

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

Кафедра неорганической химии

Лаборатория неорганического материаловедения

**Получение упорядоченного массива Со нанонитей
на основе пористых пленок Al_2O_3**

Реферат работы на получение премии им. чл.- корр. РАН Н.Н. Олейникова

Работу выполнил:
студент ФНМ МГУ
Росляков И.В.

Научный руководитель:
аспирант ФНМ 2 г.о.
Напольский К.С.

Москва 2007 г.

1. Введение

Разработка и получение наноматериалов и нанокомпозитов с заданными физико-химическими свойствами является центральной проблемой современной науки и техники. В частности, огромное внимание исследователей всего мира привлекают к себе магнитные наносистемы, что обусловлено возможностью изучения на их примере, как фундаментальных задач, так и решения чисто прикладных вопросов, связанных с использованием магнитных наночастиц в биомедицинских целях, получением элементов магнитной логики, синтезом магнитных нанокомпозитов для устройств хранения информации с высокой плотностью записи и других магнетоэлектронных устройств.

Исследования фундаментального характера, позволяющие понять взаимосвязь между параметрами магнитной наносистемы и ее функциональными свойствами, позволяют 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 [1].

С химической точки зрения перспективным методом получения упорядоченных массивов наноструктур является подход, связанный с самоорганизацией. Примером самоорганизующихся структур являются мембраны анодированного оксида алюминия, структуру которых можно представить в виде гексагональной упаковки цилиндрических пор расположенных строго перпендикулярно плоскости пленки. Уникальная пористая структура, параметры которой (диаметр, длина и расстояние между соседними порами) возможно варьировать в процессе синтеза [2], позволяет использовать высокоупорядоченные пленки пористого Al_2O_3 в качестве неорганических мембран, темплатирующего материала для синтеза наночастиц с контролируемым диаметром и высокой геометрической анизотропией [3].

Целью настоящей работы является получение пленок анодированного оксида алюминия с высокоупорядоченной пористой структурой и массивов нанонитей Co на их основе, а также изучение структуры и физических свойств полученных нанокомпозитов.

Работа выполнена в лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ.

2. Методика эксперимента

В ходе работы плёнки Al_2O_3 с высокоупорядоченной структурой пор синтезировались по методике двухстадийного окисления [4]. Полученные образцы использовались в качестве матриц для создания магнитных наночастиц с высокой анизотропией. Общая схема синтеза нанокomпозитов приведена на рис. 1.

2.1. Синтез плёнок пористого оксида алюминия

Для увеличения размера кристаллитов алюминия, снятия микронапряжений и в последующем достижения лучшей упорядоченности пор Al подложки отжигали на воздухе в течение 10 часов при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в муфельной печи. Затем поверхность алюминия выравнивали с использованием наждачной бумаги, а потом пластинки полировали до зеркального блеска алмазными пастами, последовательно уменьшая размер зерна абразива (9, 3 и 1 микрон). Финальную полировку проводили с использованием суспензии SiO_2 со средним размером частиц 40 нм.

Анодное окисление алюминия проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке с использованием источника постоянного тока. Анодом служила Al пластинка, а вспомогательным электродом – платиновая пластина. С целью получения оксидных пленок с различным диаметром пор и расстоянием между ними окисление проводили при различных условиях (см. табл. 1).

Для равномерного формирования оксидной пленки по всей поверхности Al подложки, а также удаления образующихся на аноде пузырьков кислорода электролит тщательно перемешивали с помощью механической мешалки.

Таблица 1. Условия анодного окисления.

Электролит	Напряжение анодирования, В	Продолжительность первого окисления, ч.	Температура, $^\circ\text{C}$
0,3 М H_2SO_4	25	24	1
0,3 М $(\text{COOH})_2$	40	48	1

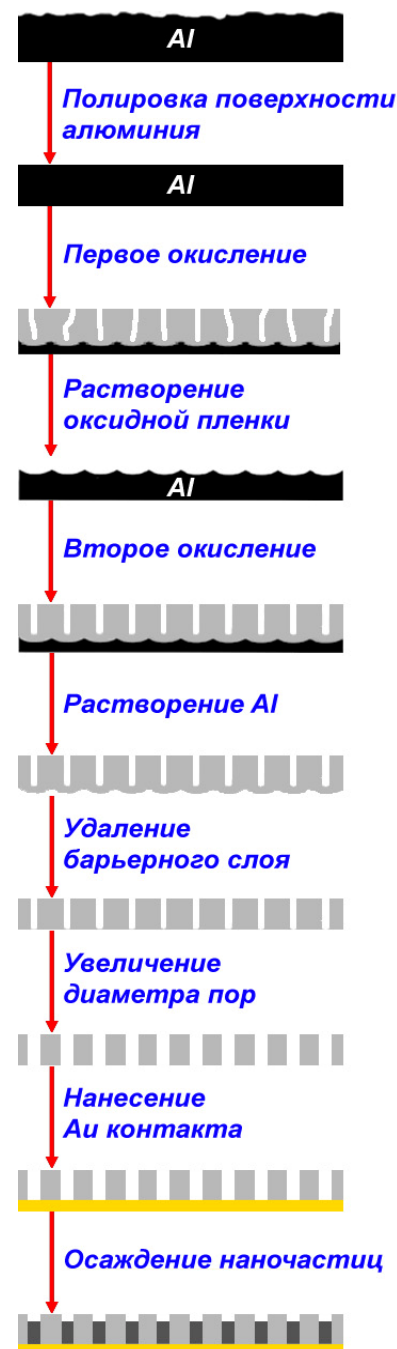


Рис. 1 Общая схема синтеза пористых пленок Al_2O_3 и нанокomпозитов на их основе.

В связи с большей скоростью образования оксидной пленки в серной кислоте, продолжительность первого анодирования составляла 24 и 48 часов в случае окисления металла в серной и щавелевой кислотах, соответственно.

Образовавшуюся на поверхности Al оксидную пленку селективно растворяли в смеси 20 г/л CrO₃ и 35 мл/л H₃PO₄ при температуре 80 °С. В результате были получены Al подложки с упорядоченной шероховатостью поверхности, которые подвергали повторному анодному окислению в тех же условиях. Продолжительность второго анодирования определяла толщину оксидной пленки и варьировалась от 24 до 55 часов. Для отделения оксидной пленки от алюминиевой подложки последнюю селективно растворяли в 10 % растворе Br₂ в CH₃OH. Затем пленки промывали метанолом и высушивали на воздухе.

2.2. Синтез нанокompозитов на основе оксида алюминия

Барьерный слой, образующийся на границе оксид-металл в процессе анодирования, удаляли травлением пленки Al₂O₃ в 5 об. % растворе H₃PO₄ при 60 °С в течение 5 минут. Затем пленки промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Следует отметить, что наряду с растворением барьерного слоя в кислоте происходит небольшое увеличение диаметра пор по всей их глубине.

Электрический контакт на одной из сторон пористой мембраны создавали с помощью термического напыления золота толщиной порядка 0,3 мкм. Термическое напыление проводили с использованием универсального вакуумного поста ВУП-5 (вакуум 10⁻⁵ мм рт.ст, температура 2000 °С).

Затем мембрану с напыленным золотым контактом фиксировали на токопроводящей основе, которая придавала механическую прочность изготавливаемому электроду, с помощью серебряной пасты. В качестве основы использовали пластинку из меди или стеклогуглерода. Место контакта изолировали силиконовым герметиком «Момент».

Электрохимическое осаждение металла проводилось в трехэлектродной ячейке (рис. 16) в потенциостатическом режиме с использованием потенциостата Solartron 1287. Вспомогательным электродом служила Pt проволока, а электродом сравнения – насыщенный хлор-серебряный электрод марки ЭВЛ-1М3.1. Потенциал электрода сравнения по отношению к стандартному водородному электроду при 25 °С составляет $E_{Ag/AgCl} = 0.199В$.

Получение анизотропных магнитных наночастиц кобальта проводили в потенциостатическом режиме из электролита, содержащего 0,3М CoSO₄, 0,2М H₃BO₃ при комнатной температуре. Потенциал осаждения варьировали от –0,8 до –1,0 В относительно электрода сравнения. Для получения наночастиц различной длины продолжительность электрокристаллизации варьировали от 5 минут до 12 часов. Рабочий электрод с пленкой Al₂O₃ предваритель-

но вакуумировали на водоструйном насосе для удаления воздуха из пор оксида. Образец при электроосаждении старались располагать горизонтально (вертикальное расположение пор), чтобы выделяющийся газообразный водород свободно выходил на поверхность и не блокировал поры.

3. Обсуждение результатов.

3.1. Плёнки пористого оксида алюминия.

Микроструктура пленок оксида алюминия, полученных анодированием в серной и щавелевой кислотах, были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения. Полученные данные приведены на рис. 2. Все пленки обладают высокоупорядоченной пористой структурой с однородным распределением пор по размерам. Отчетливо видно гексагональное упорядочение пор в плоскости пленки. Анализ данных СЭМ позволил определить диаметр пор D_p и расстояние между ними D_{int} (см. табл. 2). Микрофотография поперечного скола мембраны Al_2O_3 (рис. 2, снизу) подтверждает, что поры располагаются перпендикулярно плоскости пленки и имеют одинаковый диаметр по всей протяженности.

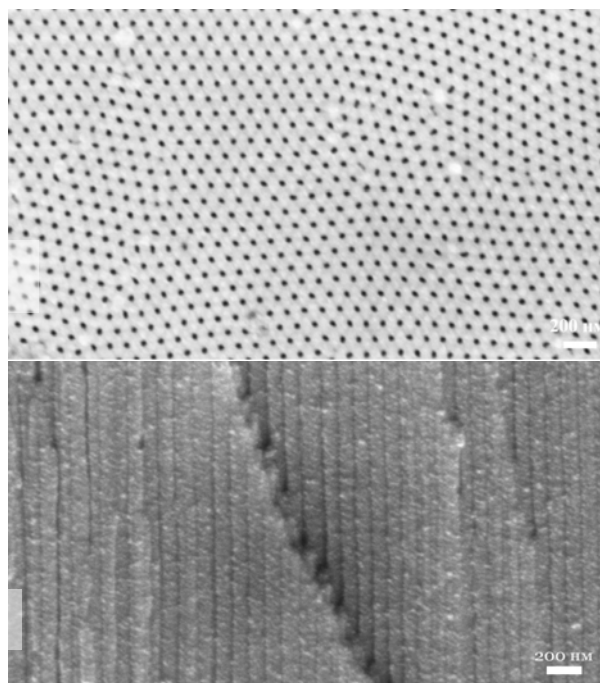


Рис. 2. Данные сканирующей электронной микроскопии для пленок оксида алюминия, синтезированных в щавелевой кислоте.

Таблица 2. Структурные параметры пленок пористого оксида алюминия.

Образец	СЭМ		МУРН
	D_p , нм	D_{int} , нм	D_{int} , нм
Al_2O_3 H_2SO_4	28 ± 3	67 ± 4	65,8
Al_2O_3 $(COOH)_2$	40 ± 4	110 ± 5	104,7

Кроме прямых наблюдений методом СЭМ, характеризующимся локальностью, а также достаточно большой величиной погрешности при определении линейных размеров, в настоящей работе был использован метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН).

Характерный вид спектров МУРН для пленок анодированного оксида алюминия, а также угловое распределение интенсивности приведены на рис. 3.

Отличительной особенностью полученных нейтронограмм является их точечный вид (подобно дифракционной картине с монокристалла), а также наличие хорошо различимых отражений высоких порядков. Это свидетельствует о получении пористых пленок высокого качества. Следует отметить, что спектры были получены при использовании нейтронного пучка с поперечным сечением $0,2 \text{ см}^2$ (перед образцом устанавливали диафрагму с круглым отверстием с диаметром 5 мм). Несмотря на это наблюдаются дифракционные максимумы, а не кольца интенсивности, что свидетельствует о том, что имеющиеся в структуре пористых пленок Al_2O_3 домены (см. рис. 3а,б) разориентированы на небольшой угол. Причем угол разориентировки в плоскости пленки различных доменов пористой структуры в случае получения пленки в серной кислоте больше, чем для пленок $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{COOH})_2$, о чем свидетельствуют более расплывчатые максимумы интенсивности на рис 3 а и б. Образование пористой структуры с меньшим размером доменов, а также их большей разориентировкой возможно связано с высокой скоростью растворения оксида в серной кислоте, и как следствие процесс зарождения и роста пор менее стабилен.

Угловое распределение интенсивности, приведенное на рис. 3, свидетельствует о том, что дифракционные максимумы располагаются строго через 60° , причем взаимное расположение рефлексов второго порядка сдвинуто на 30° относительно рефлексов первого порядка. Наблюдаемые рефлексы для обоих

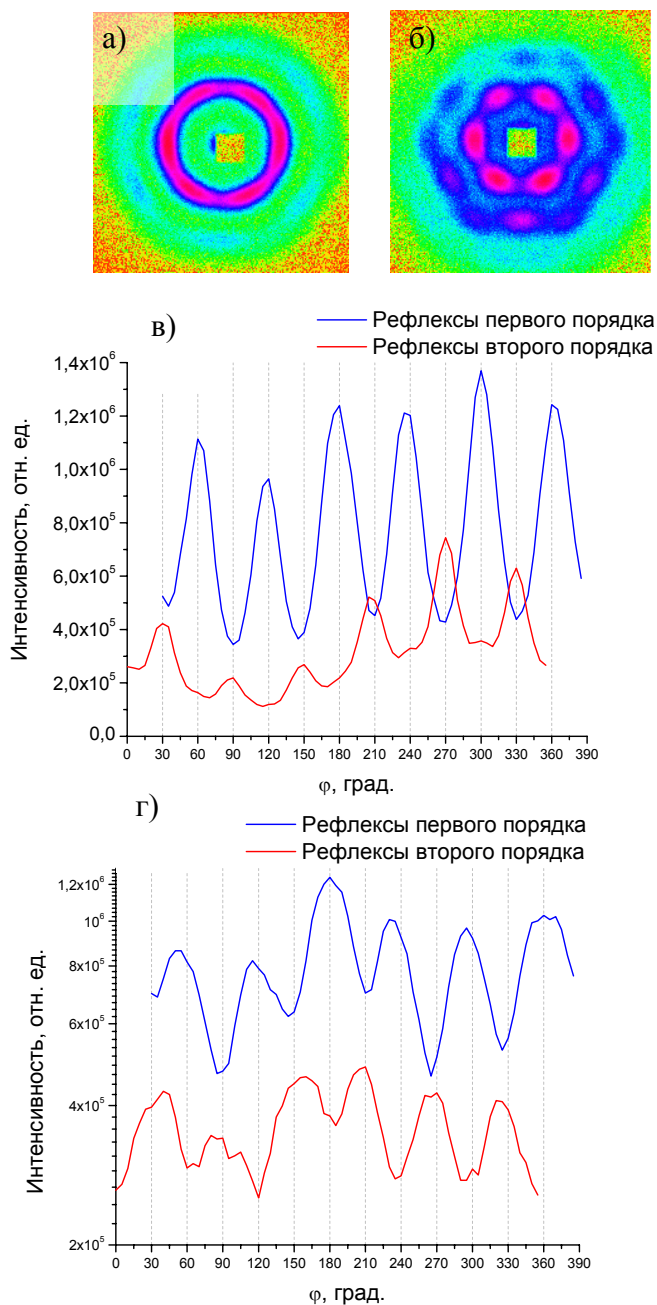


Рис. 3. Характерный вид спектров МУРН для пленок Al_2O_3 , полученных в серной (А) и щавелевой (Б) кислотах. Угловое распределение интенсивности соответствующих мембран щавелевой (В) и серной (Г) кислотах.

образцов были проиндицированы в гексагональной сингонии, а соответствующие q_{hk} обозначены на рис. 4 (врезка).

Зависимость интенсивности рассеянного излучения от переданного импульса q представлена на рисунке 4. Исходя из полученных данных были рассчитаны параметры гексагональной упаковки пористого Al_2O_3 . Следует отметить, что в обоих случаях $q_{11}/q_{10} \sim 1.7$, что подтверждает гексагональное упорядочение пор в плоскости пленки. Исходя из геометрических соображений, расстояние между порами можно найти как $D_{int} = 2d_{11}$, где $d = 2\pi/q$. Проведенные расчеты свидетельствуют, что расстояние между порами равно 104,7 и 65,8 нм в случае анодирования алюминия в щавелевой и серной кислотах, соответственно. Полученные данные хорошо согласуются со значениями оцененными по микрофотографиям (см. табл. 2), а также с литературными данными [2].

Хорошее согласие результатов, полученных двумя независимыми методами исследования (сканирующая электронная микроскопия, малоугловое рассеяние нейтронов) позволяет говорить о полной и достоверной характеристике пористых пленок Al_2O_3 .

3.2. Синтез анизотропных магнитных наночастиц кобальта в матрице пористого Al_2O_3

На второй стадии работы пленки пористого Al_2O_3 , полученные анодированием алюминия в щавелевой кислоте, были использованы в качестве матрицы при формировании упорядоченных массивов нанонитей кобальта.

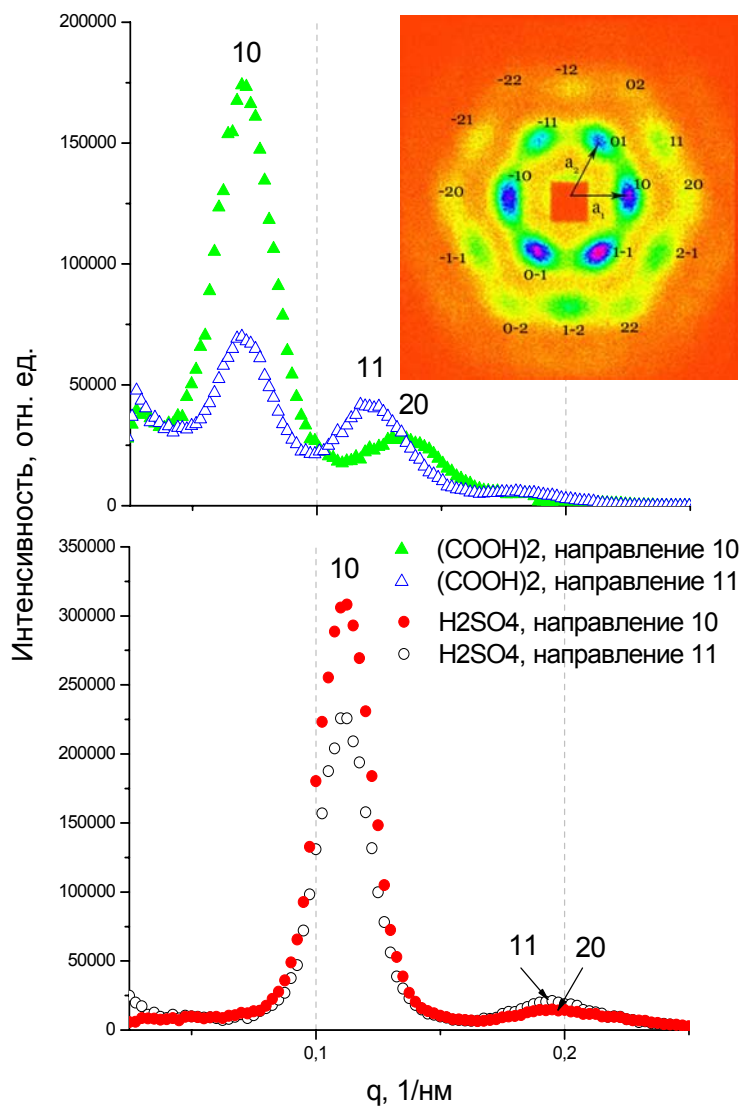


Рис. 4. Зависимость интенсивности рассеянного излучения от переданного импульса q .

Для определения оптимального потенциала электрокристаллизации металла из выбранного электролита (0,3М CoSO_4 , 0,2М H_3BO_3) был использован метод циклической вольтамперометрии.

Вольтамперная характеристика процессов происходящих на золотой подложке приведена на рис. 5. Отметим, что полученная ВАХ достоверно описывает процессы, протекающие в порах Al_2O_3 , т.к. зарождение Co и дальнейший рост нанонитей

происходит на золотом слое, напыленном на пористую мембрану. Исходя из рис. 5 выделение металлического кобальта при комнатной температуре наблюдается при потенциале $E < -0,65$ В относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Заметим, что при таких потенциалах кроме осаждения металлического кобальта на катоде выделяется газообразный водород, причем при сдвиге потенциала в отрицательную область скорость этих двух процессов увеличивается. Растворение металла происходит при потенциале выше $-0,5$ В.

При выборе оптимальных условий осаждения мы сталкиваемся с двумя проблемами: во-первых, при небольших перенапряжениях скорость роста частиц очень мала (<10 нм/ч), а с другой стороны при больших перенапряжениях происходит рост неплотного осадка с включениями примесей. Кроме того, при увеличении потенциала свыше $-0,9$ В наблюдается резкое увеличение катодного тока, что связано с заметным выделением газообразного водорода. В связи с этим в качестве оптимального потенциала осаждения кобальта был выбран $E = -0,9$ В относительно Ag/AgCl электрода сравнения при котором достигается достаточно высокая скорость роста наночастиц кобальта и ещё не наблюдается блокировка пор пузырьками выделяющегося газа.

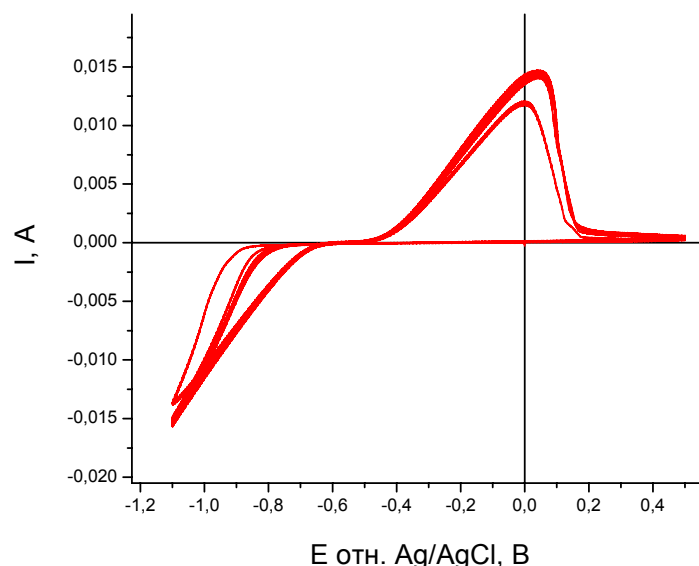


Рис. 5. ВАХ электрохимических процессов в растворе электролита 0,3М CoSO_4 , 0,2М H_3BO_3 . Рабочий электрод – Au пластинка. Развертка по потенциалу 50 мВ/с.

Зависимости тока от времени при потенциостатическом осаждении наночастиц кобальта в матрицу пористого Al_2O_3 представлена на рисунке 6. Можно выделить 3 участка на транзiente тока, соответствующие 3-м последовательным этапам роста нитевидных частиц. На первом участке, соответствующем зародышеобразованию, кривая $I(t)$ имеет максимум (см. врезку на рис. 6). На втором этапе происходит равномерный рост нитевидных наночастиц в порах Al_2O_3 . При этом ток практически не меняется. Продолжительность второго участка определяется скоростью роста частиц и толщиной пористой мембраны. Резкое увеличение тока на третьем участке связано с выходом частиц на поверхность, сопровождающимся увеличением площади поверхности металлической фазы.

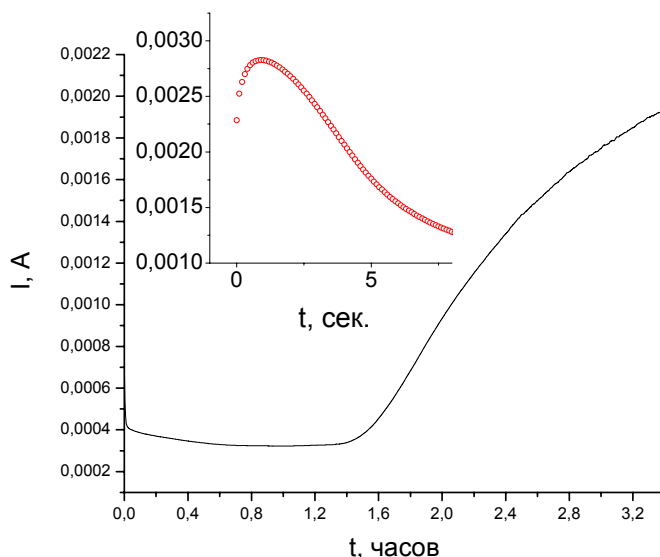


Рис. 6. Транзиент тока при потенциостатическом осаждении Co в матрицу Al_2O_3 ($0,3\text{M CoSO}_4$, $0,2\text{M H}_3\text{BO}_3$, $E=-0,8$ В отн. хлорсеребряного электрода

Рентгенограмма нанокompозита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$ (рис. 7) показывает наличие дифракционных максимумов, соответствующих (100), (002) и (101) отражениям Co . Это подтверждает образование кобальтовых наночастиц в порах оксида алюминия при выбранных условиях электрокристаллизации. Следует отметить, что кобальт кристаллизуется в гексагональной сингонии. Подобная ситуация образования гексагональной модификации кобальта при электрокристаллизации металла в импульсном режиме в пористую матрицу Al_2O_3 из схожего по составу электролита уже наблюдалось в работе [5].

Исследование морфологии полученных нанокompозитов $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения. Для лучшей визуализации матрицу Al_2O_3 предварительно растворяли в 3M щелочи. Полученные микрофотографии после удаления матрицы представлены на рисунке 8. Отчетливо видно формирование анизотропных наночастиц

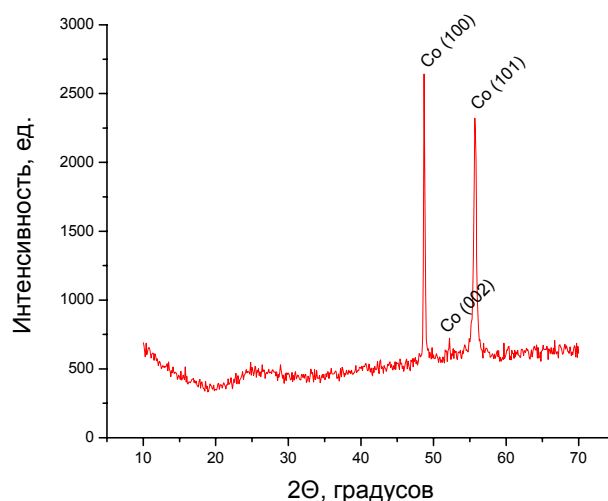


Рис. 7. Данные РФА композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$

Исследование морфологии полученных нанокompозитов $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения. Для лучшей визуализации матрицу Al_2O_3 предварительно растворяли в 3M щелочи. Полученные микрофотографии после удаления матрицы представлены на рисунке 8. Отчетливо видно формирование анизотропных наночастиц

Полученные микрофотографии после удаления матрицы представлены на рисунке 8. Отчетливо видно формирование анизотропных наночастиц

стиц, повторяющих форму пор матрицы. Кроме того, диаметр полученных частиц составляет 60-70 нм. Полученное значение превышает диаметр пор исходной матрицы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(COOH)}_2$ ($D_p = 40$ нм, см. табл. 2). Такое расхождение может быть связано с увеличением диаметра пор оксидной матрицы на стадии удаления барьерного слоя, а также неточностью определения размеров по микрофотографиям полученных при высоких увеличениях с помощью СЭМ. Граница между стенкой матрицы и пустотой, а также между нитевидной частицей и пустотой оказывается слегка размытой, причем в первом случае это приводит к занижению реального значения D_p , в то время как во втором – к завышению диаметра частиц.

На рисунке 9 показан поперечный скол образца без удаления матрицы, полученного осаждением при -0,9 В. На микрофотографии отчетливо видно равномерное заполнение пористой матрицы наночастицами кобальта, высота которых равна 31 мкм.

Теоретический расчет длины нанонитей производился из предположения о гомогенном заполнении пористой структуры наночастицами кобальта. Количество вещества осажденного металла (в молях) рассчитывали по формуле $\nu = \frac{\int It dt}{nF}$, где $\int It dt$ находили численным интегрированием зависимости тока от времени при электроосаждении. Для образца на рис. 25 длина нитей, полученная с помощью теоретических расчетов, равна 32,73 мкм. Таким образом расчетная длина нитей несколько превышает действительное значение, что объясняется не 100 % значением выхода по току при электрокристаллизации Co за счет протекания на катоде побочного процесса выделения водорода.

Результаты магнитных измерений нанокompозита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$ представлены на рис. 10. Рост анизотропных частиц в каналах пористого оксида алюминия сопровождается проявлением анизотропии магнитных характеристик. Так в случае магнитного поля направленного параллельно длинной оси нанонитей (перпендикулярно пленке) коэрцитивная сила оказыва-

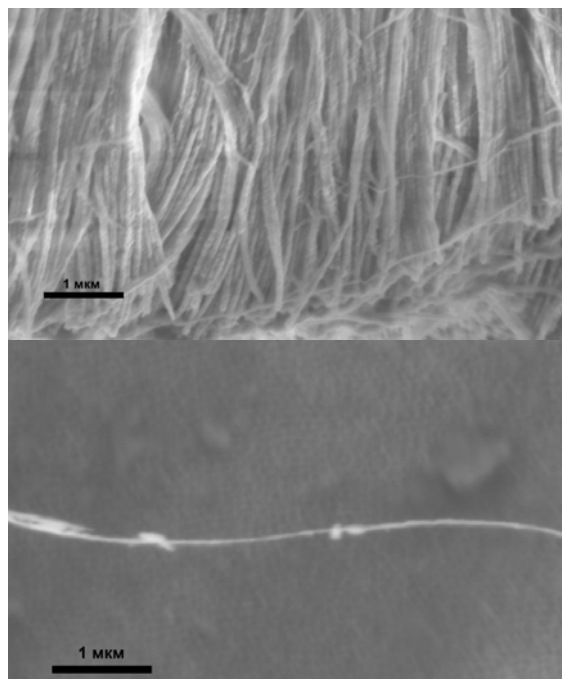


Рис. 8. Микрофотографии Co нанонитей после удаления матрицы Al_2O_3 .

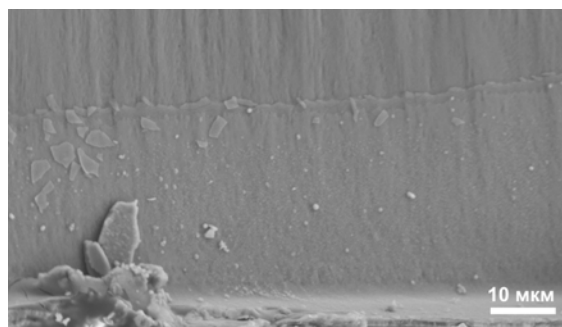


Рис. 9. Поперечный скол пленки Al_2O_3 , содержащей кобальт.

ется в несколько раз больше, чем для случая намагничивания нанонитей в перпендикулярном направлении (627 и 277 Э, соответственно). Следует отметить, что направление вдоль длинной оси нанонитей является осью легкого намагничивания, а перпендикулярно ей — осью тяжелого намагничивания. В связи с этим петля гистерезиса при приложении магнитного поля перпендикулярно нанонитям Co оказывается более вытянутой (намагниченность образца выходит на насыщение при больших значениях напряженности внешнего магнитного поля), а также характеризуется гораздо меньшей остаточной намагниченностью M_r , по сравнению со случаем когда H параллельно длинной оси нанонитей. Наблюдаемое поведение системы нанонитей хорошо согласуется с теоретическими основами процессов перемагничивания анизотропных частиц [6].

Следует отметить, что намагниченность насыщения не зависит от ориентации образца и равна 47,78 э.м.е. Как уже отмечалось ранее, данная величина определяется лишь природой и количеством магнитного материала.

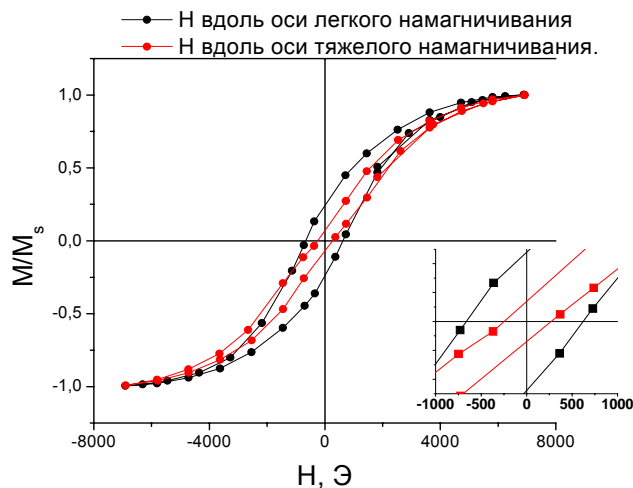


Рис. 10. Экспериментальные кривые перемагничивания нанонитей кобальта в зависимости от направления магнитного поля.

4. Выводы

1. Методом двухстадийного анодирования в кислых растворах электролитов синтезированы плёнки оксида алюминия с высокоупорядоченной структурой пор и различными геометрическими характеристиками (диаметр пор и расстояние между ними).
2. Сканирующая электронная микроскопия и малоугловое рассеяние нейтронов подтверждают образование упорядоченной структуры пор с гексагональным упорядочением на большой площади. При анодировании алюминия в серной кислоте образуются пористые пленки, характеризующиеся большим углом разориентации доменов, чем в случае анодирования в щавелевой кислоте.
3. Метод электрокристаллизации был успешно применен для синтеза анизотропных наноструктур Co на основе пленок пористого оксида алюминия.
4. Показано, что образование анизотропных частиц в каналах пористого оксида алюминия сопровождается проявлением анизотропии магнитных характеристик.
5. Полученная система кобальтовых нанонитей является перспективной средой для хранения информации с высокой плотностью информации.

5. Список литературы.

1. R.P. Cowburn, A.O. Adeyeye, and M.E. Welland, Configurational Anisotropy in Nanomagnets, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, v. 81, p. 5414.
2. Li A. P., Muller F., Birner A., Nielsch K., and Gosele U. Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. *Journal of applied physics*, vol. 84, 1998, pp. 6023-6026.
3. K.S. Napolskii et al., Ordered arrays of Ni magnetic nanowires: Synthesis and investigation, *Physica E* 37 (2007) 178–183.
4. Masuda H., Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, vol. 268, 1995, pp. 1466–1468.
5. Fashen Li, Tao Wang, LiyuanRen and Jianrong Sun. Structure and magnetic properties of Co nanowires in self-assembled arrays. *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) 8053–8060.
6. Sun L., Hao Y., Chien C.-L., Searson P.C. Tuning the properties of magnetic nanowires. *IBM J. Res. & Dev.* vol. 49 №. 1, 2005, pp. 79–102.