

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

Получение магнитных материалов на основе анодного оксида алюминия

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

Работу выполнил:
студент 2 курса ФНМ МГУ Кузнецов И.И.

Научные руководители:
магистр 1 г/о ФНМ МГУ Росляков И.В.
ассистент, к.х.н. Напольский К.С.

Москва 2010 г.

Содержание:

1. Введение.....	6
2. Литературный обзор	7
2.1. Магнитные свойства анизотропных наноструктур	7
2.1.1. Магнитокристаллическая анизотропия	7
2.1.2. Магнитостатическая энергия (анизотропия формы)	7
2.2. Темплатный метод синтеза	7
2.2.1. Электрохимическое осаждение	8
2.2.2. Электрокристаллизация металлов	8
2.3. Пористые пленки анодного оксида алюминия.....	9
2.3.1. Физико-химические основы анодного окисления	9
3. Экспериментальная часть.....	12
3.1. Синтез пористых плёнок анодного оксида алюминия	12
3.2. Синтез нанокompозитов на основе пористого оксида алюминия	12
3.3. Методы исследования.....	13
4. Обсуждение результатов	15
4.1. Пористые плёнки оксида алюминия	15
4.2. Анизотропные магнитные наноструктуры Co	16
4.2.1 Влияние условий электрокристаллизации на полноту заполнения матрицы	16
4.2.2 Магнитные свойства нанокompозитов Co/Al ₂ O ₃	19
5. Выводы.....	21
6. Список использованной литературы.....	22

1. Введение

Разработка и получение наноматериалов и нанокомпозитов с заданными физико-химическими свойствами является центральной проблемой современного материаловедения. В частности, огромное внимание исследователей всего мира привлекают к себе магнитные наносистемы, что связано с возможностью их использования в биомедицинских целях, для получения элементов магнитной логики и создания устройств хранения информации с высокой плотностью записи.

Одним из наиболее перспективных способов получения массивов наноструктур с требуемыми характеристиками является темплатный метод синтеза (от англ. *template* — шаблон), основанный на использовании пористых матриц. Сущность данного метода заключается в том, что, ограничивая рост новой фазы в определенных направлениях, матрица влияет на форму и взаимное расположение наночастиц.

Следует отметить, что степень упорядоченности используемых матриц, а, следовательно, и материалов на их основе, существенно влияет на функциональные свойства нанокомпозитов, а в некоторых случаях критична для возникновения этих свойств. В связи с этим необходимо минимизировать количество дефектов, образование которых возможно как на стадии получения пористой матрицы, так и в ходе внедрения вещества в её пустоты.

В качестве матриц для стабилизации нитевидных наноструктур все большую популярность приобретают пористые пленки анодного оксида алюминия с упорядоченной структурой, формируемой в процессе самоорганизации. Качество материалов, получаемых таким методом, в большинстве случаев не уступает структурам, полученным с помощью литографических техник, а их себестоимость значительно ниже.

Целью настоящей работы являлась оптимизация условий внедрения магнитной фазы (кобальта) в матрицу анодного оксида алюминия. В работе проведён анализ степени заполнения каналов пористой матрицы от потенциала осаждения и установлены оптимальные условия синтеза для получения нанокомпозитов $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с высокой анизотропией функциональных свойств.

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

2. Литературный обзор

2.1. Магнитные свойства анизотропных наноструктур

К основным параметрам, описывающим магнитные системы и их свойства относят коэрцитивную силу H_c , намагниченность насыщения M_s , остаточную намагниченность M_R и форму петли гистерезиса. Следует отметить, что изменение форм-фактора магнитных частиц влияет на значение коэрцитивной силы и соответственно на форму петли гистерезиса. В то же время намагниченность насыщения фактически не зависит от размерного фактора и полностью определяется магнитным моментом каждого атома в системе и их взаимным расположением.

Форма петли гистерезиса может быть рассчитана теоретически [1] путем минимизации полной энергии системы в присутствии внешнего магнитного поля. Полная энергия может быть представлена как:

$$E = E_{обм} + E_H + E_{упр} + E_a + E_D, \quad (1)$$

где $E_{обм}$ – обменная энергия, E_H – Зеемановская энергия, $E_{упр}$ – энергия магнито-упругих взаимодействий, E_a – энергия магнитокристаллической анизотропии и E_D – магнитостатическая энергия (энергия размагничивания).

Последние два слагаемые в уравнении (1): энергия магнитокристаллической анизотропии E_a и магнитостатическая энергия E_D описывают зависимость полной свободной энергии от направления намагничивания с учетом ориентации кристаллической решетки и формы образца.

2.1.1. Магнитокристаллическая анизотропия

Явление магнитокристаллической анизотропии приводит к предпочтительному повороту вектора намагничивания вдоль определенных кристаллографических осей, являющихся осями легкого намагничивания. Данный эффект зависит только от природы материала и не зависит от формы частиц. В случае кристаллизации магнитной фазы в гексагональной элементарной ячейке (что характерно для кобальта [2]) ось легкого намагничивания оказывается параллельна кристаллографической оси c . В кубических системах, ввиду высокой симметрии, существует несколько осей легкого намагничивания.

2.1.2. Магнитостатическая энергия (анизотропия формы)

В отличие от магнитокристаллической анизотропии магнитостатическая энергия полностью определяется формой частиц. Её проявление отражается в отличиях энергий намагничивания вдоль длинной и короткой осей магнитных частиц. Для синтезируемых в данной работе нитевидных наночастиц это приводит к тому, что длинная ось является осью легкого намагничивания, а короткая – осью трудного намагничивания.

Аналізу магнитных свойств в анизотропных структурах посвящен ряд работ [2, 3, 4].

2.2. Темплатный метод синтеза

Неоспоримые преимущества магнитных характеристик массивов нитевидных наноструктур перед частицами другой формы привели к бурному развитию множества методов их получения. Наиболее перспективный способ синтеза упорядоченных массивов одномерных частиц связан с использованием темплатов – систем, ограничивающих рост магнитной фазы и, соответственно, определяющих форму формирующихся частиц. Преимущества данного метода обусловлены уникальными возможностями варьирования структуры и химического состава композитных материалов, а также сравнительно низкой себестоимостью по сравнению с литографическими методиками.

Наиболее перспективным методом получения наночастиц в каналах темплатов является метод электрохимического осаждения.

2.2.1. Электрохимическое осаждение

Электроосаждение или электрохимическое осаждение – это большая группа реакций, сопровождающихся образованием новой фазы на электроде при протекании электрохимической реакции.

Основными достоинствами электрохимического осаждения 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 следует 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.

2.2.2. Электрокристаллизация металлов

Электродные реакции, приводящие к формированию металлических осадков, представляют собой разновидность процессов электроосаждения. Если образуемый осадок является кристаллическим твердым телом, то принято говорить об электрохимической кристаллизации или электрокристаллизации [5].

Состав электролита является ключевым параметром. Используемые на практике растворы электроосаждения обычно являются многокомпонентными системами. Кроме реагента (соединения металла) в них добавляют фоновый электролит (кислоты, щелочи и соли щелочных и щелочноземельных металлов), увеличивающий электропроводность раствора, буферизирующие добавки, смачиватели.

Отметим, что в отличие от обычной гомогенной химической реакции, протекающей в объеме раствора, электрохимическая реакция локализована на границе раздела электрод/раствор. В связи с этим процесс электрокристаллизации всегда включает ряд последовательных стадий, таких как массоперенос реагентов к поверхности электрода и продуктов в объем электролита, перенос заряда, зародышеобразование, поверхностная диффузия, кристаллизация и др. Свойства подложки (шероховатость, химическая природа) определяют количество активных центров, на которых происходит образование зародышей новой фазы, и, следовательно, эти свойства влияют на морфологию осадка.

Плотность тока характеризует скорость процесса, которую можно выразить в A/m^2 или, для сплошных массивных осадков, в m/c (в последнем случае имеется в виду скорость увеличения толщины покрытия).

Заряд (Q), пропущенный в ходе электрокристаллизации, согласно закону Фарадея пропорционален количеству осадка:

$$v = \frac{Q}{nF} \quad (2)$$

где v – количество молей образующегося металла, n – число электронов, необходимое для восстановления иона до металла, F – постоянная электролиза Фарадея (96500 Кл/моль).

Однако не всегда весь заряд расходуется на основной процесс выделения металла. Параллельно основному катодному процессу могут происходить электрохимическое восста-

новление другого металла, выделение водорода, неполное восстановление металла, восстановление поверхностных оксидных пленок и т.д. Доля электрического заряда (часто выражают в процентах), расходуемого на основной процесс, называется выходом металла по току:

$$VT = \frac{Q_{осн}}{Q} \quad (3)$$

Применение электрохимического осаждения возможно непосредственно в порах матрицы. Данный метод называется электрохимическим темплатным синтезом.

2.3. Пористые пленки анодного оксида алюминия

На сегодняшний день существует огромное разнообразие пористых матриц для стабилизации наноразмерных нитевидных частиц. В литературе встречаются работы, в которых предлагается использование в качестве темплатов коллоидных кристаллов, поверхностно-активных веществ (ПАВ) и плёнок блок-сополимеров, полимерных и неорганических трековых мембран, а также пленок анодного оксида алюминия [6] (рис. 1).

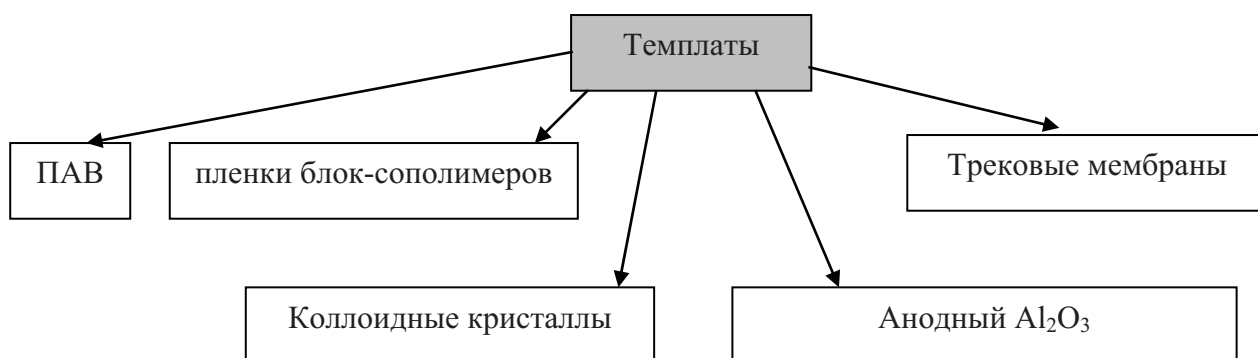
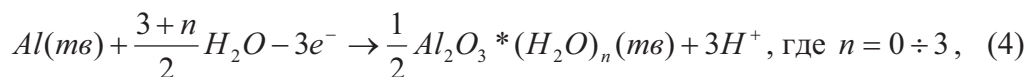


Рисунок 1. Матрицы, применяемые при темплатном синтезе.

Из всех вышеперечисленных материалов наибольшей популярностью пользуются плёнки анодного Al_2O_3 , что обусловлено их коммерческой доступностью, простотой синтеза и удобством использования. Следует отметить, что поры в оксиде алюминия располагаются строго перпендикулярно поверхности пленки, что исключает их пересечение и позволяет получить массив изолированных наноструктур.

2.3.1. Физико-химические основы анодного окисления

Пленки Al_2O_3 получают путем электрохимического окисления (анодирования) алюминия в водных растворах электролитов. Рост гидратированного оксида алюминия происходит на аноде:



а на катоде происходит восстановление ионов водорода:



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

В зависимости от условий синтеза, в частности, от природы используемого электролита, могут образовываться два типа оксидных плёнок (рис. 2). Покрытия барьерного типа образуются в не растворяющих оксид алюминия электролитах ($5 < pH < 7$), например, в растворах борной кислоты. Пленки пористого типа могут быть получены в слабо растворяющих электролитах, таких как серная, фосфорная и щавелевая кислоты. Оксидные пленки обоих

типов состоят из двух слоев: внутреннего и внешнего. Внутренний слой представляет собой чистый оксид алюминия, в то время как внешний содержит примеси различных ионов.

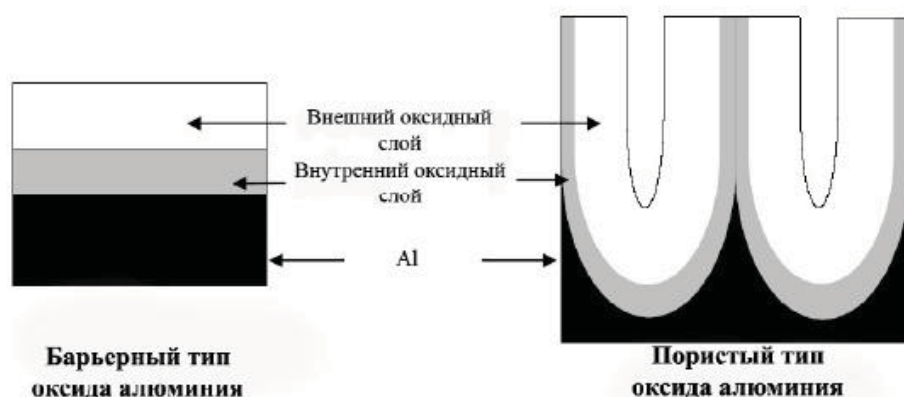


Рисунок 2. Схематическое изображение пленок оксида алюминия.

Механизм образования пористого типа оксида алюминия в среде слаборастворяющего электролита можно найти в работе [7]. Отметим, что основной причиной образования пористой структуры является неравномерное распределение напряженности электрического поля на поверхности образца

2.3.2. Самоорганизация пористой структуры оксида алюминия

В 1995 году Hideki Masuda и Kenji Fukuda показали [8], что в процессе длительного анодирования может происходить упорядочение пористой структуры оксида алюминия. При этом на границе раздела оксид/металл поры формируют плотнейшую гексагональную упаковку.

Анализ литературы показал, что пористые плёнки с упорядоченной структурой образуются лишь в некоторых электролитах с определённой концентрацией при фиксированном напряжении (см. табл. 1). Даже незначительное отклонение от выбранных условий заметно сказывается на степени упорядоченности каналов анодного оксида алюминия.

Следует отметить, что независимо от условий анодирования зарождение пор на поверхности алюминия носит стохастический характер, что приводит к хаотичному расположению каналов на верхней стороне оксидной плёнки.

Таблица 1. Структурные параметры и условия получения высокоупорядоченных пористых пленок Al_2O_3 .

Электролит, концентрация	Напряжение U , В	Расстояние между порами D_{int} , нм	Диаметр пор D_p , нм	Пористость P , %
«Мягкие» условия анодирования				
0,3 М H_2SO_4	25	65	24	12
0,3 М $(COOH)_2$	40	105	31	8
0,1 М H_3PO_4	195	500	158	9
«Жёсткие» условия анодирования				
0,3 М $(COOH)_2$	110 ÷ 160	220 ÷ 300	49 ÷ 59	3,3 ÷ 3,4

Для получения пористых матриц с высокоупорядоченной структурой по всей толщине был предложен метод двухстадийного анодирования. Методика двухстадийного анодирования может быть использована лишь для мягких условий окисления (см. табл. 1). Анодирование в «жёстких» условиях при высоких напряжениях ($U = 110 \div 160$ В) и высоких плотно-

стях электрического тока хоть и позволяет получить плёнки с упорядоченной структурой пор [9], однако требует медленного повышения напряжения на начальной стадии. При этом на внешней поверхности формируется слой с меньшим расстоянием между соседними порами по сравнению с основной частью оксидной плёнки. Анодирование в «жёстких» условиях позволяет значительно увеличить скорость роста пористой пленки (до 60 мкм/ч). К недостаткам метода можно отнести высокую вероятность пробоя оксидного слоя вследствие локального перегрева, что требует постоянного поддержания низкой температуры электролита. Для уменьшения вероятности пробоя в ряде работ [10, 11] анодирование проводили с использованием водно-спиртовых растворов (соотношение $C_2H_5OH : H_2O = 1 : 4$). Использование электролитов подобного состава позволяет значительно снизить температуру синтеза (до - 15 °С), однако негативно сказывается на степени упорядоченности структуры образующихся плёнок.

Другими группами исследователей показана возможность использования в качестве электролитов водных растворов органических кислот [12] или растворов более сложного состава (например, с добавкой этиленгликоля) [13]. Однако добиться высокой степени упорядоченности пористой структуры в выбранных условиях не удаётся.

Следует отметить, что существует возможность создания практически бездефектных матриц оксида алюминия с использованием технологии «nanoimprint» [14].

3. Экспериментальная часть

В ходе работы плёнки анодного Al_2O_3 с высокоупорядоченной структурой пор синтезировали по методике двухстадийного анодного окисления. Полученные мембраны использовали в качестве матриц для формирования магнитных наночастиц с высоким значением геометрической анизотропии. Общая схема синтеза представлена на рис. 3.

3.1. Синтез пористых плёнок анодного оксида алюминия

С целью увеличения размера кристаллитов алюминия, снятия микронапряжений и в последующем достижения лучшей упорядоченности пор Al подложки отжигали на воздухе в течении 20 часов при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в муфельной печи.

Анодное окисление алюминия проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке с использованием источника питания постоянного тока Б5-50 ($U = 0\div 299\text{ В}$, $I = 0\div 299\text{ мА}$). Анодом служила Al пластина, а вспомогательным электродом — платиновая проволока. В качестве электролита использовали $0,3\text{ М}$ раствор $(\text{COOH})_2$ при температуре $0\div 3\text{ }^\circ\text{C}$. Анодирование проводили при постоянном напряжении 40 В . Продолжительность первой стадии окисления составляла 48 часов. Для равномерного формирования оксидной плёнки по всей поверхности алюминиевой подложки, а также удаления образующихся на аноде пузырьков кислорода электролит тщательно перемешивали с помощью механической мешалки.

Образующуюся на поверхности алюминия оксидную плёнку селективно растворяли в смеси 25 г/л CrO_3 и 40 мл/л H_3PO_4 при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$. Затем алюминий подвергали повторному анодированию в тех же условиях. Продолжительность второй стадии определяла толщину оксидной плёнки. Завершающим этапом являлось селективное растворение алюминиевой подложки в 10% растворе Br_2 в CH_3OH . Затем плёнки промывали метанолом и высушивали на воздухе.

Барьерный слой, образующийся в процессе анодирования на границе оксид-металл удаляли травлением плёнки Al_2O_3 в 5% растворе H_3PO_4 при температуры $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 минут. Следует отметить, что наряду с растворением барьерного слоя в кислоте происходит увеличение диаметра пор по всей их глубине, зависящее от времени травления.

3.2. Синтез нанокompозитов на основе пористого оксида алюминия

Электрический контакт на одной из сторон пористой мембраны создавали с помощью термического напыления слоя золота толщиной порядка $0,2\text{ мкм}$. Напыление проводили с использованием универсального вакуумного поста ВУП-5 (вакуум 10^{-5} мм. рт. ст, температура $2000\text{ }^\circ\text{C}$).

Электрохимическое осаждение металла проводили в трехэлектродной ячейке (рис. 4) в потенциостатическом режиме с использованием потенциостатов Solartron 1287 и Autolab PGSTAT 302. В качестве рабочего электрода выступала пористая мембрана анодного

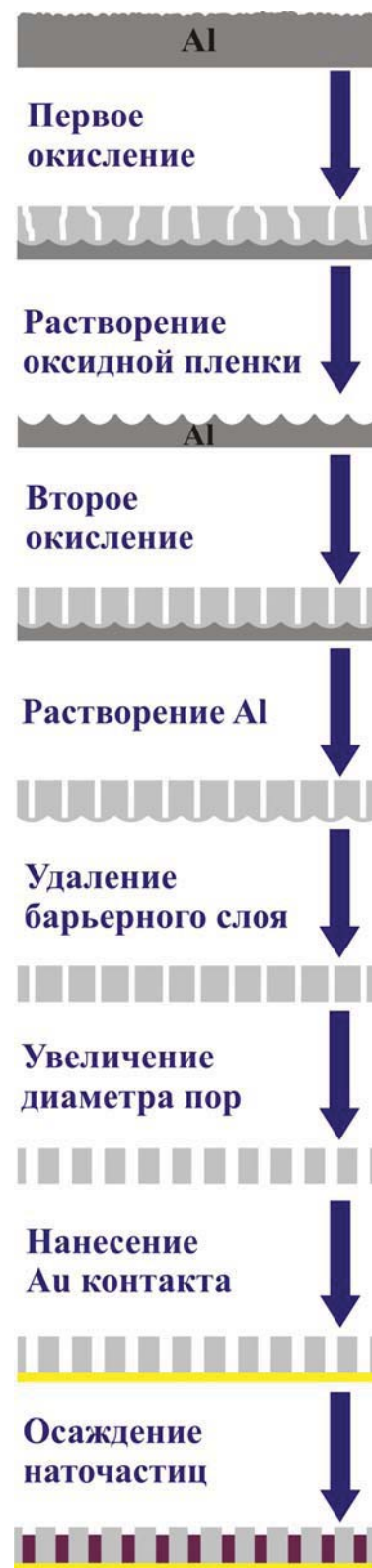


Рисунок 3. Схема синтеза нанокompозитов $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

оксида алюминия (АОА) с нанесённым на нее золотым контактом. Вспомогательным электродом служила Pt проволока, а электродом сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1М3.1. Потенциал электрода сравнения по отношению к стандартному водородному электроду при 25 °С составляет $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0,199$ В.

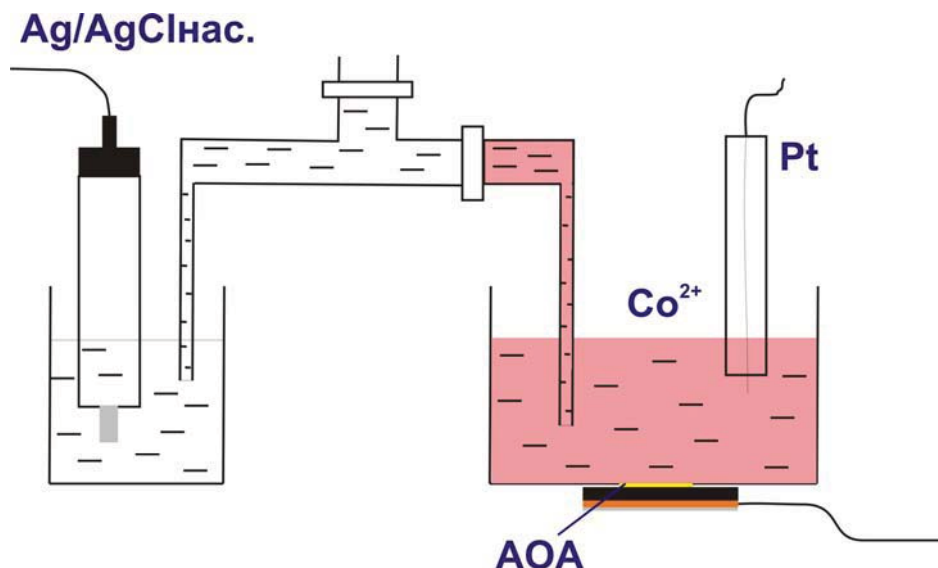


Рисунок 4. Схема трехэлектродной ячейки для синтеза композитов $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

В качестве электролита для осаждения Co в каналы пористой матрицы использовали раствор состава $0,3$ М CoSO_4 , $0,2$ М H_3BO_3 . Все эксперименты проводили при комнатной температуре. Потенциал осаждения варьировали от $-0,8$ до $-3,0$ В относительно электрода сравнения.

В данной работе была проанализирована зависимость влияния внешнего магнитного поля на процесс электрокристаллизации кобальта. Для этого постоянный магнит (NdFeB) располагали непосредственно под пористой мембраной, между стеклоуглеродом и медной пластинкой (на рис. 4 они отмечены черным и оранжевым цветом, соответственно).

3.3. Методы исследования

Хроноамперо/кулонометрия

Исследование кинетики заполнения пористых плёнок анодного оксида алюминия кобальтом проводили путем анализа хроноамперограмм, регистрируемых в ходе электрокристаллизации. Степень заполнения матрицы оценивали, исходя из характерного вида кривой $j(t)$ и закона Фарадея.

Количество осажденного металла (ν , моль) определяли из величины протекшего заряда $Q = \int I(t) dt$, где $\int I(t) dt$ находили численным интегрированием зависимости тока от времени при электрохимическом осаждении, n – число электронов, необходимое для восстановления иона до металла.

Циклическая вольтамперометрия

Для определения границ области потенциалов, в которой происходит электрокристаллизации металла, использовали метод циклической вольтамперометрии. Скорость развертки потенциала составляла 50 мВ/с, диапазон потенциалов от $0,3$ до $-2,0$ В относительно используемого электрода сравнения.

Растровая электронная микроскопия

Исследование микроструктуры образцов проводили на растровом электронном микроскопе Leo Supra 50VP (Германия). Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 10-20 кВ; использованные увеличения от $\times 1000$ до $\times 200000$. На поверхность непроводящих образцов (плёнки Al_2O_3) перед их использованием наносили слой углерода с помощью термического напыления на установке Scancoat (Англия).

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Количественный анализ проводили с помощью масс-спектрометра Elan DRC II Perkin Elmer с ионизацией пробы индуктивно-связанной Ar плазмой. В ходе пробоподготовки наноконпозиты Co/ Al_2O_3 растворяли в 5 мл «царской водки» (смесь концентрированных HCl и HNO₃ в соотношении 3 : 1) при нагревании. Затем предварительно охлаждённую смесь доводили дистиллированной водой до метки в мерной колбе. Для анализа использовали пробы с содержанием металла, не превышающим 5 мг/л.

Для построения калибровочных кривых использовали растворы с концентрацией Co²⁺ 0,5; 1,0; 3,0 и 5,0 мг/л, приготовленные путём последовательного разбавления стандарта кобальта фирмы «Экоаналитика» (концентрация 1,0 мг/мл).

Магнитные измерения

Магнитные измерения проводили с использованием SQUID магнетометра S-600 (Cryogenics) при температуре 290 К, а также весов Фарадея при температуре 298 К. Измерение кривых магнитного гистерезиса проводили в интервале внешних магнитных полей -1 до 1 Тл.

4. Обсуждение результатов

4.1. Пористые плёнки оксида алюминия

Микроструктура пористых плёнок оксида алюминия, синтезированных по технологии двухстадийного анодирования была исследована с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ). Полученные микрофотографии приведены на рис. 5.

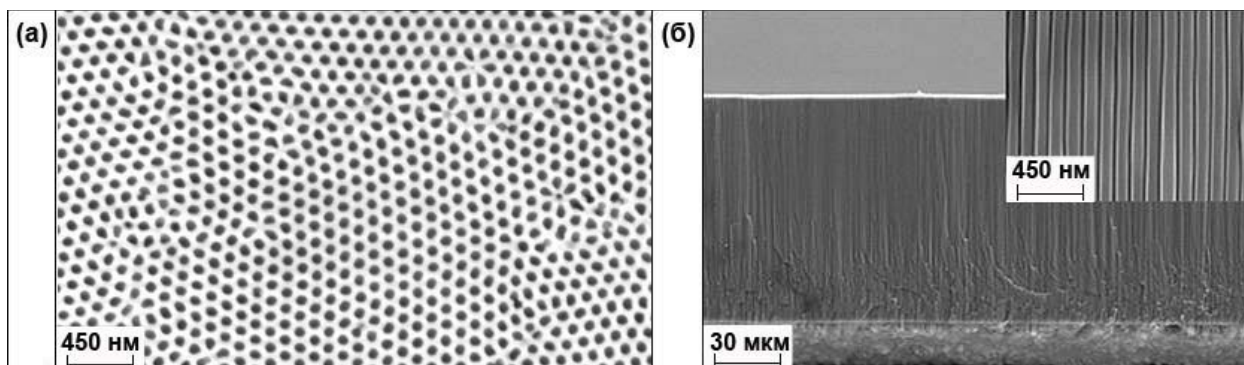


Рисунок 5. Микрофотографии пористой пленки Al_2O_3 , синтезированной в 0,3 М щавелевой кислоте при 40 В. Продолжительность первого и второго анодирования 48 часов. а) вид сверху, б) скол.

Отчетливо видно (рис. 5 а), что поры образуют гексагональную упаковку в плоскости пленки. По данным исследования поперечного скола матрицы Al_2O_3 (рис 5 б) поры расположены перпендикулярно поверхности мембраны. Таким образом, использованная методика позволяет получить однородные на большой площади оксидные плёнки, толщиной несколько десятков микрон.

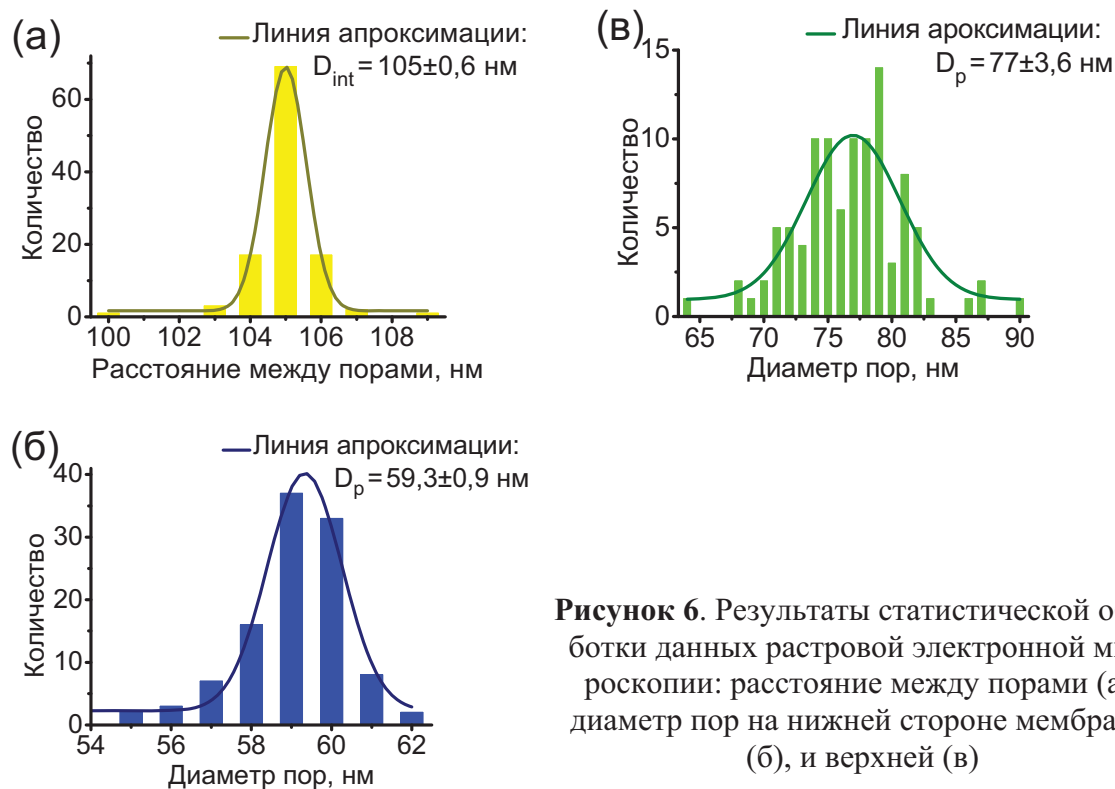


Рисунок 6. Результаты статистической обработки данных растровой электронной микроскопии: расстояние между порами (а); диаметр пор на нижней стороне мембраны (б), и верхней (v)

Для уточнения параметров структуры пористой плёнки: диаметра пор D_p и расстояния между ними D_{int} была проведена статистическая обработка данных растровой электронной

микроскопии. Полученные распределения приведены на рисунке 6. В качестве функции аппроксимации было использовано нормальное распределение.

Как видно из рисунка 6 а синтезированные пористые плёнки характеризуются узким распределением расстояний между соседними порами. Среднее значение D_{int} составляет 105 нм, что хорошо согласуется с литературными данными для плёнок, полученных анодированием в 0,3 М щавелевой кислоте при 40 В.

Диаметр каналов полученной оксидной матрицы оказывается различным на нижней и верхней стороне мембраны (59,3 и 77,0 нм, соответственно). Этот факт можно объяснить тем, что верхняя сторона оксидной плёнки находится в постоянном контакте с кислым электролитом. В результате чего происходит постепенное растворение оксида алюминия, сопровождающееся увеличением диаметра пор. В дальнейшем при кулонометрическом контроле заполнения матрицы металлом в расчетах за диаметр пор принимали размер каналов на нижней части пористой плёнки.

По данным РЭМ (см. рис. 5) толщина полученных оксидных плёнок составляет 110 мкм. Таким образом, средняя скорость роста оксидной плёнки составляет 2,3 мкм/час, что хорошо согласуется с литературными данными.

Исходя из геометрических соображений и полученных структурных параметров была рассчитана пористость матриц, которая составила 29%.

$$P = \frac{V_{пор}}{V} = \frac{S_{пор} \cdot H}{S \cdot H} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{D_p}{2D_{int}} \right)^2 \quad (6)$$

4.2. Анизотропные магнитные наноструктуры Co

4.2.1 Влияние условий электросталлизации на полноту заполнения матрицы

Синтезированные пленки пористого оксида алюминия были использованы в качестве матриц при формировании массивов наноструктур кобальта. Для этого предварительно на более гладкую из сторон мембраны (нижняя часть) был нанесен тонкий слой золота.

Для определения оптимальных границ потенциала осаждения из выбранного электролита (0,3 М CoSO_4 , 0,2 М H_3BO_3) был использован метод циклической вольтамперометрии. Вольтамперограмма процессов, происходящих в пористой пленки оксида алюминия приведена на рисунке 7.

Отчетливо видно, что осаждение кобальта происходит при потенциалах менее -0,6 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения, а его растворение наблюдается при смещении потенциала от равновесного значения в положительную область. Следует отметить, что параллельно с электросталлизацией металла протекает дополнительно реакция выделения газообразного водорода, причем при сдвиге в отрицательную область скорость обоих процессов увеличивается. В связи с этим при выборе оптимальных условий осаждения мы сталкиваемся с двумя проблемами: с одной стороны, при небольших

перенапряжениях скорость роста частиц кобальта очень мала, с другой при высоких — возможно образование неплотного осадка с включениями примесей. Кроме того, характерной особенностью кривой на рис. 7 является снижение плотности тока с последующим выходом

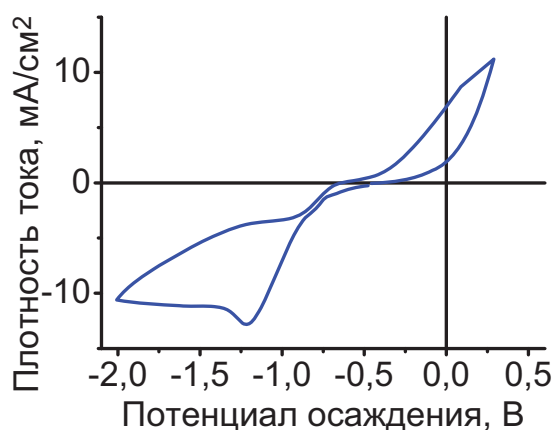


Рисунок 7. Циклическая вольтамперограмма процессов протекающих в каналах пористой матрицы.

зависимости $j(t)$ на плато в области потенциалов от $-2,0$ до $-1,2$ В, что, возможно, объясняется блокированием пор пузырьками выделяющегося водорода и/или диффузионными ограничениями, вызванными узостью каналов пористой матрицы. В связи с этим в качестве области потенциалов для детального исследования полноты заполнения каналов пористой плёнки Al_2O_3 и морфологии образующихся наночастиц металла был выбран интервал $[-1,5; -0,8]$ В относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Характерный вид хроноамперограмм, регистрируемых при потенциостатическом режиме осаждения наночастиц кобальта в матрицу оксида алюминия, представлен на рис. 8. На ней можно выделить четыре основных участка, соответствующие четырем последовательным этапам роста нитевидных наночастиц.

Максимум на первом участке кривой соответствует стадии нуклеации и может быть охарактеризован в рамках различных моделей зародышеобразования. На втором этапе происходит равномерный рост наночастиц в порах оксида алюминия, при этом плотность тока практически не меняется. Продолжительность второго участка определяется скоростью роста частиц и толщиной пленки пористого оксида алюминия. Резкое увеличение

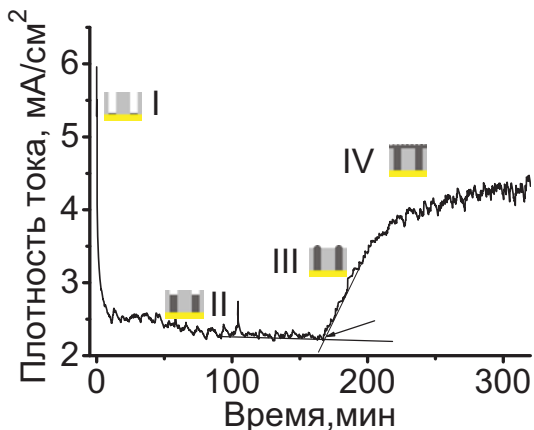


Рисунок 8. Хроноамперограмма процессов, протекающих при электрокристаллизации Со в каналах плёнки Al_2O_3 (-1 В)

плотности тока на третьем участке связано с выходом частиц на поверхность, сопровождающееся увеличением площади поверхности металлической фазы. Последний этап характеризуется полным зарастанием поверхности пленки и, как следствие, прекращением роста плотности тока. Следует отметить, что из-за протекания побочной реакции генерации водорода в процессе роста металлической фазы на хроноамперограммах могут наблюдаться скачки плотности тока (см участок IV на рис. 8), вызванные удалением пузырьков водорода с поверхности.

В связи с наличием конкурирующей реакции выделения водорода для проведения кулонометрического контроля процесса заполнения матрицы кобальтом в ходе работы была исследована зависимость выхода металла по току от потенциала осаждения (рис. 9). Полученные данные свидетельствуют, что при потенциалах $-0,8 \div -1,2$ В выход по току близок к 80-85 %, и резко снижается до 20-30 % при увеличении потенциала до $-3,0$ В, что связано с преимущественным протеканием реакции выделения водорода.

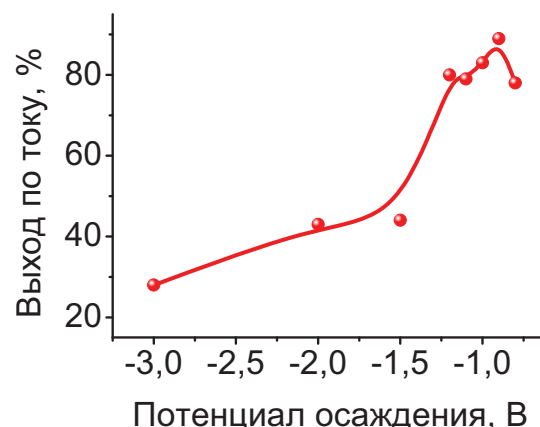


Рисунок 9. Зависимость выхода металла по току от потенциала осаждения по данным масс-спектрометрии.

Следует отметить, что общий вид зависимостей плотности тока от плотности заряда практически не зависит от потенциала осаждения (см. рис. 10). На всех кривых можно выделить четыре стадии, соответствующие различным этапам формирования металлического осадка в каналах пористой матрицы и на её поверхности. Однако продолжительность стадий значительно меняется при изменении потенциала осаждения. На рис. 10 отчётливо видно, что при малом отклоне-

нии от равновесного потенциала выход металла на поверхность происходит после пропуска- ния большего количества заряда. При увеличении перенапряжения выход отдельных частиц на поверхность происходит при меньшей величине электрического заряда.

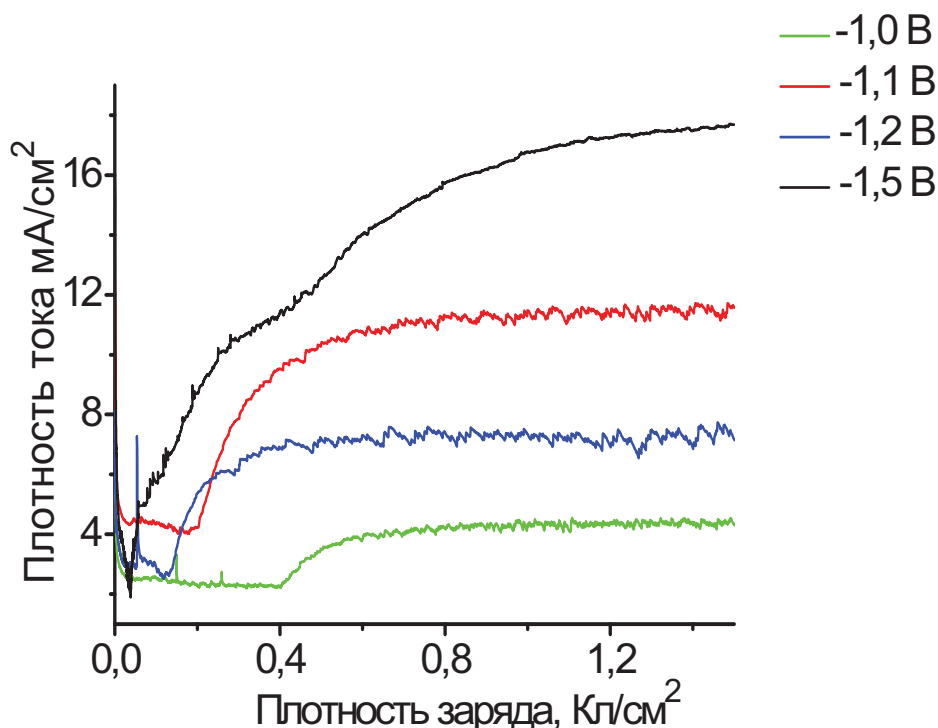


Рисунок 10. Кинетика электрокристаллизации кобальта в матрице пористого оксида алюминия при различных потенциалах осаждения.

Исходя из данных графиков, была рассчитана полнота заполнения каналов пористой матрицы. Эту величину характеризует количество электричества, пропущенное до начала формирования осадка на внешней поверхности образца. Момент выхода частиц на поверхность определяли, как точку пересечения двух касательных, аппроксимирующих прямые на участках II и III. (на рис. 8, отмечена стрелкой).

По полученным данным, заполнение пор металлом не превышает 50% и резко уменьшается при смещении потенциала осаждения от -1,0 В к более отрицательным значениям (рис. 11). Таким образом, потенциал электрокристаллизации является ключевым параметром, определяющим полноту и равномерность заполнения пористой матрицы металлом. Оптимальное значение E_d для электрокристаллизации кобальта составляет -1,0 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.

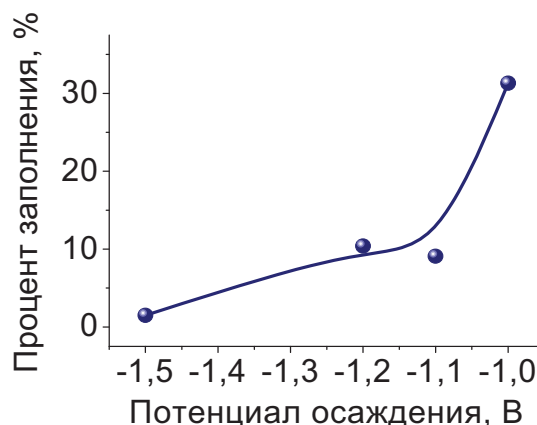


Рисунок 11. Зависимость процента заполнения матрицы от потенциала осаждения.

Исследование морфологии полученных нанокомпозитов $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии. Для визуализации образующихся нанострук-

тур в каналах пористой матрицы последнюю селективно растворяли в 2 М NaOH. Микрофотография образуемых наночастиц представлена на рис. 12. Отчетливо видно, что в ходе электрокристаллизации формируются анизотропные наночастицы, повторяющие форму пор матрицы. На микрофотографии скола образца (рис. 12 б) без удаления матрицы виден фронт роста Co в каналах пористой плёнки, который происходит на одинаковой высоте от нижней части матрицы.

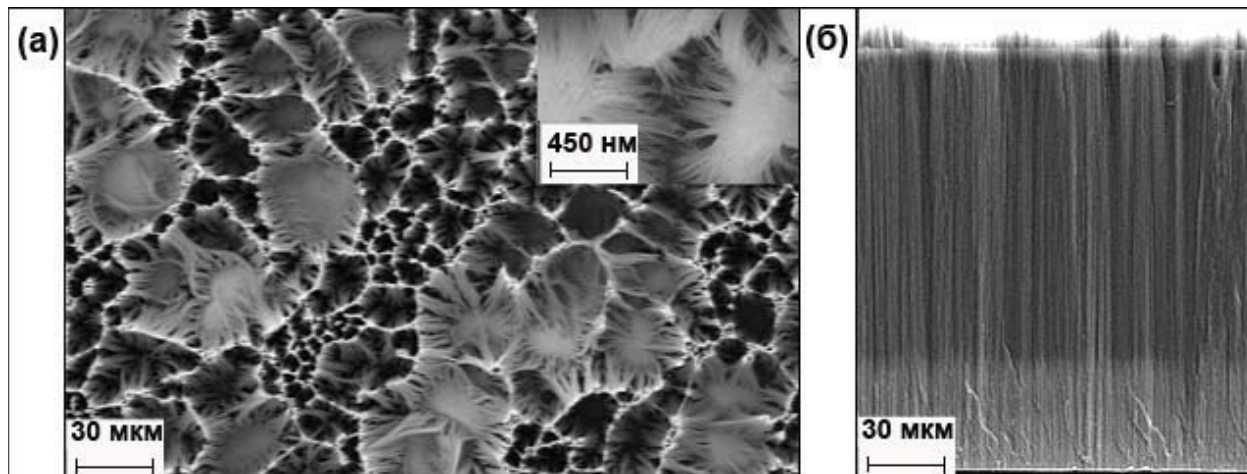


Рисунок 12. Микрофотографии нанокompозитов состава Co/Al₂O₃. а) вид сверху после удаления оксидной матрицы, б) скол пористой плёнки, заполненной кобальтом.

4.2.2 Магнитные свойства нанокompозитов Co/Al₂O₃

Анализ кривых магнитного гистерезиса (рис. 13 а) для полученных образцов показывает, что коэрцитивная сила и остаточная намагничённость материала практически не зависят от ориентации нитей во внешнем магнитном поле (см. таблицу 2). Данный факт можно объяснить конкурирующим влиянием магнитокристаллической анизотропии кобальта, кристаллизующегося в гексагональной структуре и форм-фактора нитевидных частиц.

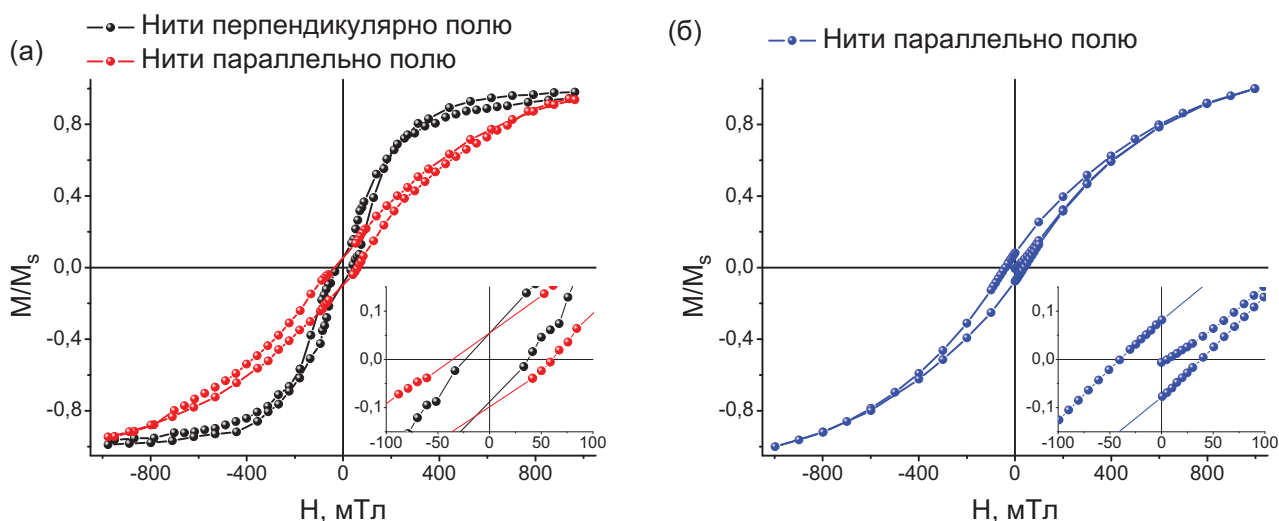


Рисунок 13. Кривые перемангничивания для композитов Co/Al₂O₃ синтезированных при -1 В: в зависимости от направления внешнего магнитного поля (а), полученные электрокристаллизации металла во внешнем магнитном поле (б)

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 Co/ Al_2O_3 . Тем не менее, анизотропия формы наноструктур Co проявляется в слабой зависимости формы петли перемагничивания от ориентации образца во внешнем магнитном поле. При параллельной ориентации длинной оси частиц и внешнего магнитного поля прямоугльность петли магнитного гистерезиса и коэрцитивная сила композита оказываются выше, чем при перпендикулярной ориентации.

Таблица 2. Характеристики петель перемагничивания нанокомпозитов Co/ Al_2O_3 при различной ориентации образца во внешнем магнитном поле

Направление магнитного поля при измерении	Коэрцитивная сила, мТл	Прямоугльность петли, %
Поле параллельно нитям	$47,5 \pm 17,7$	$7,8 \pm 2,8$
Поле перпендикулярно нитям	$29,5 \pm 10,6$	$7,2 \pm 1,9$
Поле параллельно нитям (осаждение в магнитном поле)	$39,9 \pm 1,4$	$8,0 \pm 0,2$

Для увеличения анизотропии функциональных свойств композитов Co/ Al_2O_3 в работе была предпринята попытка формирования ориентированных одномерных наночастиц металла. Следует отметить, что в процессе электрокристаллизации кобальта из водного раствора происходит образование его гексагональной модификации [2], которая характеризуется наличием ярко выраженной оси лёгкого намагничивания, сонаправленной с кристаллографической осью c элементарной ячейки металла [1]. Проведение синтеза во внешнем магнитном поле, вектор напряжённости которого направлен вдоль каналов пористой матрицы, может способствовать формированию ориентированных одномерных наноструктур. Данное предположение основано на минимизации магнитокристаллической энергии (E_a) при данном направлении внешнего магнитного поля по отношению к элементарной ячейки магнитной фазы, что было показано в ряде работе [15]. Логично предположить, что при согласованной ориентации магнитокристаллической оси лёгкого намагничивания и длинной оси нанонитей возможно получение магнитных композитов с уникальными функциональными характеристиками.

В ходе данной работы магнитное поле при осаждении создавалось с помощью постоянного магнита, расположенного непосредственно под пористой мембраной анодного Al_2O_3 (см. раздел 3.2). По полученным данным (рис. 13 б) значительного увеличения магнитных характеристик композита при синтезе во внешнем магнитном поле не происходит. Коэрцитивная сила и прямоугльность петли перемагничивания оказываются даже чуть ниже, чем для образца, синтезированного в отсутствии внешнего магнитного поля (см. табл. 2). Следует отметить, что подобное поведение согласуется с данными, полученными в работе [16].

5. Выводы

1. Плёнки анодного оксида алюминия, полученные методом двухстадийного анодного окисления, успешно использованы в качестве матриц для получения анизотропных магнитных наночастиц кобальта.
2. Определены оптимальные условия электрокристаллизации кобальта в каналах пористой матрицы Al_2O_3 . Потенциал осаждения, при котором удаётся добиться наиболее равномерного внедрения магнитной фазы составляет – 1,0 В относительно насыщенного хлор-серебряного электрода сравнения.
3. Показано, что образование анизотропных частиц в каналах пористого оксида алюминия сопровождается проявлением анизотропии магнитных свойств материала.
4. Установлено, что электрокристаллизация кобальта во внешнем магнитном поле не приводит к значимому увеличению магнитных характеристик композита Co/Al_2O_3 .