

ФОРМИРОВАНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАДЛИННЫХ НАНОНИТЕЙ НИКЕЛЯ В МЕМБРАНЕ ИЗ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А.И. Воробьева, Е.А. Уткина

*Учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники», Минск, Беларусь*

Аннотация. Высококачественные компактные массивы нанонитей Ni с высоким аспектным отношением (до 700) были получены методом электрохимического осаждения на постоянном токе в мембраны из пористого анодного оксида алюминия. Микроскопические и рентгеноструктурные результаты показали, что нанонити являются однородными, с гладкими стенками и в значительной степени монокристаллическими, ориентированными вдоль 220 направления роста. Магнитные свойства образцов заметно зависят от длины НН, а также от коэффициента упаковки (объемной доли НН в шаблоне). Влияние магнитостатического взаимодействия между длинными нанонитями (аспектное отношение > 500) в образцах с коэффициентом упаковки $\geq 37\%$ приводит к состоянию перемангничивания, при котором реализуется модель поведения НН по типу "скручивание".

Ключевые слова: Массивы нанонитей; электрохимическое осаждение; оксид алюминия; магнитная анизотропия; коэффициент упаковки; аспектное отношение.

FABRICATION AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE ULTRA-LONG NICKEL NANOWIRES IN ALUMINA MEMBRANE

A.I. Vorobjova, E.A. Outkina

*Educational Institution "Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics",
Minsk, Belarus*

Abstract. High quality and compact arrays of Ni nanowires with a high aspect ratio (up to 700) were obtained by DC electrochemical deposition into porous anodic alumina membranes. Microscopic and X-ray diffraction results showed that Ni nanowires are homogeneous, with smooth walls and mostly single-crystalline materials with 220-oriented growth direction. The magnetic properties of the samples more depend on the length of the nanowires, as well as on the packing factor (the volume fraction of the nanowires in the membrane). The effect of magnetostatic interaction between ultra-long nanowires (with an aspect ratio of > 500) in samples with a

packing factor of $\geq 37\%$ leads to a reversal magnetization state, in which a "curling type" model of nanowire behavior is realized.

Keywords: Nanowire arrays; electrochemical deposition; alumina; magnetic anisotropy; packing factor; aspect ratio.

Введение

Разработка микро- и наноразмерных систем, создание композитных наноструктур требуют изучения физико-химических свойств материалов в нанобъемах. Другая сложнейшая задача сегодняшнего дня – разработка надежных методов изготовления наноматериалов и наноструктур. Наиболее перспективные методы основаны на темплатном синтезе и принципах самоорганизации, поскольку они простые и недорогие [1]. Основное внимание исследователей сосредоточено на электрохимическом синтезе нанонитей (НН) и наноструктур на их основе с использованием нанопористых материалов в качестве матрицы.

Самые востребованные для синтеза НН нанопористые материалы, используемые в качестве темплат – это трековые полимеры, двухблочные сополимеры с гексагонально упорядоченными порами и нанопористые оксиды алюминия [2, 3]. Но среди этих материалов только пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) устойчив к высоким температурам, не растворим в органических растворителях и его геометрические параметры можно легко регулировать, изменяя условия получения [4, 5].

На механизмы взаимодействия магнитного поля с образцами из квазирегулярных магнитных наноразмерных элементов (наноточек, наностолбиков, нанонитей (нанопроводов)) существенную роль играют коллективные моды квазипериодической структуры ферромагнетика. В ряде работ было показано, что магнитные свойства (коэрцитивность и квадратичность) длинных НН заметно зависят не только от диаметра, но и от длины НН, а также от коэффициента упаковки P , (packing factor) объемной доли НН в шаблоне (в ПАОА) [6].

Цель данной работы является разработка простого максимально приближенного к промышленному производству метода изготовления пространственно-упорядоченных массивов НН никеля разной длины с использованием ПАОА; исследование влияния геометрических параметров матрицы и собственно НН на магнитные параметры массива НН в ПАОА.

Методика проведения эксперимента

В данной работе мы использовали мембраны собственного изготовления в специально разработанной установке толстослойного анодирования. В качестве исходного материала использовалась Al фольга (99,995 %) толщиной ~ 100 мкм, из которой механической резкой формировались подложки размером 60×48 мм. Мембраны ПАОА (МПАОА) толщиной 55, 65, 75 мкм изготавливали методом двухстадийного анодирования фольги в потенциостатическом режиме при напряжении (40 ± 2) В. Тонкий контактный слой металла (Ti) толщиной 450 ± 50 нм осаждали электронно-лучевым распылением, используя установку 01NE-7-004 («Оратория-9»). Более подробно процесс изготовления свободной ПАОА мембраны описан в наших предыдущих работах [7].

Для изготовления массивов НН Ni в МПАОА использовали режим гальваностатического осаждения на постоянном токе. Все эксперименты проводили при комнатной температуре (22 ± 2 °C) при постоянной плотности тока (от 1,0 до 4,0 мА/см²) и различной продолжительности осаждения в двухэлектродной ячейке. В качестве вспомогательного электрода использовали графитовую пластину. Использовали

типовой электролит для осаждения тонких пленок никеля следующего состава (в г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (140) + $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (30) + H_3BO_3 (25) + Na_2SO_4 (60).

Топографию поверхности и поперечных сколов образцов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ – Philips XL 30 S FEG и атомно-силовой микроскопии (АСМ – Nanotop NT-206 («Микротестмашины», Беларусь). Исследования фазового состава экспериментальных образцов проводили методом рентгенодифракционного анализа (XRD – X-ray diffraction) с использованием рентгенофазового дифрактометра ДРОН-2, $\text{Cu K}\alpha$ излучение с длиной волны $\lambda = 0,154056$ нм.

Измерения удельной намагниченности образцов (магнитные измерения) при 300 К и 4,2 К проводили магнитометром вибрационного типа (VSM) 7400-S в магнитном поле до 2Т. Магнитные свойства образцов измеряли при направлении поля перпендикулярно и параллельно поверхности образцов. Точность установки поля $\pm 10\%$, температуры $\pm 10^{-2}\text{К}$.

Результаты и их обсуждение

Для оптимизации параметров процесса осаждения Ni были изготовлены массивы компактных НН Ni с разным аспектным отношением в МПАОА толщины при разных плотностях тока. На рис. 1 показаны СЭМ изображения сколов экспериментальных образцов: НН Ni в порах МРАА толщиной 55 мкм с диаметром пор (70 ± 5) нм.

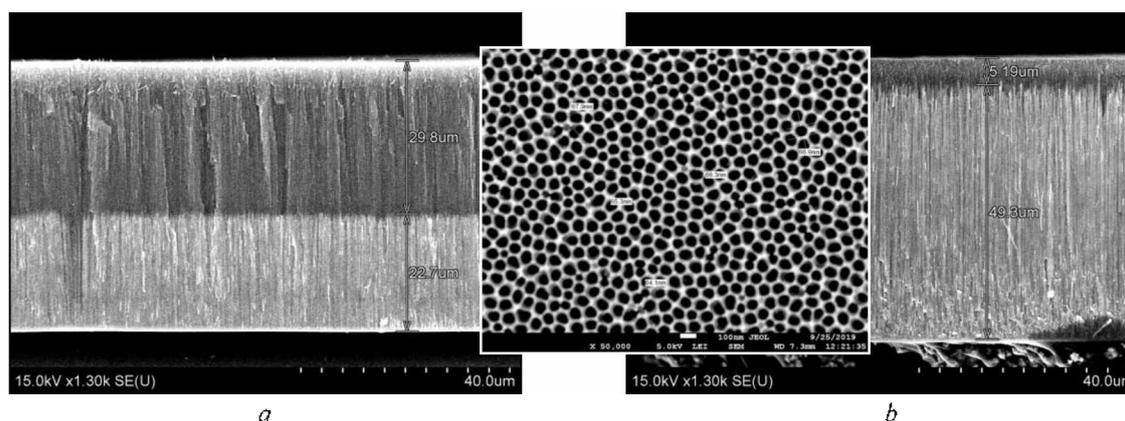


Рис. 1. СЭМ изображения НН Ni в порах ПАОА мембраны толщиной 55 мкм: *a* – НН Ni длиной 23 мкм; *b* – НН Ni длиной 50 мкм. На вставке – СЭМ изображение поверхности мембраны до осаждения НН с обозначениями диаметра пор оксида

Fig. 1. SEM images of Ni NNs in the pores of a 55 μm thick PAOA membrane: *a* – Ni NNs 23 μm long; *b* – Ni NNs 50 μm long. The inset shows a SEM image of the membrane surface before NN deposition with the oxide pore diameters indicated.

Полученные результаты и данные сканирующей электронной микроскопии (рис. 1) показывают, что качество НН (гладкость, однородность по толщине, непрерывность) зависят от параметров процесса осаждения (плотности тока и времени осаждения, то есть от скорости осаждения), и от совершенства (качества) матрицы. Равномерность процесса осаждения, в первую очередь, зависит от скорости заполнения пор металлом и, частично, от толщины матрицы в данном диапазоне (45–75) мкм.

Результаты рентгеноסקопии показали, что преимущественным направлением роста НН Ni в оксиде является направление (220), узкий пик при $2\theta = 75,90^\circ$. Это свидетельствует о высокой кристалличности и взаимной (взаимосвязанной) ориентированности кристаллитов вдоль преимущественного направления роста (ось Z

– вертикально вдоль поры). Наличие других слабых пиков при $2\theta = 43,82^\circ$ (200) и при $2\theta = 51,27^\circ$ (111) свидетельствует о присутствии небольшого количества кристаллитов с другим направлением роста. Фазы Ni с ориентациями (111), (200), (220) типичны для электрохимически осажденных пленок Ni.

Магнитные свойства образцов измеряли при 300 К и 4,2 К магнитометром вибрационного типа (VSM) 7400-S в магнитном поле до 2Т при направлении поля перпендикулярно и параллельно поверхности образцов. Точность установки поля ± 10 Г, температуры $\pm 10^{-2}$ К. Результаты приведены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что квадратичность и расширение петель гистерезиса больше, когда приложенное поле параллельно оси нанонитей. В этом случае домены магнетика располагаются вдоль оси нанонитей. Это способствует свободному вращению магнитных доменов вдоль магнитного поля и вызывает расширение и усиление квадратичности формы петель гистерезиса.

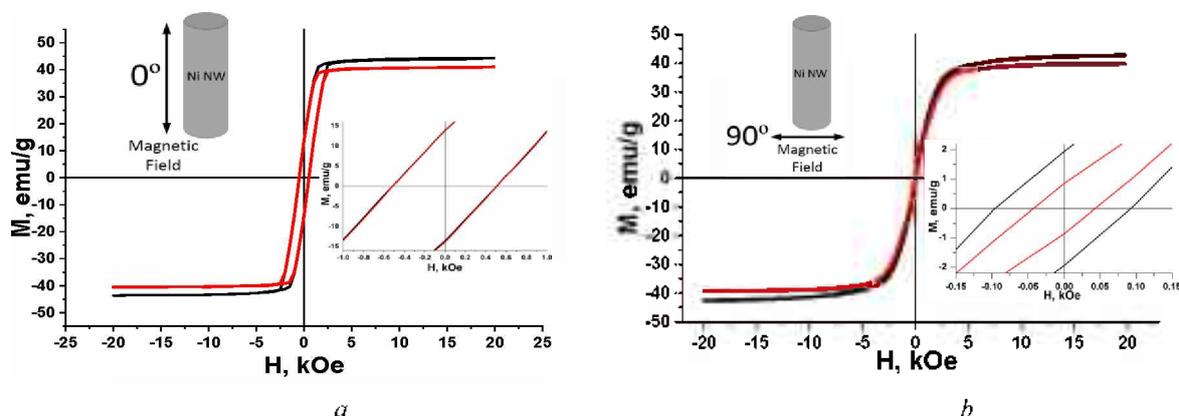


Рис. 2. Петли гистерезиса для НН Ni при 300 К (красные линии) и 4,2 К (черные линии):
a – приложенное поле параллельно оси НН; *b* – приложенное поле перпендикулярно оси
(на вставках – увеличенные фрагменты намагниченности вблизи нулевого магнитного поля)
Fig. 2. Hysteresis loops for Ni NW at 300 K (red lines) and 4.2 K (black lines): *a* – applied field parallel to the
NW axis; *b* – applied field perpendicular to the axis (insets – enlarged fragments of magnetization near zero
magnetic field)

Полученные гистерезисные петли показывают, что НН Ni имеют характерное для ферромагнетиков поведение намагничивания из-за осевой анизотропии формы (одноосной анизотропии формы, uniaxial shape anisotropy). Результатом осевой анизотропии формы НН является наличие двух стабильных ориентаций магнитного момента, а именно, в параллельном или антипараллельном направлении к оси НН [8].

Таким образом НН Ni в МПАОА характеризуются преобладающей магнитной ориентацией вдоль оси, то есть типичной для ферромагнетиков типа никеля и железа осевой анизотропией формы.

Подробная информация о магнитных параметрах нанонитей Ni в МРАОА по сравнению с поликристаллическим массивным Ni (тонкие пленки никеля) и аналогичными образцами типа НН Ni в МПАОА из других работ представлена в таблице ($n = L_{NW} \cdot d_{NW}$).

Сравнение коэрцитивности (H_c) и квадратичности петли гистерезиса M_r/M_s для НН Ni в МПАОА с различным аспектным отношением при температурах 4,2 и 300К

Type and № of sample	Aspect ratio	T, K	H_c , Oe	H_c , ⊥ Oe	M_r/M_s ,	M_r/M_s , ⊥
I (№1)	170	4.2	770	207	0.65	0.07
		300	723	182	0.66	0.08
I (№2)	320	4.2	798	222	0.48	0.07
		300	756	208	0.51	0.07
I (№3)	350	4.2	775	174	0.66	0.06
		300	727	138	0.65	0.06
II (№4)	430	4.2	603	94	0.41	0.04
		300	593	44	0.40	0.03
II (№5)	570	4.2	574	73	0.42	0.03
		300	596	40	0.44	0.02
II (№6)	700	4.2	515	95	0.35	0.05
		300	513	43	0.34	0.02
[9] Ni NWs in Al ₂ O ₃ template		300	580	162	0.49	0.066
[10] Ni NWs in Al ₂ O ₃ template	200	300	624	-	0.30	-
[11] Bulk Ni		300	100	-	0.49	-

Заключение

В изготовленных наноструктурах длина нанонитей определяет степень магнитоэлектронного взаимодействия между ними, которое оказывает влияние на коэрцитивность и квадратичность плотно упакованных массивов НН, качество которых зависит от условий изготовления матрицы МПАОА и НН.

Полученные наноструктуры могут быть использованы при изготовлении магнитных запоминающих устройств, нового поколения магниточувствительных транзисторов, энергоаккумулирующих систем, а также элементной базы современных средств защиты информации.

Список использованных источников / References

1. Mátéfi-Tempfli S., Mátéfi-Tempfli M., Vlad A., Antohe V., Piraux L. (2009) Nanowires and nanostructures fabrication using template methods: a step forward to real devices combining electrochemical synthesis with lithographic techniques. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 20(1), S249-S254.]
2. Fleischer R.P., Price P.B., Walker R.M. (1975) *Nuclear tracks in solids: principles and applications*. University of California Press: Berkeley, CA.
3. Kaniukov E. Yu., Shumskaya A.E., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M.V., Tnikhanov A.V., Zubar T.I., et al. (2021) Structure and magnetic properties of FeCo nanotubes obtained in pores of ion track templates. *Nano-Struct. Nano-Objects.* 26, 1000691.
4. Srivastav A.K. (2021) On the temperature dependent magnetization in dual-phase Co nanowires confinedly electrodeposited inside nanoporous alumina membrane. *J. Cryst. Growth.* 562, 126084.
5. Xu Q., Meng G., Han F. (2018) Porous AAO template-assisted rational synthesis of largescale 1D hybrid and hierarchically branched nanoarchitectures. *Prog. Mater. Sci.* 95, 243–285.
6. Qin L., Zhaon J., Guo Q., Yan Z., Mu F., Chen P., et al. (2013) Effect of length on magnetic properties of Ni 300 nm wide nanowires. *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* 50, 17.
7. Vorobjova A.I., Shimanovich D.L., Outkina E.A., Khodin A. A. (2018) Highly ordered through-holes porous alumina membranes for nanowires fabrication. *Appl. Phys. A.* 1, 124-132.
8. Ohgai T. (2012). *Magnetoresistance of nanowires electrodeposited into anodized aluminum oxide nanochannels. nanowires - Recent Advances*. Xihong Peng, IntechOpen.
9. Thongmee S., Pang H.L., Ding J., Lin J.Y. (2009) Fabrication and magnetic properties of metallic nanowires via AAO templates. *J. Magn. Magn. Mater.* 321, 2712-2716.
10. Escrig J., Lavin R., Palma J.L., Denardin J.C., Altbir D., Cortés A., et al. (2008) Geometry dependence of coercivity in Ni nanowire arrays. *Nanotechnol.* 19, 075713-075719.

11. Hwang J.H., Dravid V.P., Teng M.H., Host J.J., Elliott B.R., Johnson D.L., et al. (1997) Magnetic properties of graphitically encapsulated nickel nanocrystals. *J. Mater. Res.* 12, 1076–1082.

Сведения об авторах

Уткина У.А., канд. техн. наук, доц., ведущий научный сотрудник, учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»,
outkina@bsuir.by.

Воробьева А.И., канд. техн. наук, доц., ведущий научный сотрудник, учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»,
vorobjova@bsuir.by.

Information about the authors

Outkina E.A., Ph.D, Leading Researcher, Educational Institution "Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics",
outkina@bsuir.by.

Vorobjova A.I., Ph.D, Leading Researcher, Educational Institution "Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics",
vorobjova@bsuir.by.