

## **Синтез магнитных наночастиц с контролируемой анизотропией функциональных свойств на основе пленок пористого оксида алюминия**

Росляков Илья Владимирович

*Факультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова*

Пленки оксида алюминия, получаемые в результате анодного окисления металла в определенных условиях обладают упорядоченной пористой структурой с узким распределением пор по размерам. Уникальная структура, параметры которой (диаметр, длина и расстояние между соседними порами) можно варьировать в процессе синтеза, позволяет использовать высокоупорядоченные пленки пористого  $Al_2O_3$  в качестве неорганических мембран, темплатирующего материала для синтеза наночастиц с контролируемым диаметром и высокой геометрической анизотропией.

Целью настоящей работы являлось получение упорядоченных массивов магнитных нанонитей Co, Ni и слоистых нитевидных частиц Ni/Cu с контролируруемыми геометрическими характеристиками и функциональными свойствами на основе пористого оксида алюминия.

Внедрение металлической фазы в пленки  $Al_2O_3$  осуществляли путем электрохимического осаждения в потенциостатическом режиме из водного раствора соответствующей соли. Следует отметить, что выбор потенциала осаждения оказывает существенное влияние на полноту и равномерность заполнения пористой матрицы и кристаллическую структуру образцов. В частности, наиболее полное заполнение пор металлическим никелем наблюдается при потенциале осаждения  $-0,8$  В относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Неравномерное заполнение пор матрицы при более высоких перенапряжениях объясняется, тем фактом, что параллельно с кристаллизацией металла образуется молекулярный водород, который блокирует поры и препятствует росту нитевидных частиц. Сдвиг в сторону положительных значений потенциала осаждения приводит к слишком медленным скоростям роста нанонитей. Анализ кристаллической структуры образцов показал, что при малых перенапряжениях (до  $-1,0$  В) удастся получить нанонити с большим размером кристаллитов, о чем свидетельствует точечный вид дифрактограмм. При потенциалах осаждения менее  $-1,0$  В образуются поликристаллические образцы. Данный факт можно связать с неравномерностью роста и прогрессирующим зародышеобразованием. Следует отметить, что подобные зависимости наблюдались и в случае электрокристаллизации кобальта в матрице пористого оксида алюминия.

Результаты магнитных измерений полученных композитов (металлических наночастиц в оксидной матрице) свидетельствуют, что рост анизотропных частиц в каналах пористого оксида алюминия сопровождается проявлением анизотропии магнитных характеристик. В частности для композита Ni/ $Al_2O_3$  в случае магнитного поля направленного параллельно длинной оси нанонитей (перпендикулярно пленке) коэрцитивная сила оказывается в 2 раз больше, чем для случая намагничивания нанонитей в перпендикулярном направлении (105 и 51,2 мТ, соответственно). Показано, что в случае нанонитей никеля магнитные свойства определяются анизотропией формы. Напротив, для кобальта, кристаллизующегося в гексагональной сингонии, существенную роль играет магнитокристаллическая анизотропия. В результате для композита Co/ $Al_2O_3$  наблюдается уменьшение коэрцитивной силы по сравнению с никель содержащими образцами.

Особый интерес представляет синтез слоистых нитевидных наночастиц с периодическим чередованием ферромагнитного и немагнитного материала. Показано, что поведение нитевидных слоистых наноструктур в магнитном поле определяется магнитными характеристиками ферромагнитных сегментов. В тоже время наличие сегментов иной природы позволяет расширить область применения магнитных нитевидных наноструктур, производя их селективную модификацию. В частности, синтез бифункциональных наноструктур важен для биологических применений.

Сведения об авторе работы:

Росляков Илья Владимирович

Студент 4 курса Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель:

к.х.н. Напольский Кирилл Сергеевич

Дополнительная информация:

Первый Международный форум по нанотехнологиям Rosnanotech'08

Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий

Секция «Наноматериалы для электроники, магнитных систем и оптики»

Третье место: Илья Росляков

«Применение пленок пористого оксида алюминия для синтеза магнитных наночастиц с контролируемой анизотропией функциональных свойств».

## ОТЗЫВ

научного руководителя на работу

“Синтез магнитных наночастиц с контролируемой анизотропией функциональных свойств на основе пленок пористого оксида алюминия”

**Рослякова Ильи Владимировича**

Илья Владимирович Росляков начал работу в лаборатории неорганического материаловедения с сентября 2006 года. Во время обучения на Факультете Наук о Материалах МГУ им. М.В. Ломоносова он успешно совмещает учебу с продуктивной научной деятельностью в лаборатории.

В ходе выполнения представленной работы И.В. Росляков успешно синтезировал магнитные нанокompозиты путем электрохимического осаждения металлов в каналы пористых пленок анодного оксида алюминия. Следует отметить, что массивы анизотропных наночастиц, исследованные в работе, являются прототипом магнитной среды для хранения информации с высокой плотностью записи. Определение оптимальных условий электроосаждения позволило добиться высоких степеней заполнения матрицы и улучшить функциональные свойства нанокompозитов. Данные, полученные в ходе работы, опубликованы в 1 статье и представлены на 6 международных конференциях.

При выполнении представленной работы И.В. Росляков проявил себя высококвалифицированным специалистом в области неорганической химии, электрохимии и материаловедения. Он приобрел необходимые навыки работы на современном оборудовании для синтеза, а также исследования структуры и функциональных свойств образцов (потенциостаты Solartron 1287 и Autolab PGSTAT 302, растровый электронный микроскоп Leo Supra 50VP, высокоточный комплекс для магнитных измерений весы Фарадея). Илья Владимирович обладает глубокими теоретическими знаниями, которые умеет успешно применять для решения экспериментальных задач высокой сложности. Он всегда имеет свою точку зрения и умеет ее отстаивать в ходе обсуждения возникающих научных проблем. Приобретенные навыки работы с большим количеством современных методов анализа, использованных в его работе, несомненно, позволят И.В. Рослякову грамотно производить анализ веществ и материалов в его дальнейшей научной деятельности.

В связи с вышесказанным, считаю, что работа “Синтез магнитных наночастиц с контролируемой анизотропией функциональных свойств на основе пленок пористого оксида алюминия”, безусловно, заслуживает присуждения премии им. чл.-корр. РАН Н.Н. Олейникова.

Научный руководитель:

к.х.н.

 Напольский К.С.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова  
Кафедра неорганической химии  
Лаборатория неорганического материаловедения

**Синтез магнитных наночастиц с контролируемой  
анизотропией функциональных свойств  
на основе пленок пористого оксида алюминия**

Реферат работы на соискание премии чл.-корр. РАН Н.Н. Олейникова

Работу выполнил:  
студент 4 курса ФНМ МГУ  
Рослякова И.В.

Научный руководитель:  
к.х.н. Напольский К.С.

Москва  
2009 г.

## Оглавление

1. ВВЕДЕНИЕ.....	6
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	7
2.1. Электрохимический темплатный синтез.....	7
2.2. Электрорекристаллизация металлов в пористых матрицах .....	8
2.2.1. Подготовка матрицы для электроосаждения.....	8
2.2.2. Кинетика заполнения матрицы .....	8
2.2.3. Типичная морфология получаемых наноструктур .....	9
2.3. Пленки оксида алюминия на поверхности металла .....	10
2.4. Магнитные материалы на основе пористого $Al_2O_3$ .....	12
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	14
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	16
4.1. Плёнки пористого оксида алюминия.....	16
4.2. Влияние потенциала осаждения металла на полноту и равномерность заполнения пористой матрицы.....	16
4.3. Синтез анизотропных магнитных наночастиц никеля и кобальта в матрице пористого $Al_2O_3$ .....	18
4.4. Слоистые Ni/Cu наночастицы в матрице $Al_2O_3$ .....	21
5. ВЫВОДЫ.....	22
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	23

# 1. 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. 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.

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. 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.

В данной работе продемонстрирована возможность применения электрохимического подхода для получения анизотропных металлических (Ni, Co) и слоистых (Ni/Cu) наночастиц в матрице анодированного оксида алюминия. В ходе выполнения работы определены оптимальные условия электрокристаллизации металлов в порах  $Al_2O_3$ , показана зависимость морфологии и кристаллической структуры нанонитей от потенциала осаждения. Варьирование состава магнитной фазы позволило изучить влияние магнитокристаллической анизотропии и эффекта формы на функциональные (магнитные) свойства массивов наночастиц.

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

## 2. Литературный обзор

### 2.1. Электрохимический темплатный синтез

Перспективы использования темплатного метода синтеза для получения упорядоченных массивов наноструктур обусловлены уникальными возможностями варьирования структуры и химического состава композитных материалов, а также высоким экономическим эффектом от применения физико-химических подходов к дизайну материалов вместо дорогостоящих литографических методик.

Основными этапами темплатного метода формирования материалов являются:

- 1) создание пористой матрицы (шаблона), структура которой включает пустоты необходимой формы и размера;
- 2) заполнение внутренних пустот матрицы требуемым материалом;

Внедрение требуемого вещества в пустоты темплата можно осуществлять из газовой, жидкой (раствор или расплав) или твердой фазы. Однако, методы осаждения из газовой фазы (CVD) и заполнение матрицы веществом из твердой фазы не позволяют достичь полного заполнения пор и поэтому имеют ряд ограничений.

Наибольшее распространение получили методы заполнения из жидкой фазы, которые заключаются в пропитке пористого материала раствором или расплавом соответствующих соединений с последующей химической и/или физической модификацией введенных соединений в объеме матрицы. К числу таких методов можно отнести золь-гель метод [1], синтез веществ непосредственно в порах матрицы с использованием жидкофазных прекурсоров [2, 3], методы высоких давлений [4] и другие. Данный подход позволяет достаточно равномерно внедрить требуемое вещество в пористую матрицу, однако степень заполнения редко превышает 50 %.

Многих вышеперечисленных недостатков лишен метод электрохимического осаждения. Основными достоинствами электрокристаллизации при заполнении пустот матрицы металлами являются:

- возможность кулонометрического контроля количества внедренного вещества;
- возможность создания наноструктур с контролируемым фактором геометрической анизотропии благодаря варьированию режимов осаждения и формы пор;
- заполнение практически всего объема пор внедряемым материалом;
- проведение синтеза при комнатной температуре, что исключает растрескивание образцов вследствие термической усадки.

К недостаткам электрохимического подхода можно отнести:

- необходимость электрического контакта и наличия активных центров на подложке;
- возможность получения лишь материалов с металлическим или полупроводниковым типом проводимости (при получении толстых покрытий);
- необходимость обеспечения совместимости матрицы с раствором электролита;
- протекание конкурирующих реакций (например, выделение водорода), которые осложняют количественный анализ, а также способствуют блокировке пор темплата или разрушению матрицы.

В литературе известны случаи применения различных темплатов, таких как поверхностно-активные вещества [5], пленки блок-сополимеров [6], трековые мембраны [7], пористые пленки анодного оксида алюминия [8], коллоидные кристаллы [9] и др. Варьируя состав электролита и режим электроосаждения, можно получать наноструктуры как постоянного, так и переменного состава [10, 11].

В последние годы наблюдается выраженная тенденция к переносу основного акцента исследований в данной области на получение пространственно-упорядоченных наноструктур, а также на создание пленочных материалов с субмикронной периодичностью структуры, что связано с перспективами практического применения таких материалов. В настоящей работе рассмотрены композиционные материалы на основе пористых пленок оксида алюминия

обладающих высокоупорядоченной периодической структурой на большой площади.

## 2.2. Электrokристаллизация металлов в пористых матрицах

Электrokристаллизацию металлов в каналах пористых матриц проводят в гальваностатическом, потенциостатическом, а также импульсных режимах. Очевидно, что количество внедренного в темплат металла зависит от заряда, пропущенного в ходе электроосаждения, в то время как расположение отдельных фрагментов определяется расположением пор в исходной матрице.

Процесс электроосаждения металлов в каналах пористых матриц с целью создания наноструктур требуемой формы можно разделить на несколько этапов:

- 1) изготовление электрода (создание контакта на одной из сторон темплата);
- 2) подбор состава электролита и условий проведения электрокристаллизации;
- 3) проведение электроосаждения.

### 2.2.1. Подготовка матрицы для электроосаждения

Первая стадия, на которой производят изготовление электрода, является наиболее важной, так как структурные особенности и состав подложки определяют кинетику начальных стадий электрокристаллизации и, следовательно, весь дальнейший рост осадка. Наиболее предпочтительным вариантом является получение пористой матрицы непосредственно на проводящей основе, что позволяет избежать появления дополнительных дефектов при изготовлении электрода.

В случае анодных пленок оксида алюминия на первый взгляд, кажется, что пористая мембрана уже находится на металлической (Al) основе. Однако на дне пор всегда существует препятствующий электрокристаллизации металлов диэлектрический барьерный слой, толщина которого определяется напряжением анодирования.

На сегодняшний день наиболее надежный способ изготовления электрода заключается в отделении пленки  $Al_2O_3$  от алюминия, травлении барьерного слоя и последующем напылении металлического (обычно Au) слоя на одну из сторон мембраны. Данный метод обеспечивает низкое сопротивление контакта, однако в связи с необходимостью отделения пористой пленки от основы исключает возможность использования тонких (менее 10-20 мкм) пленок для синтеза нанонитей.

### 2.2.2. Кинетика заполнения матрицы

Для контролируемого заполнения темплата металлом наиболее перспективно применение потенциостатических режимов осаждения. При этом потенциал осаждения  $E_d$  определяет морфологию осадка, в то время как характерные зависимости плотности тока от времени  $j(t)$  могут быть использованы для изучения кинетики зарождения и роста наноструктур.

Процесс электрокристаллизации металлов в пористых матрицах наиболее полно исследован на примере трековых мембран, в то время как работы, направленные на получение материалов на основе пленок анодного оксида алюминия, носят крайне несистематический характер. Возможным объяснением может служить коммерческая доступность трековых мембран, тогда как синтез материалов с упорядоченной пористой струк-

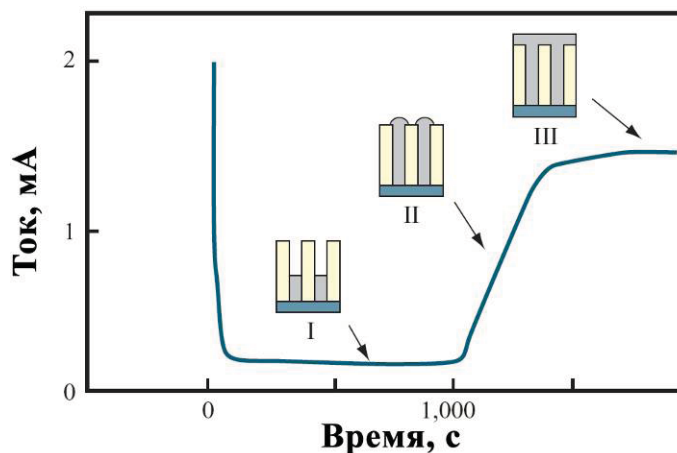


Рис. 1. Зависимость плотности тока от времени  $j(t)$  при потенциостатическом осаждении Ni нанонитей в поликарбонатной трековой мембране (диаметр пор 60 нм, толщина 6 мкм, плотность пор  $10^8 \text{ см}^{-2}$ ).



турой пока проводится в основном в лабораторных условиях.

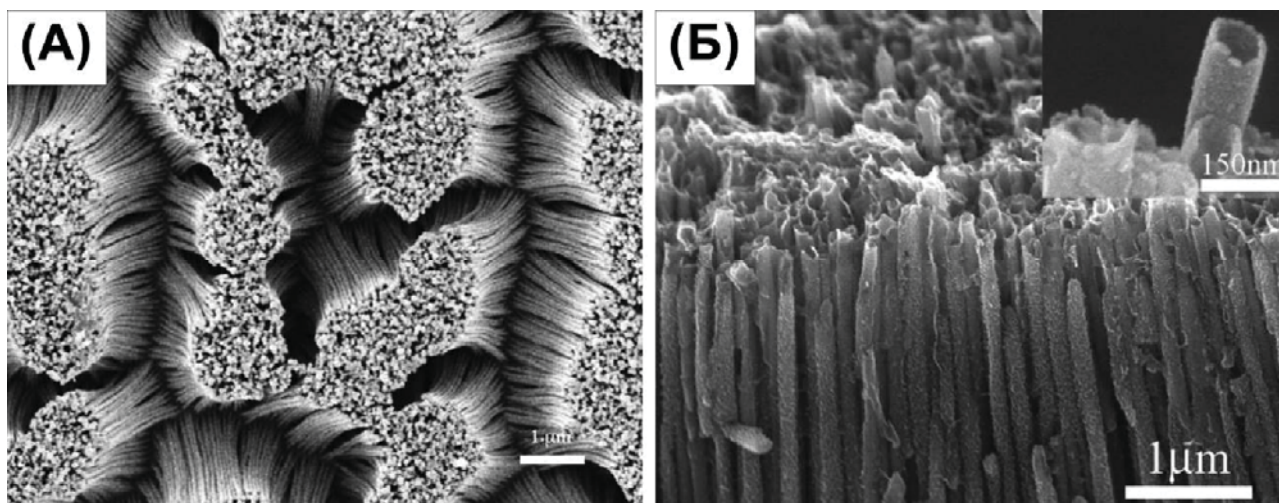
При потенциостатическом осаждении металлов в трековых мембранах зависимость плотности тока от времени имеет характерный вид (см. рис. 1) и может быть использована для анализа кинетики заполнения пористой матрицы внедряемым веществом [7, 12]. Подобные зависимости хроноамперограмм наблюдались в случае электрокристаллизации Cu и Ni в работе [13]. Низкие значения плотности тока на первом этапе соответствуют росту нитевидных наночастиц в порах матрицы. Резкое увеличение тока на втором участке связано с выходом нанонитей на внешнюю поверхность пористого электрода, сопровождающимся увеличением площади поверхности металлической фазы. На последнем этапе рост тока прекращается, что свидетельствует о зарастании металлом всей поверхности мембраны. Таким образом, характерная ступень на зависимости  $j(t)$  может быть использована как признак, указывающий на необходимость прекращения электролиза. Отметим, что заряд, прошедший на первой стадии, при известных геометрических размерах пористой матрицы может быть использован для расчета полноты заполнения мембраны внедряемым веществом. К сожалению, количественный анализ хроноамперограмм в литературе отсутствует. Проведенные нами оценки исходя из данных, представленных в работе [13], свидетельствуют, что доля заполненных пор не превышает 30 %.

### 2.2.3. Типичная морфология получаемых наноструктур

В зависимости от формы полостей матрицы и режима электрокристаллизации возможно получение наноструктур различной геометрии (нанонити, нанотрубки, сферические частицы и структуры более сложной формы) постоянного или переменного химического состава. Наиболее типичные примеры наноструктур, полученных при электрокристаллизации металлов в пленках анодного оксида алюминия и коллоидных кристаллов, представлены на рис. 2.

Нанонити, выращенные в порах анодного оксида алюминия (см. рис. 2А [2]), обладают преимущественной кристаллографической ориентацией [14], а в некоторых случаях удается даже получить монокристаллические частицы [15]. Показано, что кристаллическая структура анизотропных наночастиц зависит как от состава электролита [16], так и от условий проведения электрокристаллизации [17].

Нанотрубки могут быть получены как осаждением металла поверх выращенных нанонитей после удаления оксидной матрицы [18], так и непосредственно в ходе электрокристаллизации вещества в каналах  $Al_2O_3$  [19]. Наиболее интересен второй подход из-за возможности получения трубчатых наноструктур, стабилизированных оксидной матрицей. В



**Рис. 2.** Наиболее типичные примеры наноструктур, полученные при электрокристаллизации металлов в пленках анодного оксида алюминия: платиновые нанонити с диаметром 60 нм (А) и нанотрубки Co (Б).

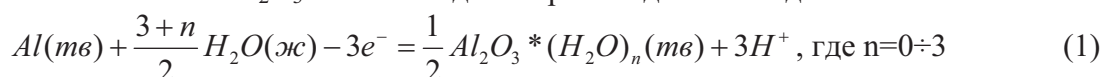
работе [19] показано, что при напылении тонкого слоя золота (не закрывающего поры, а лишь создающего проводящую сетку по стенкам пор) и последующем потенциостатическом осаждении металла возможно получение полых наноструктур. Идея состоит в том, что при миграции ионов под действием электрического поля к Au контакту, который находится лишь на стенках, концентрация электроактивных частиц в центре поры оказывается пониженной, а рост металла преимущественно происходит около стенок пор. Микрофотография частиц, полученных таким способом, представлена на рис. 2Б [19]. Образование нанотрубок также наблюдалось при электрокристаллизации металлов в трековых мембранах. Однако трубчатые образования формируются лишь на начальной стадии электроосаждения и преобразуются в дальнейшем в нанонити.

Кроме синтеза нанокомпозитов  $M/Al_2O_3$  возможно также и отделение наноструктур от пористой матрицы. Последнее достигается путем химического растворения темплата.

### 2.3. Пленки оксида алюминия на поверхности металла

При стандартных условиях поверхность металлического алюминия самопроизвольно окисляется. Образующийся на поверхности металла плотный оксидный слой имеет небольшую толщину (порядка 5-20 нм) и предотвращает металл от дальнейшего окисления.

Альтернативным методом получения оксидной пленки является электрохимическое окисление (анодирование) алюминия в водных растворах электролитов. При этом удается получить более толстый слой  $Al_2O_3$ . Рост оксида Al происходит на аноде:



а ионы водорода восстанавливаются на катоде:



Реакция, протекающая на аноде (Al) зависит от потенциала электрода, температуры и  $pH$  среды, который в свою очередь определяется используемым электролитом.

Вследствие большого разнообразия полиморфных и гидратных форм оксида алюминия анодный  $Al_2O_3$  имеет переменный состав. Экспериментальные данные свидетельствуют, что анодный  $Al_2O_3$  представляет собой рентгеноаморфное твердое вещество, состоящее из гидратированного оксида алюминия  $Al_2O_3 \cdot (H_2O)_n$ , где  $n = 0 \div 3$ , развитая внутренняя поверхность которого адсорбирует анионы и катионы использованного электролита.

В зависимости от условий синтеза, в частности от используемого электролита, могут образовываться два типа анодных плёнок (рис. 3). Барьерный тип пленок может быть получен в не растворяющих оксид электролитах ( $5 < pH < 7$ ), например, в растворах борной кислоты. Пленки пористого типа образуются в слабо растворяющих электролитах, таких как серная, фосфорная и щавелевая кислоты [20].

Оба типа оксидных пленок алюминия состоят из двух частей: внутреннего и внешнего слоя (рис. 3). Внутренний слой представляет собой чистый оксид алюминия, в то время как

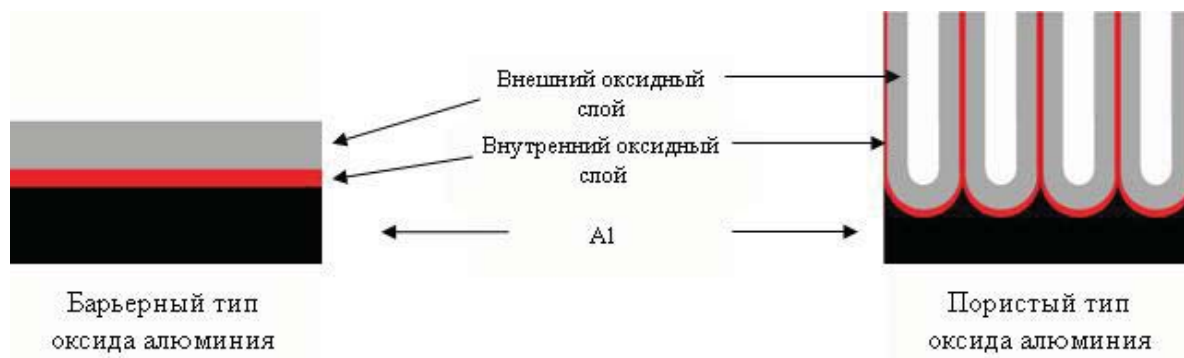


Рис. 3. Схематическое изображение пленок оксида алюминия.

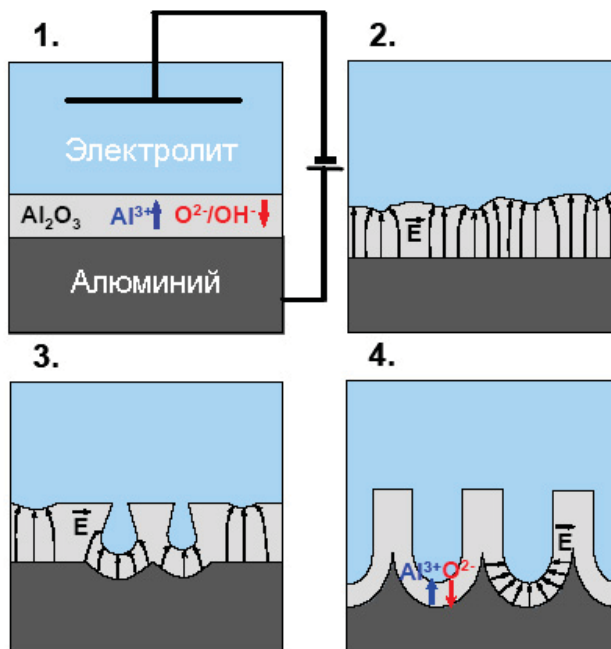
внешний содержит примеси различных ионов.

Экспериментально доказано, что толщина оксидного слоя барьерного типа фактически полностью определяется величиной приложенного напряжения, и лишь слабо зависит от используемого электролита и температуры. Максимальная толщина пленки оксида алюминия барьерного типа, достигнутая при напряжении 500 - 700 В, составляет ~1 мкм. Выше определенной напряженности электрического поля наблюдается пробой диэлектрической пленки.

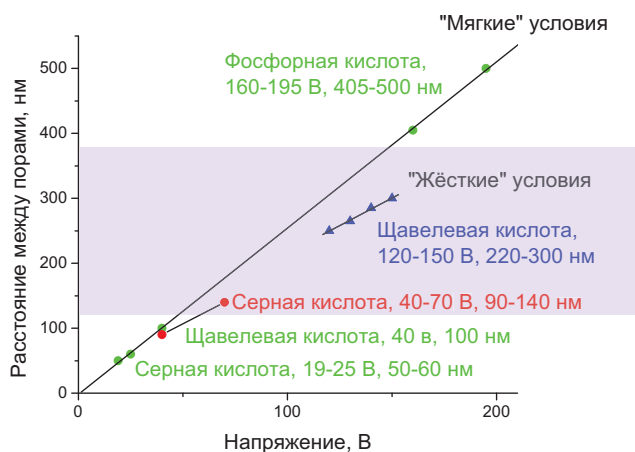
В случае образования пленок пористого типа возможно получить более толстые оксидные пленки, чем покрытия барьерного типа, их толщина зависит от времени анодирования. Наиболее важными параметрами, влияющими на толщину пористой пленки, являются температура, время электролиза, плотность тока и используемый электролит.

Механизм образования пор схематически представлен на рисунке 4. Можно выделить 4 этапа формирования пористой структуры [21]. В начале окисления поверхность алюминия покрывается пленкой непроводящего оксида алюминия ( $\Omega = 10^{10} - 10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) барьерного типа (стадия 1 на рисунке 3); при этом напряженность электрического поля оказывается не равномерна по всей поверхности образца (стадия 2 на рисунке 4), а локализация силовых линий на точках поверхности максимально близких к проводящей подложке приводит к усиленному растворению формирующегося оксида в этих местах за счет увеличения электрического поля и/или локального разогрева (стадия 3 на рисунке 4). Однако ввиду конкуренции соседних точек растворения оксида не все зародившиеся поры в дальнейшем продолжают свой рост, что приводит к некоторому уменьшению плотности тока. В конечном итоге устанавливается постоянная скорость образования оксидной пленки, соответствующая равномерному росту пор.

В процессе длительного анодного окисления происходит самоупорядочение пор, движущей силой которого считается механическое напряжение [22], вызванное силами отталкивания между соседними порами. Исследования процесса анодного окисления алюминия показали, что упорядоченная структура пор формируется лишь при определенных условиях (рис. 5). Различают так называемые «мягкие» и «жесткие» условия анодирования. Например, при напряжении 19 и 25 В в серной кислоте, при 40 В – в щавелевой, при 160 и 195 В – в фосфорной («мягкие» условия анодирования) образуется оксид алюминия с расстоянием между порами равным



**Рис. 4.** Механизм формирования пористой оксидной пленки. 1. Образование пленки оксида барьерного типа. 2. Неравномерное распределение напряженности электрического поля по поверхности оксидной пленки. 3. Растворение оксида за счет локализации силовых линий и/или локального разогрева. 4. Установившийся режим роста пор.



**Рис. 5.** Зависимость расстояние между соседними порами от напряжения анодирования [23].

50, 65, 100, 420 и 500 нм соответственно. Однако скорость роста оксидной пленки при этом оказывается достаточно низкая 2–6  $\mu\text{м}/\text{час}$ , что требует значительного времени для получения толстых ( $\sim 100 \mu\text{м}$ ) и прочных пленок. Альтернативным методом получения оксида алюминия, позволяющем увеличить скорость роста, является анодирование при высоких напряжениях (в «жестких» условиях).

#### 2.4. Магнитные материалы на основе пористого $\text{Al}_2\text{O}_3$

Исследования магнитных материалов на основе пористого оксида алюминия были начаты в конце 70-х годов прошлого века [24]. Их главной целью было создание магнитных устройств хранения информации со сверхвысокой плотностью записи. Плотность записи на современных носителях информации достигает 80 Гбит/дюйм<sup>2</sup>, и тенденция роста емкости носителей информации сохраняется уже на протяжении четырех десятилетий. В настоящее время изучается возможность использования сред для записи информации с плотностью, превышающей 1 Тб/дюйм<sup>2</sup>. В качестве активных элементов магнитных устройств были опробованы сферические [25], квадратные [26], дискообразные [27] и нитевидные наночастицы [12, 28, 29], а также их массивы. Уже сейчас на рынке появились устройства с перпендикулярной записью, в основу которых легли исследования магнитных свойств анизотропных (нитевидных) магнитных частиц.

Простота формирования структур, обладающих высокой анизотропией перпендикулярно плоскости подложки, позволяет считать магнитные наноконкомпозиты на основе пористого оксида алюминия весьма перспективными. Для быстрого и равномерного роста частиц в пористой матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3$  достаточно часто осаждение металлов проводят при больших перенапряжениях или в импульсном режиме. Однако зачастую данный подход приводит к формированию неплотных осадков. Исследование поперечного сечения массива нанонитей микроскопией высокого разрешения [30] показало, что нити состоят из частично агрегированных наночастиц металла (рис. 6). Стоит отметить, что магнитные свойства таких систем часто оказываются плохо воспроизводимыми.

В качестве альтернативного метода получения наночастиц металлов в литературе [12, 28] часто используется электроосаждение в потенциостатическом режиме при комнатной температуре. В результате удается добиться полного заполнения пор внедряемым материалом и получить нитевидные металлические частицы с выраженной геометрической анизотропией, что не достигается при использовании других методов.

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 [12]. 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

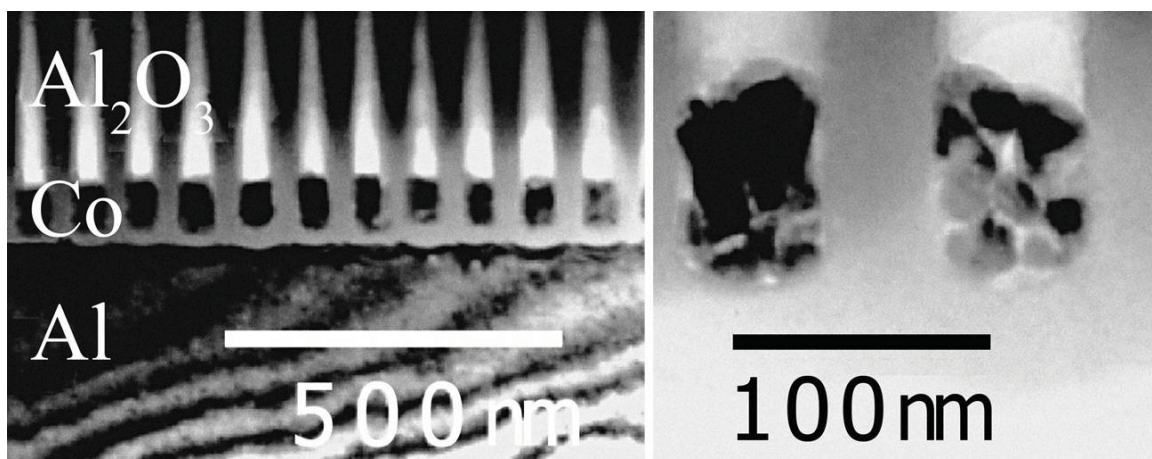


Рис. 6. Наночастицы Co в матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученные импульсным электроосаждением.

направление вдоль оси  $c$  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.

#### **2.4.1. Электрокристаллизация слоистых наночастиц**

Особый интерес представляет синтез слоистых нитевидных наночастиц с периодическим чередованием ферромагнитного и немагнитного материала. Благодаря возможности варьирования диаметра нитевидных наночастиц и толщины слоев ферромагнетика возможно в широких пределах регулировать коэрцитивную силу, остаточную намагниченность и прочие магнитные свойства получаемого материала. Электрокристаллизацию слоистых наночастиц в настоящее время осуществляют двумя способами: один заключается в осаждении никеля и меди из одного раствора при периодически меняющихся потенциалах [31, 32]; другой способ осуществляется при попеременном осаждении металлов из различных растворов. Недостатком первого способа является то, что невозможно получить слои чистого металлов без заметной примеси другого. Недостаток второго заключается в необходимости постоянной смены растворов, что делает процесс очень трудоёмким и фактически недопускает получение частиц с большим числом слоёв (порядка 100).

Большим преимуществом использования оксидной матрицы в качестве шаблона является возможность получения ферромагнитных нитей различной длины варьированием продолжительности электроосаждения. Возможность контроля параметров магнитной подсистемы (диаметр и длина частиц, расстояние между соседними нанонитями) открывает широкие возможности для создания нанокompозитных материалов с необходимыми функциональными свойствами.

### 3. Экспериментальная часть

Пленки анодного оксида алюминия были получены методом двухстадийного окисления (рис. 7). 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 часов при 550 °С 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<sub>2</sub> со средним размером частиц 40 нм.

Анодное окисление алюминия проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке в 0,3 М растворе щавелевой кислоты (COOH)<sub>2</sub> при напряжении 40 В. В качестве катода выступала платиновая проволока. В процессе анодирования электролит интенсивно перемешивали, а его температуру поддерживали в интервале 0 ÷ 3 °С. После первого анодирования в течение 48 часов образовавшуюся на поверхности Al оксидную пленку селективно растворяли в смеси 20 г/л CrO<sub>3</sub> и 35 мл/л H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при температуре 70 °С. В результате были получены Al подложки с упорядоченной шероховатостью поверхности, которые подвергали повторному анодному окислению в тех же условиях. Продолжительность второго анодирования составляла 48 часов, что соответствует толщине образующейся пористой оксидной пленки ~ 100 микрон. Для отделения оксидной пленки от алюминиевой подложки, последнюю селективно растворяли в 10 % растворе Br<sub>2</sub> в CH<sub>3</sub>OH. Затем пленки промывали метанолом и высушивали на воздухе. Барьерный слой, образующийся на границе оксид-металл в процессе анодирования, удаляли химическим травлением пленок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в 5% растворе H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при 60 °С в течение 5 минут. 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 (рис. 8) в потенциостатическом режиме при комнатной температуре с использованием потенциостата Autolab PGSTAT 302. Вспомогательным электродом служила Pt проволока, а электродом сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод ( $E_{Ag/AgCl} = 0,199V$ ). Осаждение кобальта проводили при потенциале  $E_d(Co) = -0,9V$  относительно электрода сравнения из раствора следующего состава: 0,3М CoSO<sub>4</sub> и 0,2М H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Электрокристаллизацию никеля осуществляли из раствора содержащего 0,6М NiSO<sub>4</sub>, 0,1М NiCl<sub>2</sub> и 0,3М H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Оптимальный потенциал осаждения для данного металла,

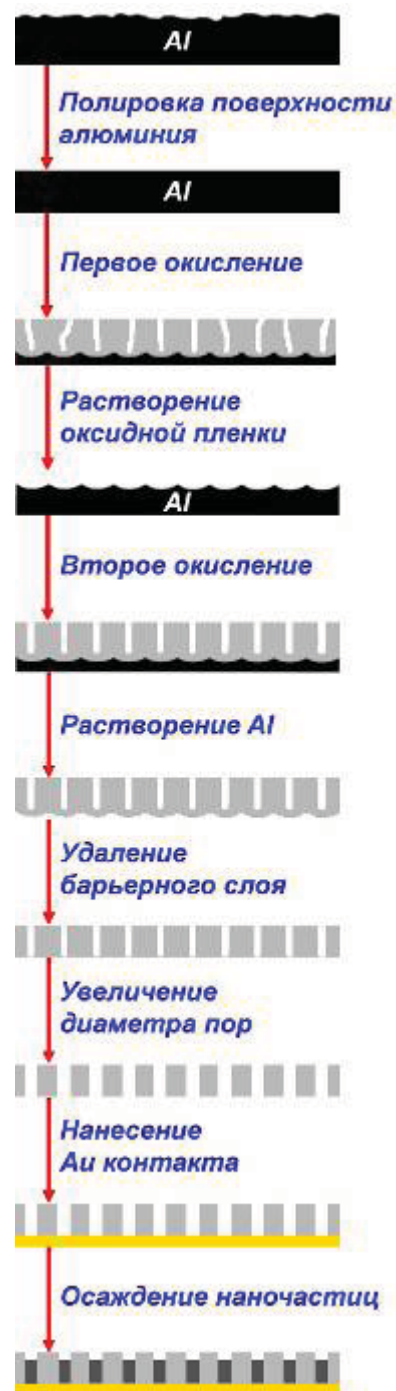
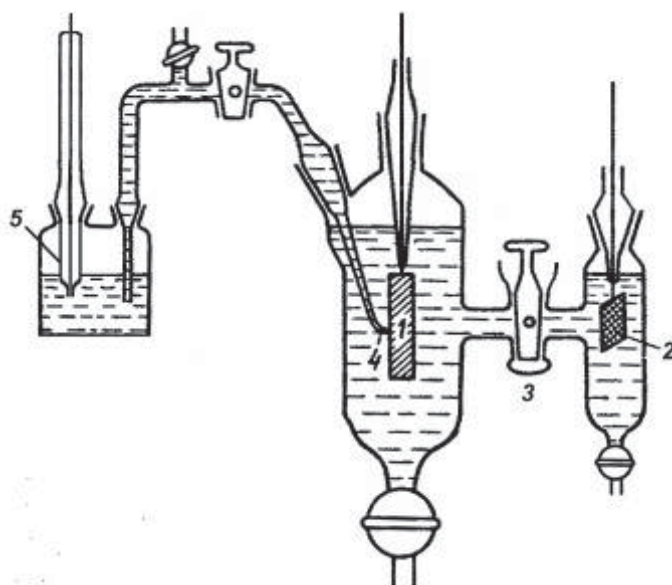


Рис. 7 Общая схема синтеза пористых пленок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и нанокompозитов на их основе.

определенный в работе (см. разд. 4.2), составил  $-0,8$  В. Синтез слоистых частиц меди/никеля проводилось в импульсном потенциостатическом режиме циклическим изменением потенциалов осаждения ( $E_{Cu} = -0,4$  В,  $E_{Ni} = -1,0$  В). Контролирование толщины магнитного и диамагнитного слоев осуществлялось путем изменения времени синтеза при каждом потенциале. В качестве электролита был использован раствор солей никеля и меди следующего состава:  $0,005$  М  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $0,5$  М  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $0,6$  М  $H_3BO_3$ .

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 газообразный водород мог свободно выходить на поверхность, не блокируя поры.

Изучение микроструктуры образцов проводили на электронном микроскопе Leo Supra 50VP. Данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и электронной дифракции получены с помощью JEM-2100F (JEOL). Количественный анализ содержания металла в образцах проводили с помощью масс-спектрометра Elan DRC II Perkin Elmer с ионизацией пробы индуктивно-связанной Ag плазмой. Рентгенофазовый анализ металлсодержащих нанокомпозитов осуществляли с помощью дифракции рентгеновского излучения в синхротронном центре ESRF (г. Гренобль, Франция) на линии BM-01A. Длина волны рентгеновского излучения  $0,71668$  Å. Исследование магнитных свойств нанокомпозитов проводили на весах Фарадея при комнатной температуре, максимальная напряженность магнитного поля составляла  $720$  кА/м ( $0,91$  Т).

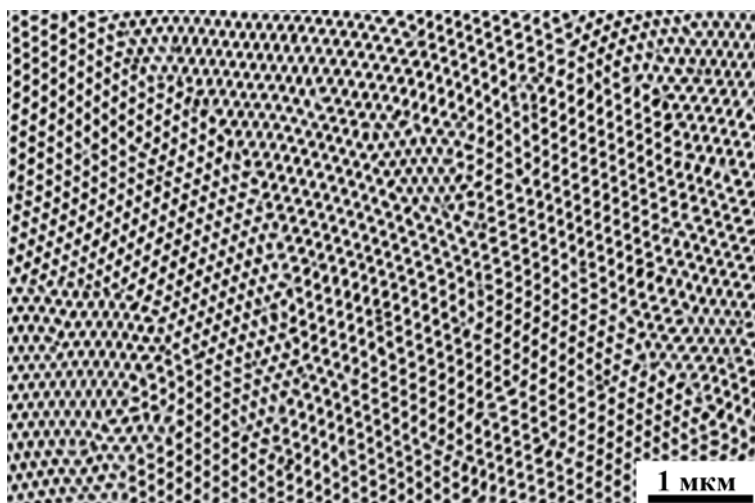


**Рис. 8.** Схема трехэлектродной ячейки: 1 – рабочий электрод; 2 – вспомогательный электрод (Pt); 3 – разделительный кран; 4 – капилляр Лuggина; 5 – электрод сравнения (насыщенный хлорсеребряный электрод).

## 4. Обсуждение результатов

### 4.1. Плёнки пористого оксида алюминия

Согласно результатам растровой электронной микроскопии (РЭМ) синтезированные пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обладают упорядоченной пористой структурой с перпендикулярным расположением пор относительно поверхности образца (см. рис. 9). Структура анодных пленок состоит из доменов (областей со строго гексагональным расположением каналов) с размером 2-8 микрон, разориентированных друг относительно друга. Математическая обработка полученных СЭМ изображений свидетельствует, что среднее значение диаметра пор  $D_p$  составляет 40 нм, а среднее расстояние между ними  $D_{\text{int}} = 104$  нм. Следует отметить, что распределение пор по размерам и расстояния между их центрами довольно узкое и близко к нормальному: стандартное отклонение для величины  $D_p$  составляет 12 %, а для  $D_{\text{int}}$  - всего лишь 2 %.

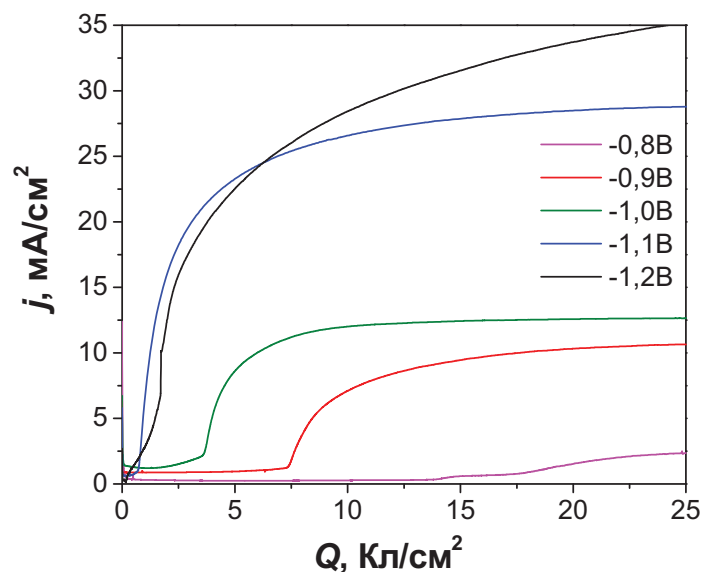


**Рис. 9.** Данные РЭМ нижней стороны пленки пористого оксида алюминия после удаления барьерного слоя, полученной методом двухстадийного окисления в 0,3М растворе щавелевой кислоты при напряжении 40В.

### 4.2. Влияние потенциала осаждения металла на полноту и равномерность заполнения пористой матрицы

Исследование влияния потенциала осаждения на полноту и равномерность заполнения пористой матрицы металлом осуществляли на примере электрокристаллизации никеля. Равновесный потенциал осаждения данного металла в используемом электролите равен  $-0,46$  В (относительно  $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{нас.}}$  электрода сравнения). При выборе оптимальных потенциалов осаждения мы сталкиваемся с двумя проблемами: во-первых, при небольших перенапряжениях скорость роста никелевых частиц очень мала ( $<10$  нм/ч), а во-вторых, при сильном смещении в отрицательную область возможно образование неплотного осадка с включениями примесей.

Кроме того, характерной особенностью электрохимического осаждения в пористую матрицу



**Рис. 10.** Кинетика электроосаждения никеля в каналах пористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при различных потенциалах осаждения.



является снижение плотности тока при увеличении потенциала от  $-1,2$  до  $-1,5$  В, что, возможно, объясняется закупоркой пор пузырьками выделяющегося водорода и/или кинетическими ограничениями. В связи с этим, в качестве разумных потенциалов для осаждения никеля можно указать  $E_d \in [-1,2; -0,75]$ .

Для точного определения количества металла при электрокристаллизации сначала была определена зависимость выхода по току от потенциала осаждения. Данные проведенного количественного анализа свидетельствуют, что при потенциалах  $-0,8 \div -1,1$  В выход по току близок к 80-85 %, и резко снижается до 10-20 % при увеличении потенциала до  $-2,0$  В, что связано с преимущественным протеканием выделения водорода.

На рис. 10 представлены зависимости плотности тока от заряда, зарегистрированные в ходе потенциостатической электрокристаллизации металла при различных  $E_d$ . Было обнаружено, что величина заряда, соответствующая выходу металла на поверхность пористой матрицы, сильно зависит от потенциала осаждения. Таким образом, увеличение перенапряжения приводит не только к увеличению плотности тока (что эквивалентно увеличению скорости роста), но и оказывает влияние на полноту заполнения пористой матрицы металлом. Так, увеличение потенциала с  $-0,8$  до  $-0,9$  В приводит к уменьшению заряда, пропущенного до момента выхода металла на внешнюю поверхность мембраны, более чем в 2 раза – с 17,5 до 7,5 Кл/см<sup>2</sup>.

Негативное влияние газообразных продуктов, обнаруженное в потенциодинамическом режиме, также проявляется и на хроноамперограммах. При увеличении потенциала осаждения от  $-0,8$  до  $-1,1$  В плотность тока (на этапе формирования металла внутри матрицы) возрастает, что при относительном постоянстве выхода по току означает увеличение скорости роста нанонитей. Дальнейшее смещение  $E_d$  в сторону отрицательных значений приводит к снижению плотности тока, что объясняется блокированием некоторых из пор выделяющимся водородом.

Степень заполнения пористой матрицы металлом была оценена по пропущенному заряду до начала формирования осадка на внешней поверхности образца (рис. 11). Заполнение пор металлом не превышает 50% и резко уменьшается при смещении потенциала осаждения от  $-0,8$  В к более отрицательным значениям.

Кристаллическая структура полученных образцов была проанализи-

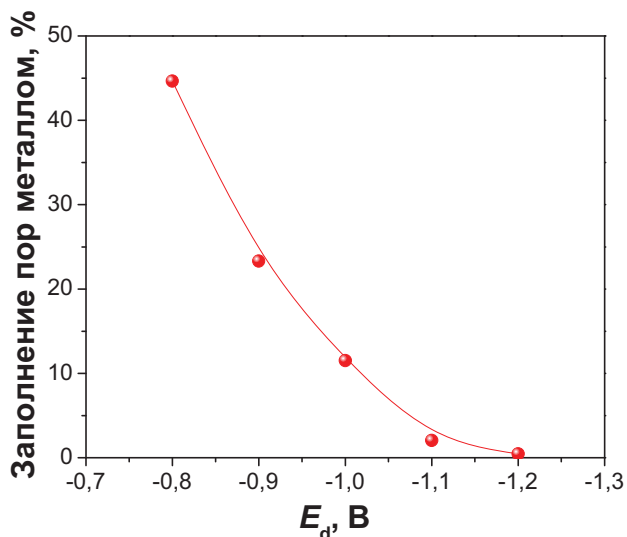


Рис. 11. Влияние потенциала электроосаждения на равномерность и полноту заполнения пористой матрицы никелем.

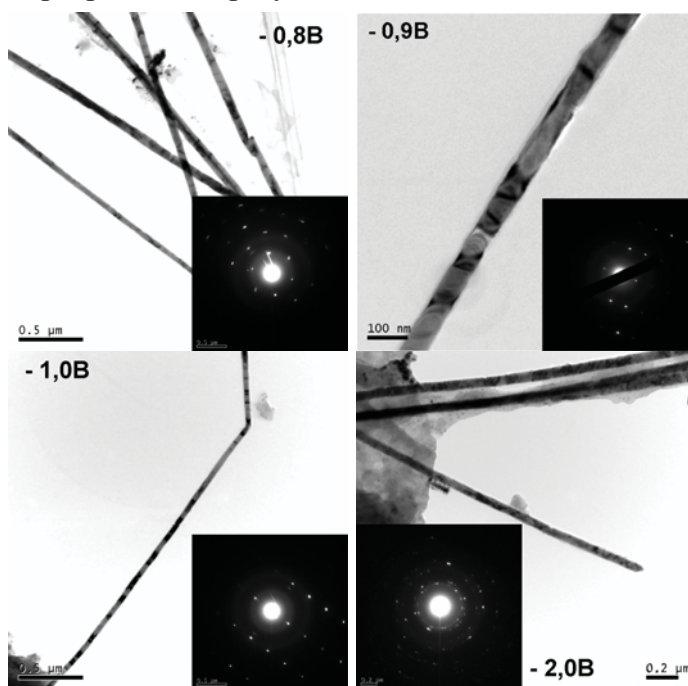


Рис. 12. Зависимость кристаллической структуры нанонитей от потенциала электроосаждения.

рована по данным электронной дифракции (рис. 12). При малых перенапряжениях (до  $-1,0$  В) удастся получить нанонити с большим размером кристаллитов, о чем свидетельствует точечный вид дифрактограмм. При потенциалах осаждения менее  $-1,0$  В образуются поликристаллические образцы. Данный факт можно связать с неравномерностью роста и прогрессирующим зародышеобразованием.

Таким образом, потенциал электрокристаллизации является ключевым параметром, определяющим полноту и равномерность заполнения пористой матрицы металлом. Оптимальное значение  $E_d$  для электрокристаллизации никеля составляет  $-0,8$  В относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Более отрицательные значения потенциалов характеризуются неравномерным ростом наноструктур, в то время как сдвиг в сторону более положительных значений приводит к слишком медленным скоростям роста нанонитей.

Подобные зависимости наблюдались и в случае электрокристаллизации кобальта в матрице пористого оксида алюминия.

#### 4.3. Синтез анизотропных магнитных наночастиц никеля и кобальта в матрице пористого $Al_2O_3$

Морфология нанокомпозитов  $Al_2O_3\_M$  (где  $M = Co, Ni$ ), полученных при оптимальных потенциалах электроосаждения, была детально изучена с помощью растровой электронной

микроскопии (см. рис. 13). На микрофотографии поперечного скола образца (рис. 13а) 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 селективно растворяли в смеси  $20$  г/л  $CrO_3$  и  $35$  мл/л  $H_3PO_4$ . На микрофотографии (рис. 13б), полученной после удаления оксидной пленки, отчетливо видны анизотропные наночастицы, повторяющие форму пор матрицы. Диаметр полученных частиц, по данным РЭМ, составил  $40 - 50$  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  $Al_2O_3\_M$  с раз-

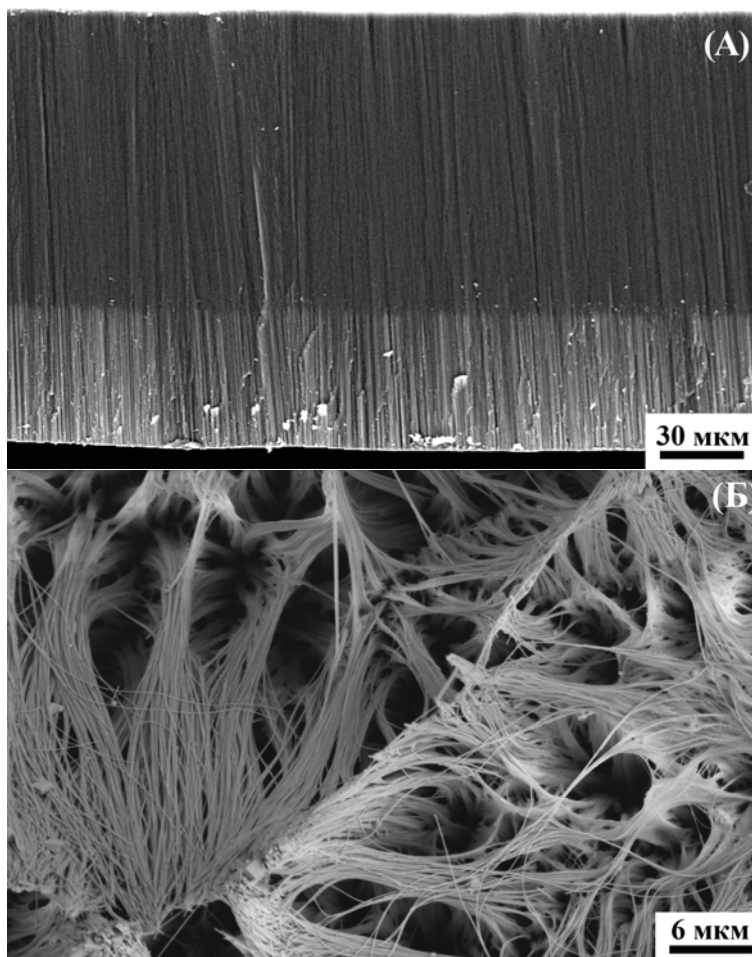
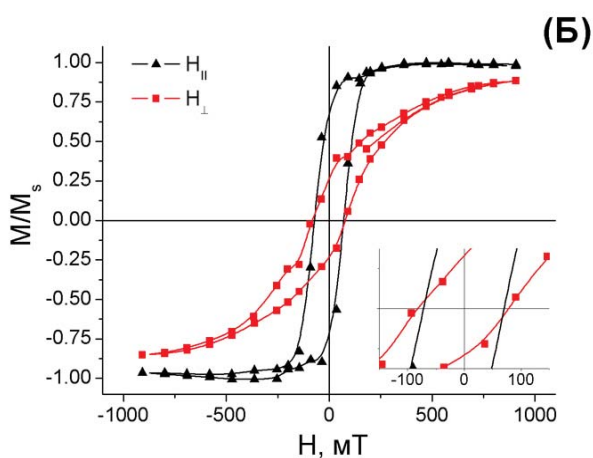
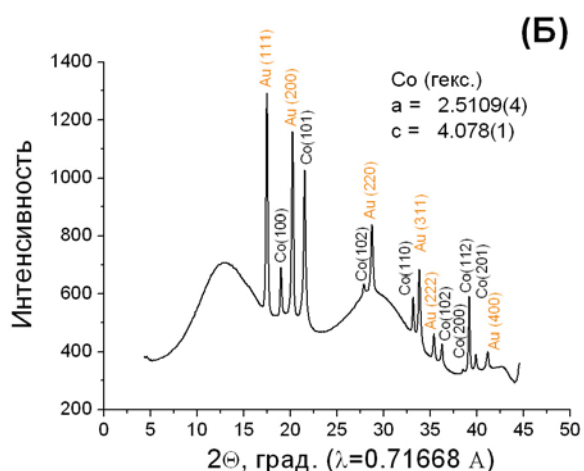
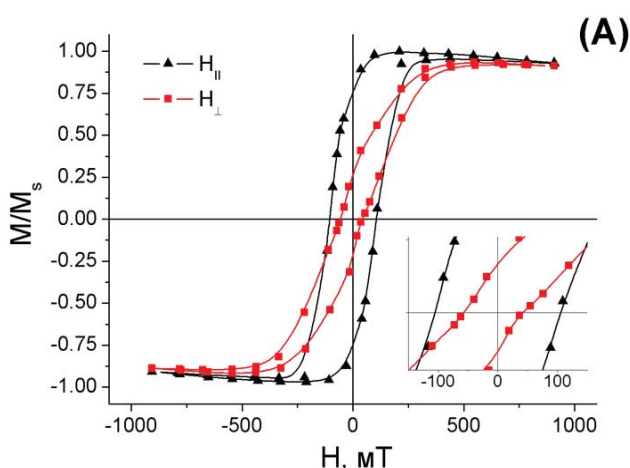
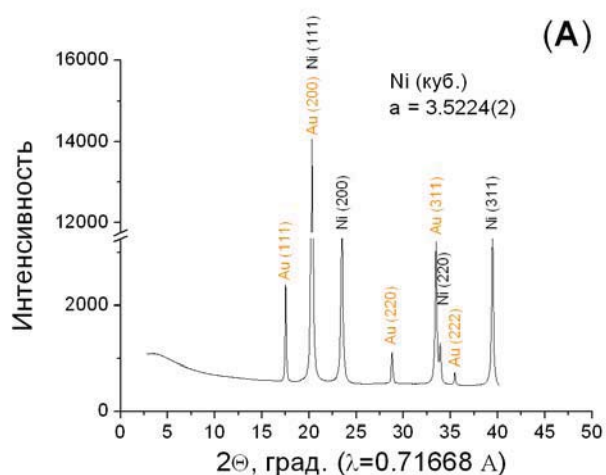


Рис. 13. Поперечный скол пленки  $Al_2O_3$ , содержащей Co наночастицы (а) и кобальтовые нити после удаления оксидной матрицы (б).

личным содержанием магнитной фазы. Следует отметить, что исследования никель- и кобальтсодержащих нанокompозитов методом РЭМ не выявили структурных различий. В обоих случаях происходит равномерное заполнение пористой матрицы магнитной фазой.

Данные рентгенофазового анализа металлсодержащих нанокompозитов  $Al_2O_3\_M$  представлены на рис. 14. 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. 14а). 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. 14б). 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. 14б) на рентгенограмме наблюдается гало, соответствующее рассеянию рентгеновского излучения на пористой матрице.

Рост нитевидных частиц в каналах пористого оксида алюминия сопровождается проявлением анизотропии магнитных характеристик (см. рис. 15). 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,



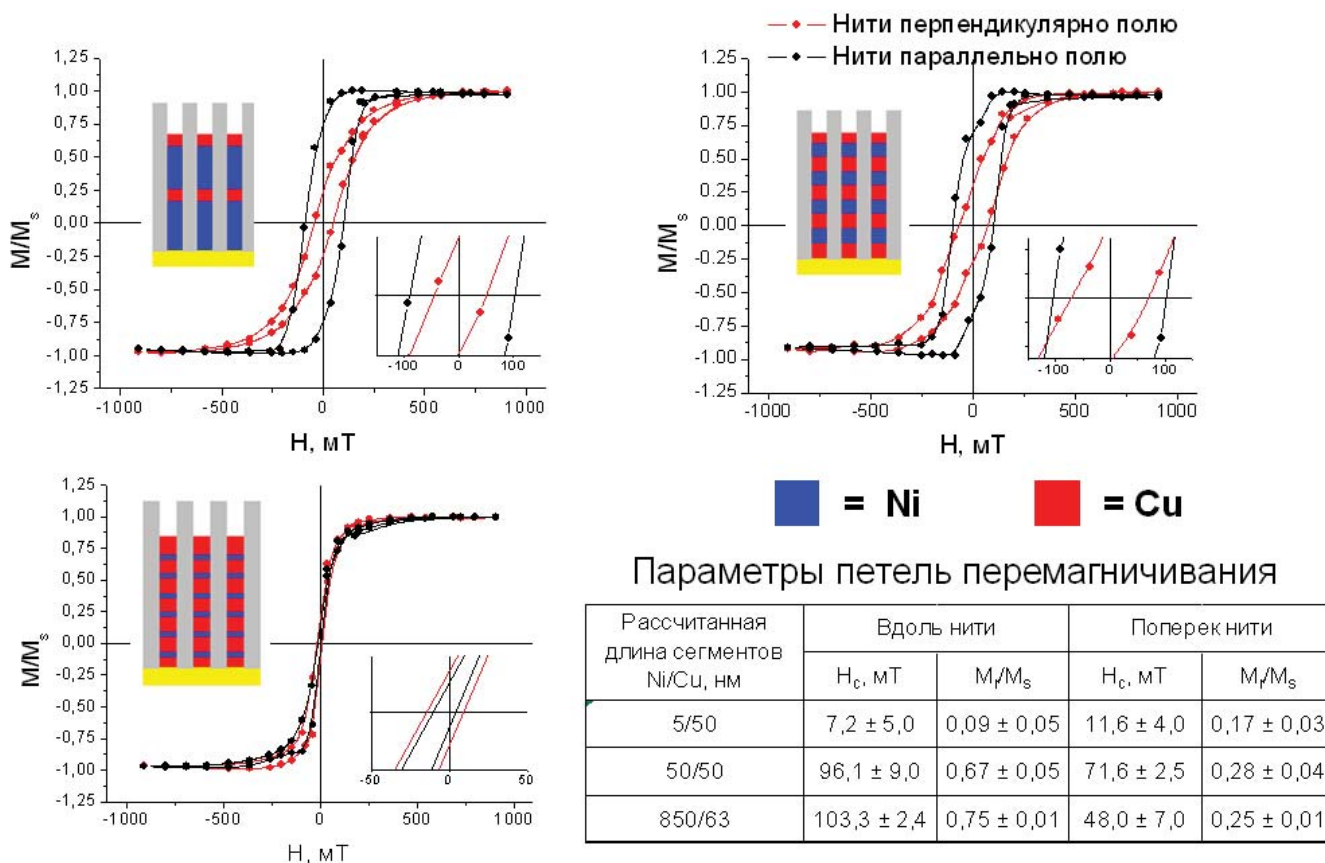
**Рис. 14.** Рентгенофазовый анализ нанокompозитов  $Al_2O_3\_Ni$  (а) и  $Al_2O_3\_Co$  (б).

**Рис. 15.** Данные магнетометрии для нанокompозитов  $Al_2O_3\_Ni$  (а) и  $Al_2O_3\_Co$  (б) в зависимости от направления внешнего магнитного поля.

при перпендикулярной ориентации кривая перемагничивания значительно растягивается (рис. 15а). Незначительный наклон петли гистерезиса в первом случае обусловлен магнитно-дипольными взаимодействиями и наличием дефектов структуры. Во втором случае намагниченность насыщения достигается при гораздо бóльших внешних полях (300-400 мТ), что хорошо согласуется с теоретически рассчитанным значением  $2\pi M_s = 305$  мТ [12]. 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  $\sim 50$  мТ. Эти наблюдения хорошо согласуются с теоретическими моделями перемагничивания анизотропных наночастиц [12]. 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. 15а) объясняется диамагнитным вкладом оксидной матрицы, который наиболее заметен при малом количестве магнитной фазы.

Наноккомпозит, содержащий кобальт в качестве материала внедрения, показывает меньшую анизотропию магнитных свойств. Величина коэрцитивной силы практически не зависит от ориентации образца в магнитном поле (рис. 15б). 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 можно связать с преобладанием вклада магнитокристаллической анизотропии по сравнению с анизотропией формы.

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 ( $4,5 \times 10^6$  и  $-4,5 \times 10^4$ , соответственно [12]).



**Рис. 16.** Зависимость магнитных свойств слоистых нитевидных частиц в зависимости от соотношения магнитного и диамагнитного материалов (см. схемы на вставках).

По-видимому, при электрокристаллизации кобальта в каналах пористой пленки  $Al_2O_3$  не удается 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 нанокомпозита  $Al_2O_3-Co$ . 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. 15б).

#### 4.4. Слоистые Ni/Cu наночастицы в матрице $Al_2O_3$

Морфология слоистых наночастиц была исследована с помощью РЭМ. Как и в случае индивидуальных металлов, фронт роста нитевидных наночастиц в пористой матрице оказывается ровным по всей поверхности пленки. После удаления оксидной матрицы удается выделить нитевидные частицы, которые прочны на изгиб, что говорит о существовании довольно прочных связей между прослойками разных металлов. Данные просвечивающей электронной микроскопии (здесь не представлены) свидетельствуют об эпитаксиальном росте слоев друг на друге. Данный механизм роста возможен из-за одинаковой ГЦК структуры никеля и меди, а также небольшого рассогласования параметров кристаллических решеток вышеуказанных металлов.

В связи с тем, что магнитные свойства никеля преимущественно определяются анизотропией формы наночастиц, в ходе работы были синтезированы образцы с различным содержанием магнитной и диамагнитной фазы. Петли перемагничивания слоистых образцов с различным содержанием никеля представлены на рис. 16. При отношении длины магнитной фазы к диаметру нити порядка 10, наблюдается четкая анизотропия магнитных характеристик. В этом случае значения коэрцитивной силы и остаточной намагниченности близки по величине к образцу  $Ni-Al_2O_3$ . При уменьшении длины магнитных сегментов до значения сопоставимого с диаметром нитей (форм-фактор порядка единицы) анизотропия магнитных свойств нивелируется, и форма петли магнитного гистерезиса практически не зависит от ориентации образца во внешнем магнитном поле. В случае магнитных дисков (форм-фактор  $< 0,5$ ) наблюдается резкое уменьшение коэрцитивной силы. Этот факт можно связать либо с переходом частиц в суперпарамагнитное состояние из-за резкого уменьшения их геометрических размеров, либо с образованием вихревого магнитного поля, замкнутого в плоскости диска.

## 5. Выводы

1. Пористый оксид алюминия успешно использован в качестве темплата для синтеза нитевидных наночастиц с контролируемой анизотропией функциональных (магнитных) свойств.
2. Потенциал электрокристаллизации является ключевым параметром, определяющим полноту и равномерность заполнения пористой матрицы металлом. Оптимальное значение  $E_d$  для электрокристаллизации никеля составляет  $-0,8$  В относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Более отрицательные значения потенциалов характеризуются неравномерным ростом наноструктур, в то время как сдвиг в сторону более положительных значений приводит к слишком медленным скоростям роста нанонитей.
3. Магнитные свойства анизотропных наночастиц кобальта во многом зависят от ориентации кристаллических осей в образце, в то время как поведение нанонитей никеля в магнитном поле однозначно определяется форм-фактором частиц.
4. 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.
5. Показано, что поведение нитевидных слоистых наноструктур в магнитном поле определяется магнитными характеристиками ферромагнитных сегментов. Внедрение сегментов иной природы позволяет значительно расширить область применения магнитных нитевидных наноструктур, производя их селективную модификацию. В частности, синтез бифункциональных наноструктур важен для биологических применений.

## 6. Список литературы

1. Lakshmi B.B., Dorhout P.K., Martin C.R., Chem. Mater. 1997. V.9. N.3. P.857-862.
2. Piao Y., Lim H., Chang J.Y., Lee W.Y., Kim H., Electrochim. Acta. 2005. V.50. N.15. P.2997-3013.
3. Napolsky K.S., Eliseev A.A., Knotko A.V., Lukashin A.V., Vertegel A.A., Tretyakov Y.D., Mater. Sci. Eng. C. 2003. V.23. N.1-2. P.151-154.
4. Zakhidov A.A., Baughman R.H., Khayrullin I.I., Udod I.A., Kozlov M., Eradat N., Vardeny V.Z., Sigalas M., Biswas R., Synthetic Metals. 2001. V.116. N.1-3. P.419-426.
5. Pesika N.S., Radisic A., Stebe K.J., Searson P.C., Nano Letters. 2006. V.6. N.5. P.1023-1026.
6. Thurn-Albrecht T., Schotter J., Kastle G.A., Emley N., Shibauchi T., Krusin-Elbaum L., Guarini K., Black C.T., Tuominen M.T., Russell T.P., Science. 2000. V.290. N.5499. P.2126-2129.
7. Whitney T.M., Searson P.C., Jiang J.S., Chien C.L., Science. 1993. V.261. N.5126. P.1316-1319.
8. Strijkers G.J., Dalderop J.H.J., Broeksteeg M.A.A., Swagten H.J.M., de Jonge W.J.M., J. Appl. Phys. 1999. V.86. N.9. P.5141-5145.
9. Braun P.V., Wiltzius P., Nature. 1999. V.402. N.6762. P.603-604.
10. Chen M., Sun L., Bonevich J.E., Reich D.H., Chien C.L., Searson P.C., Appl. Phys. Lett. 2003. V.82. N.19. P.3310-3312.
11. Wildt B., Mali P., Searson P.C., Langmuir. 2006. V.22. N.25. P.10528-10534.
12. Sun L., Hao Y., Chien C.-L., Searson P.C., IBM J. Res. & Dev. vol. 49 №. 1, 2005, pp. 79–102.
13. Motoyama M., Fukunaka Y., Sakka T., Ogata Y.H., Kikuchi S., J. Electroanal. Chem. 2005. V.584. N.2. P.84-91.
14. Kum M.C., Yoo B.Y., Rheem Y., Bozhilov K.N., Chen W., Mulchandani A., Myung N.V., Nanotechnology. 2008. V.19. N.32.
15. Zhang G.L., Adv. Mater. 2002. V.14. N.17. P.1227-1230.
16. Li F., Wang T., Ren L., Sun J., J. Phys. 2004. V.16. N.45. P.8053-8060.
17. Pan H., Liu B., Yi J., Poh C., Lim S., Ding J., Feng Y., Huan C.H.A., Lin J., J. Phys. Chem. B. 2005. V.109. N.8. P.3094-3098.
18. Sander M.S., Gao H., J. Amer. Chem. Soc. 2005. V.127. N.35. P.12158-12159.
19. Li D.D., Thompson R.S., Bergmann G., Lu J.G., Adv. Mater. 2008. V.20. N.23. P.4575-4578.
20. Diggle J.W., Downie T.C., Coulding C.W., Chemical Review, vol. 69, 1969, pp. 365–405.
21. Parkhutik V.P., Shershulsky V.I., Journal of Physics D - Applied Physics, vol. 25, 1992, pp. 1258–1263.
22. Masuda H., Fukuda K., Science, vol. 268, 1995, pp. 1466–1468.
23. Lee W., Ji R., Gosele U. and Nielsch K., Nature materials, vol. 5, September 2006, pp. 741-747.
24. Kawai S., Ishiguro I., J. Electrochem. Soc., vol. 123, 1976, p. 1047.
25. Sun S.H., Murray C.B., Weller D., Folks L., Moser A., Science, vol. 287, 2000, p. 1989.
26. Cowburn R.P., Adeyeye A.O., and Welland M.E., Phys. Rev. Lett., 1998, v. 81, p. 5414.
27. Mejia-Lopez J. et al., J. Appl. Phys. 100 (10) 2006, Art. No. 104319.
28. Napolskii K.S. et al., Physica E 37 (2007) 178–183.
29. **Roslyakov I.V., Napolskii K.S., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Chernyshov D.Yu. and Grigorev S.V., Nanotechnologies in Russia, vol. 4, № 3-4, pp 176–181.**
30. Metzger R.M. et al., IEEE Trans. Magn., vol. 36, 2000, p. 30.
31. Fanity H., Rahmouni K., Thin Solid Films, v. 318, 1998, pp 227-230.
32. Chen M., Bonevich J.E., Applied physics letters, v. 82, 2003, n. 19.