

## СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ ВО ФТОРИДЕ МАГНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА

А.Л. Степанов<sup>1,2)</sup>, Р.И. Хайбуллин<sup>1,3)</sup>, Б.З. Рамеев<sup>1,3)</sup>, А. Рейнхолдт<sup>2)</sup>, У. Крейбиг<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Казанский физико-технический институт, Сибирский тракт 10/7, 420029 Казань, Россия  
тел.: 49-241-8027208 e-mail: anstep@kfti.knc.ru

<sup>2)</sup>Институт физики IA, Технический университет Аахена, 52056 Аахен, Германия

<sup>3)</sup>Технологический институт Гебзе, 41400 Гебзе, Турция

Настоящее исследование направлено на формирование и изучение магнитных свойств новых композитных материалов на основе диамагнитной матрицы фторида магния, содержащей наноразмерные металлические частицы никеля. Для синтеза композитной системы была использована высоковакуумная установка LUCAS [1], а ее структурные и магнитные свойства были изучены методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и ферромагнитного резонанса (ФМР). Как следует из данных ПЭМ, сформированные наночастицы никеля являются сферическими по форме, а их размеры характеризуются узкой функцией распределения при среднем значении 3.2 нм. Анализ регистрируемых спектров ФМР указывает на сильное взаимодействие между наночастицами, совокупность которых проявляет свойства гранулярной магнитной пленки.

### Введение

Композитные системы на основе диамагнитной матрицы, содержащей наноразмерные магнитные включения, или наночастицы (НЧ), являются перспективными материалами для ряда практических применений. Магнитные свойства таких композиций могут варьироваться в широких пределах за счет изменения среднего размера магнитных НЧ, их функции распределения по размерам и степени пространственного заполнения, а также фазового состава магнитных включений и окружающей их диамагнитной среды. Возникает очевидная задача по поиску и развитию новых технологий для изготовления композитных материалов с контролируемыми структурными и магнитными параметрами.

В настоящей работе, на примере диамагнитной матрицы фторида магния, содержащей однородные по размерам НЧ никеля, описана новая методика получения наноструктурированных композитных материалов и представлены исследования магнитных свойств сформированной Ni: MgF<sub>2</sub> системы.

### Методика эксперимента

Синтез НЧ Ni в диамагнитной матрице MgF<sub>2</sub> был реализован при помощи высоковакуумной установки LUCAS (Laser-based Universal Cluster Ablation Source), блок-схема которой представлена на рис.1 [1]. Вакуумная установка, первоначально предназначенная для формирования кластерных пучков металлов с низкой температурой плавления, была модернизирована и доукомплектована импульсным лазером LUMONICS JK 702H (Nd:YAG), излучающим на длине волны 1.064 мкм. Использование мощного лазера позволило сформировать атомарный пар и кластеры никеля путем лазерной абляции объемной и химически чистой мишени металлического Ni в атмосфере газа Ar при давлении 0.6 бар в камере источника установки. Лазерное облучение металлической мишени, характеризующейся высокой температурой плавления, проводилось 500 эквивалентными импульсами с энергией ~ 4.7 Дж/см<sup>2</sup> длительностью 1 мс при частоте 80 Гц.

Генерируемый лазерными импульсами металлический пар смешивался с молекулами Ar и формируемая, таким образом, газовая смесь Ar-Ni через узкое сопло диаметром 1.2 мм подавалась в камеру осаждения установки за счет адиабатической разницы давления, создаваемой вакуумным насосом. Давление в камере осаждения составляло ~10<sup>-7</sup> мбар, что позволило формировать стабильный поток газовой смеси через сопло. Адиабатическое расширение газовой смеси вызывает быстрое охлаждение металлической компоненты смеси (пара и/или кластеров Ni) и формирование в ней металлических НЧ, стабильный пучок которых, затем, может быть направлен на любую подложку. В наших экспериментах мы использовали кварцевую подложку, предварительно покрытую тонким 50 нм слоем MgF<sub>2</sub>. Осажденные на ней наночастицы Ni, затем, покрывались дополнительным защитным слоем MgF<sub>2</sub>, наносимого путем электронного распыления объемной мишени диамагнитной матрицы, что препятствовало последующему окислению НЧ Ni в атмосфере воздуха.

Для проведения ПЭМ анализа пучок НЧ никеля дополнительно осаждался на тонкую углеродную пленку, нанесенную на медную сеточку, которая была подвергнута изучению на электронном микроскопе Philips EM 400T. Магнитные свойства композитной системы Ni:MgF<sub>2</sub> исследовались методами магнитной радиоспектроскопии при комнатной температуре. Регистрация спектров магнитного резонанса проводилась на ЭПР-спектрометре Bruker EMX в X-диапазоне частот (9.5 ГГц) при различной ориентации плоскости образца по отношению к статическому магнитному полю (H). Первая производная поглощаемой мощности радиочастотного поля (dP/dH) была записана как функция магнитного поля. Значение величины резонансного поля (H<sub>0</sub>) определялось в точке пересечения кривой dP/dH с нулевой линией регистрируемого спектра, а ширина линии резонанса (H<sub>pp</sub>) – по разнице между величинами поля, соответствующие минимальным и максимальным значениям кривой.

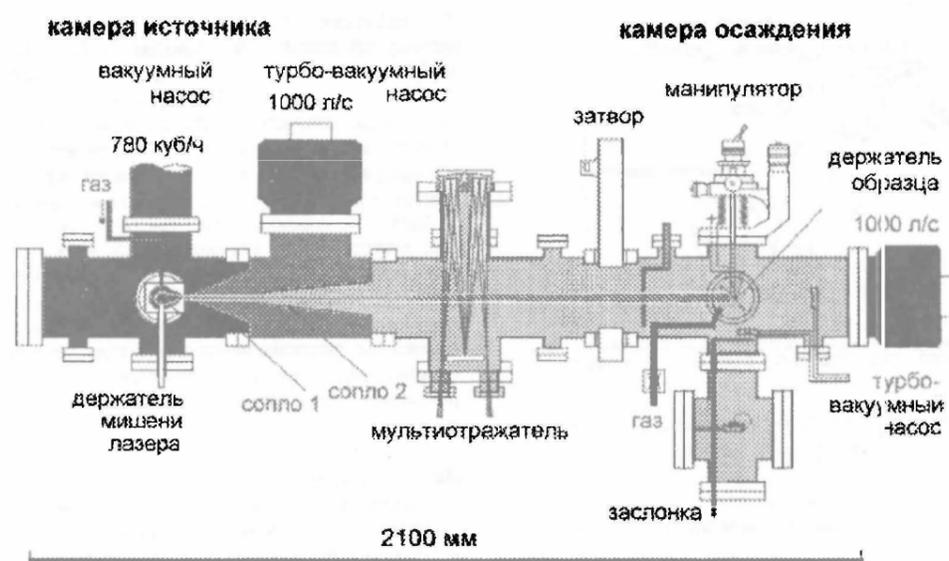


Рис. 1. Схема экспериментальной установки LUCAS по синтезу пучков кластеров и наночастиц

### Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведена микрофотография НЧ никеля (темные пятна на светлом фоне), формируемых методом лазерной абляции с последующим адиабатическим расширением металлического пара на установке LUCAS. Из микрофотографии видно, что применение предложенной методики при заданных режимах позволяет получать и осаждать на различные диамагнитные подложки достаточно однородные по размерам и сферические по форме НЧ металла. Как видно из гистограммы распределения НЧ Ni по размерам (рис. 3), их средний диаметр равен 3.2 нм, а функция размерного распределения близка к функции нормального распределения с дисперсией  $\sigma = 1.6$  нм. Отметим, что наблюдаемая статистическая величина  $\sigma$  значительно меньше, чем, например, величина дисперсии размерного распределения для НЧ Ni, формируемых золь-гель методом в стекле [2] или путем химического вакуумного осаждения металла на различные подложки [3].

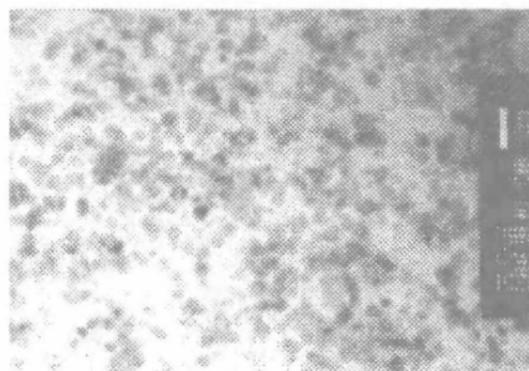


Рис. 2. Электронная микрофотография НЧ Ni

В результате проведенных магнито-резонансных измерений было установлено, что синтезированный Ni:MgF<sub>2</sub> материал проявляет интенсивный магнитный отклик при комнатной температуре. На рис. 4 представлены спектры магнитного резонанса, регистрируемые при различных значениях полярного угла  $\theta$ , отсчет которого ведется от вектора нормали к плоскости образца к направлению вектора приложенного магнитного поля. Как видно из рис. 4, с ростом значения угла  $\theta$  сигнал магнитного резонанса монотонно смещается из высокополевой в низкополевую область спектра. Помимо смещения положения резонансного сигнала наблюдается изменение его ширины и формы линии. Отсутствие какой-либо зависимости параметров регистрируемых сигналов от азимутального угла  $\phi$  указывает на то, что исследуемый Ni:MgF<sub>2</sub> композитный материал проявляет одноосную магнитную анизотропию вида «легкая плоскость».

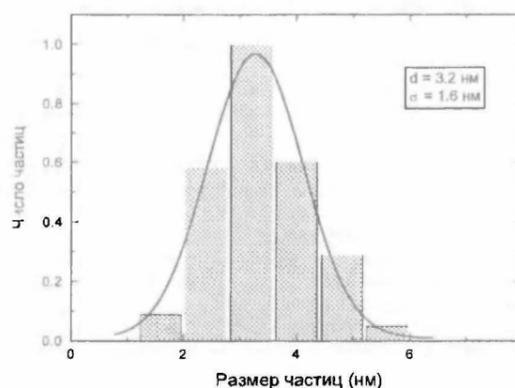


Рис. 3. Гистограмма распределения НЧ Ni по размерам и соответствующая теоретическая кривая

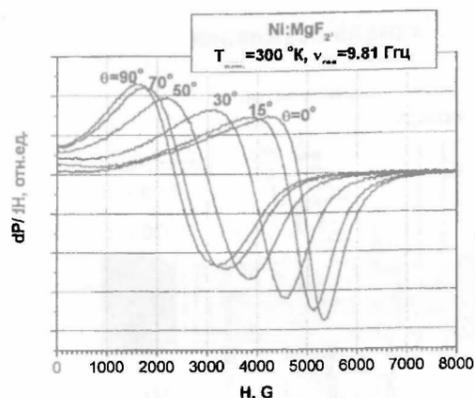


Рис.4. Спектры ФМР в Ni:MgF<sub>2</sub> композитной пленки при различных значениях полярного угла  $\theta$

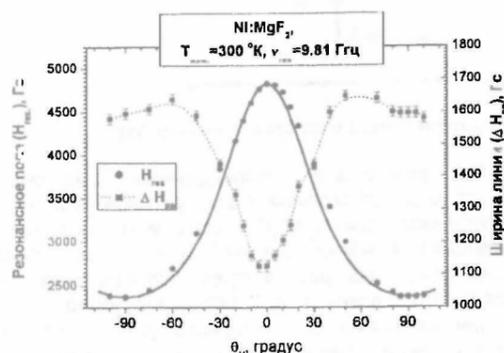


Рис.5. Угловая зависимость резонансного поля и ширины линии сигнала ФМР в Ni:MgF<sub>2</sub> композитной пленке. Сплошная линия - результат моделирование с использованием формулы (7) работы [5] при  $M_{\text{eff}}=136$  Гс и  $g_{\text{eff}}=2.25$

Наблюдаемые магнитные спектры и угловые зависимости параметров сигнала магнитного резонанса (рис. 5) являются характерными для ферромагнитного резонанса (ФМР) в тонкой гранулярной магнитной пленке [5]. Таким образом, наши магнитные измерения

подтверждают факт наличия магнитных НЧ Ni, диспергированных в тонком слое MgF<sub>2</sub>, а наблюдаемая при этом угловая анизотропия положения сигналов ФМР указывает на сильное диполь-дипольное взаимодействие между НЧ. Результаты магнитных измерений были интерпретированы в приближении эффективной магнитной среды [4,5]. В этом приближении Ni:MgF<sub>2</sub> композитная система может быть рассмотрена как сплошная магнитная среда с однородной (эффективной) намагниченностью ( $M_{\text{eff}}$ ) и эффективным g-фактором ( $g_{\text{eff}}$ ). Лучшее соответствие экспериментальным значениям для величины резонансного поля при произвольной ориентации образца (полярного угла  $\theta$ ) было получено при значениях для  $M_{\text{eff}}=136$  Гс и  $g_{\text{eff}}=2.25$

#### Заключение

Путем лазерной абляции никелевой мишени с последующим адиабатическим расширением металлического пара через узкое сопло были синтезированы однородные по размеру НЧ Ni и получен тонкопленочный Ni:MgF<sub>2</sub> композитный материал. Проведены ФМР исследования Ni:MgF<sub>2</sub> композитной системы и определены значения его намагниченности и магнитной анизотропии при комнатной температуре.

Работа выполнена при Государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (грант № НШ 1904.2003.2).

#### Список литературы

1. Stepanov A.L., Gartz M., Bour G. et al. // Vacuum. – 2002. – V.67. – P.223.
2. Fonseca F.C., Goya G.F., Jardim R.F. et al. // Appl. Phys A – 2003. – V.76. – P.621.
3. Wu S.H., Chen D.H. // J. Col. Inter. Sci. – 2003. – V.259. – P.286.
4. Kakazei G.N., Kravets A. F., Lesnik N. A. et al. // J. Appl. Phys. – 1999. – V. 85. – P. 5654
5. Griscom D.L., Krebs J.J. Perez A., Treilleux M. // NIMB. – 1988. – V.B32. – P.272.

### SYNTHESIS OF NICKEL NANOPARTICLES IN MAGNESIUM FLUORIDE AND STUDY OF COMPOSITE MAGNETIC PROPERTIES

A.L.Stepanov<sup>1,2</sup>, R.I.Khaibullin<sup>1,3</sup>, B.Z.Rameev<sup>1,3</sup>, A.Reinholdt<sup>2</sup>, U.Kreibig<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kazan Physical-Technical Institute RAS, Sibirsky Trakt 10/7, 420029 Kazan, Russia  
e-mail: anstep@kfti.knc.ru

<sup>2</sup>Physikalisches Institut IA der RWTH, 52056 Aachen, Germany, phone.: 49-241-8027208

<sup>3</sup>Gebze Institute of Technology, 41400 Gebze-Kocaeli, Turkey, e-mail: rik@kfti.knc.ru

A new technique for synthesis of magnetic nanoparticles in different dielectrics by using a novel laser ablation cluster source (LUCAS) is presented. The source has been developed specially for highly refractory materials with high melting temperatures. Ablation laser pulses were applied to the Ni bulk target to form metal-cluster vapour, and then adiabatic expansion of the material vapour through a nozzle with a carrier argon gas was performed. The nickel nanoparticles formed on substrate surface were protected by a complementary electron sputtering of magnesium fluoride bulk material. The electron microscopy showed that a highly homogeneous dispersion of the crystalline Ni nanoparticles with a size of near 3 nm was formed in the deposited layer. The magnetic properties of the nanostructured Ni:MgF<sub>2</sub> composite were investigated by magnetic resonance technique in X-band (9.8 GHz) at room temperature. Magnetic response of Ni:MgF<sub>2</sub> revealed a highly anisotropic signal of ferromagnetic resonance (FMR). The shift of the FMR resonance field and the line narrowing were observed with increasing of the angle between the plane composite and the applied magnetic field. The observed angular dependence of the FMR spectra is analyzed on the basis of the FMR theory for the granular thin magnetic films, and magnetization value of the composite is extracted.