touhara H., Tomita A. // *Journal Membrane Science*. 2002. V. 196. № 2. P. 231.
- Shingubara S. // *Journal Nanoparticle Research*. 2003. V. 5. № 1-2. P. 17.
- Napolskii K.S., Barczuk P.J., Vassiliev S.Yu., Veresov A.G., Tsirlina G.A., Kulesza P.J. // *Electrochimica Acta*. 2007. V. 52. P. 7910.
- Saedi G., Brehm G., Schneider S., Nielsch K., Wehrspohn R.B., Choi J., Hofmeister H., and Gösele U. // *Journal Applied Physics*. 2003. V. 91. № 5. P. 3243.
- Lakshmi B., Dorhout P.K. and Martin C.R. // *Chemistry of Materials*. 1997. V. 9. № 3. P. 857.
- Napolskii K.S., Eliseev A.A., Yesin N.V., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Grigorieva N.A., Grigoriev S.V., Eckerlebe H. // *Physica E*. 2007. V. 37. № 1-2. P. 178.