

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗО-СОДЕРЖАЩИХ НАНОПРОВОЛОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПОРАХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

Д.Л. Загорский¹⁾, К.В. Фролов¹⁾, В.В. Артемов¹⁾, С.А. Бедин^{1, 2)},
М.А. Чуев³⁾, А.А. Ломов³⁾, И.М. Долуденко^{1, 4)}

¹⁾Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова,
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333 Москва, Россия, dzagorskiy@gmail.com

²⁾Московский педагогический государственный университет,
ул. М. Пироговская 1/1, 119991 Москва, Россия, bserg5@gmail.com

³⁾Физико-технологический институт РАН,
Нахимовский пр. 36/1, Москва, Россия, chuev@ftian.ru

⁴⁾МИЭМ, Высшая школа экономики, ул. Мясницкая 20, Москва, Россия, doludenko.i@yandex.ru

В работе получены и исследованы массивы НП из железо-кобальтовых и железо-никелевых сплавов. Микроскопические исследования показали неравномерное распределение элементов (в микрометровом масштабе). Показано, что элементный состав изменяется по длине нанопроволоки. Рассмотрены особенности электроосаждения и возможность т.н. «аномального электроосаждения». Мессбауэровские измерения позволили оценить внутрикристаллические поля, зависимость спектров от диаметров пор и сделать вывод о двухфазном составе железо-никелевых НП. Показано, что никельсодержащие НП обычно являются магнитомягкими, а кобальтсодержащие НП – магнитожесткими. Магнитные измерения показали высокую анизотропию полученных массивов НП. Также показано, что даже железо-никелевые НП с малым диаметром могут иметь достаточно выраженные магнитожесткие свойства (высокая коэрцитивная сила).

Введение

Настоящая работа посвящена получению различных типов нанопроволок из металлов группы железа. Рассматриваемые в работе нанопроволоки представляют из себя массив (ансамбль, лес) из огромного числа отдельных «столбиков». Параметры такой системы определяются особенностями ее синтеза и обычно характеризуются следующими величинами: длина отдельных «проволок» 2-15 мкм, диаметр - от 30 нм до 2-5 мкм, поверхностная плотность - 10^6 - 10^8 единиц на см^2 . Так, высокая площадь поверхности делает возможным их использование в качестве охладителей или катализаторов [1, 2]. Малый радиус кривизны делает возможным их использование для эмиссии электронов (холодный катод) [3], ионов – например, молекул в масс-спектрометре [4, 5] и использовать их для усиления оптического сигнала.

Группа материалов для приготовления магнитных НП - металлы группы железа: кобальт, никель и само железо. Известно, что сплавление этих металлов в различных соотношениях позволяет варьировать магнитные свойства. Способ получения таких структур был отработан еще в начале 90-х годов прошлого века [6]. В серии работ был предложен метод т.н. «матричного синтеза» на основе пористых матриц. В качестве матриц использовалась полимерная трековая мембрана. Впоследствии появились и матрицы других типов - например, пористый оксид алюминия [7], но трековые мембраны по-прежнему используются в матричном синтезе [8, 9]. К их преимуществам следует отнести дешевизну, высокую повторяемость результатов синтеза, возможность варьировать геометрические параметры поровой структуры. Особенности процессов электроосаждения металлов группы железа даны в предыдущих работах авторов [10, 11], а Мессбауэровские спектры НП из железа даны в [12].

Основная часть

Синтез массивов нанопроволок проводился на «промышленных» трековых мембранах (производство ОИЯИ (г. Дубна); материал-пленка ПЭТФ, толщина – около 10 мкм, диаметр пор (заявленный) – от 30 нм до 200 нм, плотность пор – порядка 10^8 пор на см^2). Электроосаждение сплава железо-никель проводили из двух типов электролитов: №1 - с малым содержанием железа $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 16 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 40 г/л, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 1 г/л; №2 - с большим содержанием солей железа $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 16 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 40 г/л, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 16 г/л. Были получены также массивы из железо-кобальтовых НП - для этого использовался хлоридно-сульфатный электролит с соотношением компонентов $\text{Fe}^{2+} : \text{Co}^{2+} = 0.54 : 0.18$ моль/л. На рис.1 приведены полученные кривые.

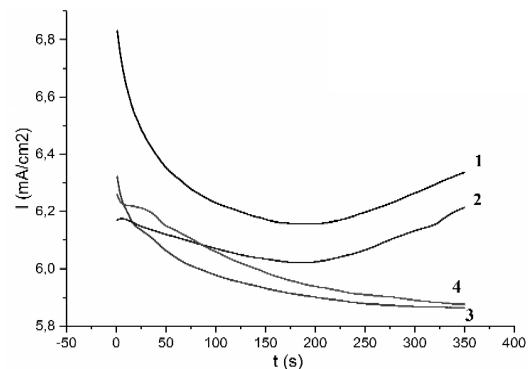


Рис. 1. Электроосаждение железо-никелевого сплава из различных электролитов (кривые 1 и 3 – для электролита № 2; 2, 4 – для электролита №1 при напряжении 1.5 В для НП диаметром 60 нм (1, 2) и 80 нм (3, 4)

Была оценена скорость роста проволок в матрице и ее зависимость от условий роста.

Исследования структуры проводились на СЭМ QUANTA 200 3D а также на ПЭМ FEI Osiris. Результаты для Fe-Ni НП представлены на рис. 2 и 3.

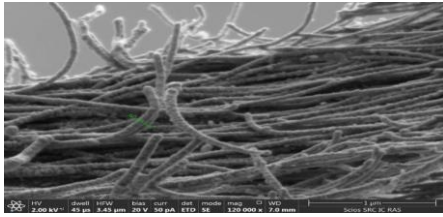


Рис. 2. СЭМ проволоки FeNi диаметром 60 нм

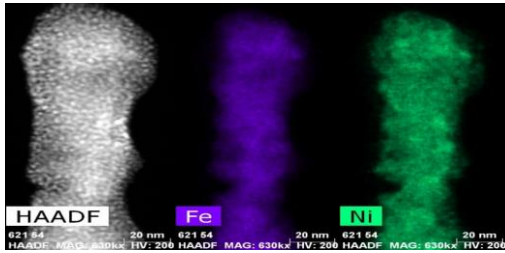
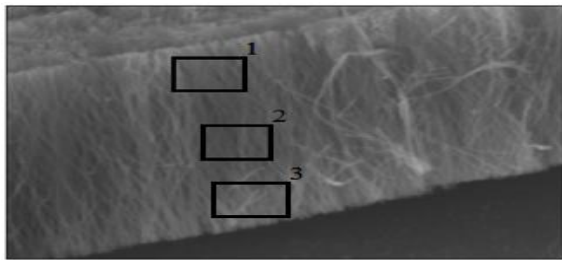


Рис. 3. ПЭМ: Карты распределения элементов НП диаметром 60 нм

Полученные результаты демонстрируют некоторый разброс НП по диаметрам и заметное отличие этих диаметров от заявленного диаметра пор. НП имеют мелкозернистую кристаллическую структуру. Элементный анализ показал, что НП содержат железо – 56% и никель – 44%, а на поверхности проволок присутствует небольшое количество кислорода. Обнаружено, что по длине НП (на «наноуровне») элементный состав меняется, но незначительно. На СЭМ был проведен элементный анализ в разных частях массива - изображение массива и соответствующая таблица элементного состава приведены на рис. 4.



Элемент	Fe, ат%	Ni, ат%	Co, ат%	Cu, ат%
Область 1	49.37	36.68	3.39	10.56
Область 2	42.22	36.98	2.86	17.94
Область 3	28.91	26.98	1.98	42.13

Рис. 4. СЭМ-изображения массива Fe-Ni НП (прямоугольниками выделены области анализа); результаты элементного анализа даны в таблице

Анализ полученных результатов показывает достаточную однородность топографии проволок в массив. Видно также, что элементный состав уже заметно меняется вдоль НП на длине 6-8 мкм (на «микроуровне»). Изменение соотношения основных элементов- железа и никеля- (Fe/Ni) по мере роста заметно увеличивается. Это можно

объяснить различной подвижностью ионов и различием условий электроосаждения в различных частях узкой поры. Отметим, что исследование массивов железо-кобальтовых НП дало сходные результаты.

Отметим также то, что содержание железа в НП отличается от его доли в ростовом растворе, что может объясняться т.н. «аномальным» электроосаждением. Последний эффект ранее наблюдался и описан многими авторами, но в основном для осаждения массивных «осадков».

Спектры поглощения синтезированных массивов НП (на ядрах ^{57}Fe) были получены в режиме постоянных ускорений методом мессбауэрской спектроскопии.

Для проведения мессбауэровских измерений были отобраны четыре образца, выращенные из электролита № 1 (два образца с диаметрами НП 100 нм и с диаметрами НП 60 нм) и из электролита №2 (два образца - с диаметрами НП 100 нм и с диаметрами НП 60 нм). Полученные результаты даны на рис. 5.

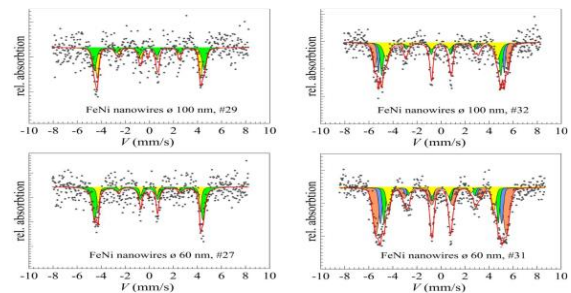


Рис. 5. Мессбауэровские спектры Fe-Ni образцов: сверху-слева электролит № 1, поры 100 нм, снизу-слева электролит № 1, поры 60 нм; сверху-справа электролит № 2, поры 100 нм, снизу-слева электролит №2, поры 60 нм

В отличие от железо-кобальтовых образцов все спектры являются достаточно сложными, многокомпонентными. Для всех образцов наблюдаются характерные магнитные секстеты. Видна магнитная текстура – нарушение соотношения 3:2:1 (для интенсивностей линий I₁, 6 : I₂, 5 : I₃, 4). Значения сверхтонких полей B_{hf} составляют 26.5 – 33.5 Тл, что меньше, чем для НП из Fe-Co сплава (B_{hf} ≈ 36 Тл). Можно предположить, что в составе содержатся две основные фазы. Количество одной из фаз около 67%, (значение сверхтонкого поля 34.27 Тл). Это значение выше значения (33 Тл), наблюдавшегося ранее. Другая фаза, которой около 23%, характеризуется значением полей 31.22 Тл. (Это ближе всего к Fe-Ni). Также присутствует парамагнитный дублет. Были получены спектры образцов НП с диаметром 200 нм (не показаны), с соотношением интенсивностей линий 3:2:1, близкому к объемному материалу.

Магнитные измерения образцов проводились с помощью вибрационного магнитометра Vibrating Sample Magnetometr LakeShore 7407O. На рис. 6 слева представлены результаты для НП из железо-никелевого сплава, полученные при различных ростовых напряжениях, а на том же рисунке справа – результаты для НП из железо-

кобальтовых НП, также полученных при различных условиях роста.

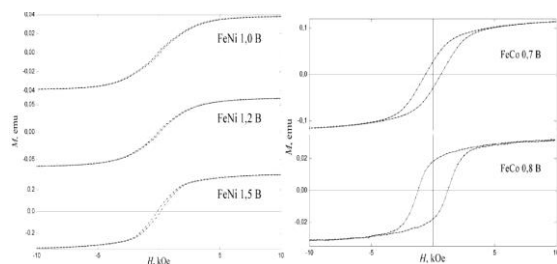


Рис. 6. Петли гистерезиса для двух типов сплава: Fe-Co (справа) при 0.7 и 0.8 В и Fe-Ni (слева), 1, 1.2 и 1.5 В

Все образцы являются ферромагнитными. Для Fe-Co сплавов широкая петля гистерезиса свидетельствует о том, что образец – магнито-жесткий. Для образца, выращенного при 850 мВ (не показан) среднее значение коэрцитивной силы составляет 1200 Э, остаточная намагниченность – 12 мету. Намагниченность насыщения составляла около 25 мету. По результатам измерений для образцов, выращенных при 700 мВ и 800 мВ (см. рис. 6) рассчитаны коэрцитивная сила (соответственно 630 Э и 1100 Э) и остаточная намагниченность (27 и 18 мету). Эти образцы также являются магнито-жесткими, однако с меньшими значениями коэрцитивной силы. Анализ результатов, полученных для Fe-Ni, сплава позволяет рассчитать коэрцитивную силу (соответственно 75, 80 и 140 Э) и остаточную намагниченность (1, 1.3 и 2.2 мету). Полученные данные свидетельствуют о том, что эти образцы, являются магнитомягкими.

Следует отметить, что в обоих случаях повышение ростового напряжения приводит к повышению «магнито-жестких» характеристик: увеличиваются коэрцитивная сила и остаточная намагниченность. Связано это с тем, что увеличение скорости роста приводит к образованию более мелкозернистой структуры. Анализируя полученные результаты, легко видеть, что сплав с кобальтом является магнито-жестким, в то время как никелевые сплавы – магнито-мягким. В обоих случаях повышение напряжения расширяет петлю гистерезиса. На следующем этапе петли гистерезиса снимались уже для ориентированных образцов.

Заключение

В работе подобраны электролиты и определены условия получения методом матричного синтеза железо-кобальтовых и железо-никелевых нанопроволок. Продемонстрирована возможность «аномального электроосаждения». На основании мессбауэровских измерений проведено сравнение двух типов нанопроволок. Магнитные измерения позволили оценить основные параметры – коэрцитивную силу и остаточную намагниченность образцов и выявить их зависимость от условий синтеза, диаметра пор и ориентации.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Гранта РФФИ 15-08-04949. Авторы благодарны П.Ю. Апелью (ОИЯИ, г. Дубна) за предоставление матриц, В.В. Короткову за изготовление части образцов, Д. Хмеленину (ИК РАН) за проведение части СЭМ измерений. Часть работ проведена на оборудовании ЦКП ИК РАН.

Список литературы

1. Akapiev G.N. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2003. V. 208. P. 133-136.
2. Schulz A., Akapiev G.N. et al. // Nuclear Instr. Meth. Phys. Res. 2005. B 236. P. 254-258.
3. Dangwal A., Pandey C.S., Muller G., Karim S., Trautmann C. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 063115-1 - 063115-3.
4. Oleinikov V., Zagorski D., Bedin S., Volosnikov A., Emel'yanov P., Kozmin Y. // Rad. Meas. 2008. V. 43. P. 635-638.
5. Zagorskiy D.L., Bedin S.A., Oleinikov V.A. et al. // Rad. Meas. 2009. V. 44. № 9-10. P. 1123-1129.
6. Martin C.R. // Science. 1994. V. 266. P. 1961.
7. Masuda H., Fukuda K. // Science. 1995. V. 268. P. 1466-1468.
8. Magnetic Nano- and Microwires: // ed. by M. Va'zquez. Woodhead Publishing, Elsevier, 2015.
9. Electrodeposited Nanowires and Their Applications // ed. by N. Lupu. InTech. 2010.
10. Коротков В., Кудрявцев В., Загорский Д., Бедин С. // Гальванотех. и обраб. поверхн. XIX. 2011. № 4. P. 23.
11. Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Кругликов С.С., Загорский Д.Л., Сульянов С.Н., Бедин С.А. // Гальванотех. и обраб. поверхн. XXIII. 2015. № 1. P. 17-20
12. Frolov K.V., Zagorski D.L., Lyubutin I.S., Korotkov V.V., Bedin S.A., Sulyanov S.N., Artemov V.V., and Mchedlishvili B.V. // JETP Lett. 2014. V.99, № 10. P. 570.

STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF IRON-COMPOSED NANOWIRES, OBTAINED IN THE PORES OF TRACK MEMBRANES

D. Zagorskiy¹⁾, K. Frolov¹⁾, V. Artemov¹⁾, S. Bedin^{1, 2)}, M. Chuev³⁾, A. Lomov³⁾, I. Doludenko^{1, 4)}

¹⁾Center of Crystallography and Photonics of RAS, 59 Leninsky ave., Moscow, Russia, dzagorskiy@gmail.com

²⁾Moscow State Pedagogical University, 1/1 Pirogovskaya str, Moscow, Russia, bserg5@gmail.com

³⁾Physicotechnological Institute of RAS, 36 Nachimovsky ave., Moscow, Russia, chuev@ftian.ru

⁴⁾High School of Economy, 20 Mjasnitskaya str., Moscow, Russia, doludenko.i@yandex.ru

The ensembles of Fe-Co and Fe-Ni nanowires were obtained. Microscopy investigations demonstrated non-homogeneous distribution of elements (in microscale). It was shown that elemental composition changed along the nanowire length. The features of electrodeposition were investigated and "anomalous co-deposition" was demonstrated. Crystal fine fields were estimated by Mossbauer spectroscopy, and dependence of spectra parameters on pores diameters were found. It was concluded that Fe-Ni wires consists of two phases. Fe-Co wires were found to be hard-magnetic, while Fe-Ni are soft-magnetic. At the same time Fe-Ni wires with rather low diameters could demonstrate hard magnetic properties too. All samples demonstrated high magnetic anisotropy.