

МАГНИТНЫЕ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ

Болтушкин А.В., Шадров В.Г., Сосновская Л.Б, Немцевич Л.В.
ИФТТП НАН Беларуси, 220017 г. Минск, ул. П.Бровки, 17

В последнее десятилетие значительно возрос интерес к исследованию магнитных наноструктур [1]. Одним из методов контроля процессов роста магнитных сред и управления их характеристиками, является использование наноструктурированной подложки, при этом магнитный материал может иметь вид простых геометрических объектов: точки, линии; в любом случае в одном или более измерениях покрытие должно быть наноразмерным. Так, интенсивно исследуются магнитные покрытия на основе металл-оксидных наноструктур на поверхности алюминия, в частности, в качестве сред для вертикальной магнитной записи [2]. Дополнительный интерес к металл-оксидным наноструктурам обусловлен возможностью формирования на их основе гранулированных покрытий и так называемых “квантовых магнитных сред”, а также точно определенными геометрическими параметрами (диаметр пор, диаметр ячейки), что позволяет использовать их в качестве модельных магнитных систем [2]. В плане практического использования металл-оксидных наноструктур следует также учитывать возможность получения нанопроволок после растворения оксидной матрицы для последующего изготовления элементов с высоким магниторезистивным эффектом [3]. Целью настоящей работы является анализ технологических условий получения, структуры и магнитных свойств, а также механизма перемагничивания магнитных наноструктур на основе Co-Cu и Fe-Cu на поверхности алюминия, в которых появляется возможность формирования модулированных по составу и структуре игольчатых частиц и неоднородных сплавов.

Пленочные металл-оксидные наноструктуры получены электролитическим осаждением Co-Cu и Fe-Cu в поры анодной оксидной пленки (АОП), сформированной на поверхности пластин алюминия АД-1 при анодировании в сернокислом электролите [4]. Толщину АОП варьировали в пределах 10-20 мкм изменением времени анодирования от 20 до 40 мин. Пора в АОП представляет собой капилляр диаметром 15-20 нм с непроводящими стенками из оксида алюминия и обладающим электронной проводимостью дном (барьерный слой). Электрохимическое осаждение металлов в поры осуществлялось переменным (50 Гц) или импульсным реверсивным токами из сернокислых электролитов. Структуру пленок изучали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 и электронных микроскопов Jeol-100СХ и ЭМВ-100ЛМ. Магнитные характеристики измеряли с помощью вибрационного магнитометра в полях до 1600 кА/м.

Результаты проведенных исследований [5-7] позволяют сделать вывод о том, что при электрохимическом осаждении металл начинает осаждаться со дна пор и в дальнейшем заполняет их. В случае осаждения Co в пленке присутствует смесь ГЦК и ГПУ фаз, Fe - ОЦК фаза, при осаждении Co-Fe наблюдается соответствие фазовому составу электролитических сплавов системы Co-Fe. С целью оптимизации магнитных характеристик в состав железного (кобальтового) покрытия вводились металлы с меньшей намагниченностью или немагнитные, в частности Cu, P и т.п. Установлено, что покрытия Fe-Cu имеют двухфазное строение: ОЦК - фаза (на основе решетки железа) и ГЦК-фаза (на основе решетки меди). Причем зерна (гранулы) осадка железа являются монокристаллами с ориентацией плоскостей (110) параллельно подложке, а кристаллиты меди имеют текстуру [100].

С ростом содержания меди в составе электролита и, соответственно, покрытия фазовый состав последнего изменяется от гомогенного на основе α -Fe через двухфазную область α -Fe+ГЦК Cu до гомогенного на основе ГЦК Cu (Рис.). Подобные изменения фазового состава могут происходить и при изменении режима получения образцов. Например, при уменьшении содержания меди в осадке с ростом отношения амплитуд импульсов прямого и обратного тока, либо с увеличением времени осаждения из растворов с высокой концентрацией $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Покрытия Co-Cu имеют более сложное строение, поскольку электролитический кобальт имеет две модификации (ГПУ) и (ГЦК), образующие с медью твердые растворы с различной степенью растворимости.

Использование симметричного (переменного и импульсного) тока при формировании гетероструктур обеспечивает получение образцов с более высоким содержанием меди. Относительно плавное нарастание переменного тока 50 Гц способствует более равномерному распределению меди в плоскости поперечного сечения поры, поскольку ионы Cu восстанавливаются при более низких потенциалах, чем ионы металлов группы железа. Создаются условия образования пересыщенных твердых растворов меди в решетке α -железа в центральной части объема поры. С одной стороны, это приводит к резкому снижению намагниченности и уже при содержании меди $\sim 60\%$ вес. образцы становятся слабомагнитными, а с другой – такие своеобразные структуры в порах анодных оксидных пленок находятся в весьма неравновесном состоянии.

При осаждении наноструктур Fe-Cu, Co-Cu импульсным (прямоугольные импульсы) реверсивным током механизм формирования осадка изменяется. За время нарастания и спада коротких переднего и заднего фронтов прямоугольных импульсов количество восстанавливаемых ионов меди на поверхности катода столь незначительно, что ядро иглообразной частицы состоит практически из Fe(Co). Относительный объем фазы

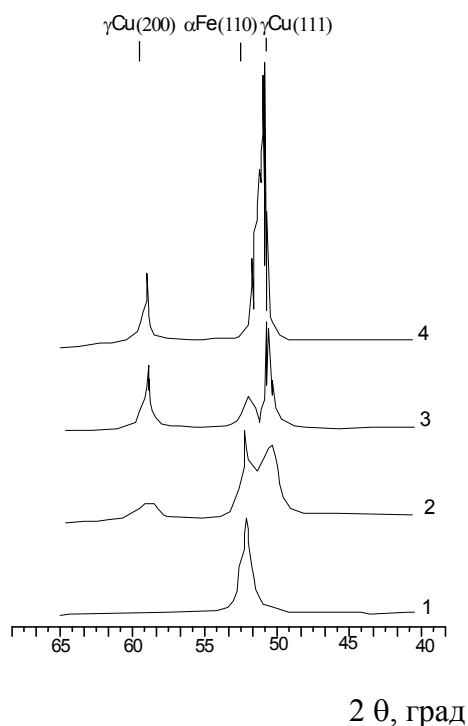


Рис. Рентгеновские дифрактограммы Fe-Cu наноструктур, отделенных от алюминий-евой подложки: Fe 1...4 - 100, 42, 15, 9 % (вес.)

пересыщенного твердого раствора Cu-Fe уменьшается и образцы становятся слабомагнитными при содержании меди 80-90% вес.

Магнитные характеристики анодированных покрытий зависят как от параметров ячеистой структуры (диаметр пор, ячеек, глубина пор), так и характеристик столбчатых частиц (материал-заполнитель (Co, Fe, Ni, сплав), плотность, ориентация плотноупакованных плоскостей и т.д.), при этом Fe содержащие покрытия обеспечивают широкий диапазон значений $H_{c\perp}$ (16-200 кА/м) (Табл.1). Введение Co в состав Fe содержащих АОП приводит к увеличению H_c , при этом зависимость H_c от состава покрытий ($D_p = 200 \text{ \AA}$) имеет широкий максимум вблизи 50 вес % Co [8]. Добавление меди в состав Co(Fe) покрытия приводит к снижению вклада в ПМА анизотропии формы частиц и позволяет регулировать величину коэрцитивной силы $H_{c\perp}$ не прибегая к дополнительному технологическому процессу расширения пор. В целом, величина анизотропии формы, определяющая в основном вклад в ПМА структур на основе АОП, зависит от отношения длины частиц к диаметру и от наличия субструктуры игольчатых частиц. Учет субструктуры (наличия немагнитных прослоек по нормали) показывает, что величина анизотропии формы в случае покрытий Fe-Cu, Co-Cu для достаточно толстых прослоек по нормали монотонно убывает с ростом числа прослоек [2]. При этом толщина немагнитных прослоек в случае покрытий Fe-Cu, полученных при $I_{пр}/I_{обр} = 20/10$ и $30/10 \text{ мА/см}^2$ и характеризующихся наличием ПМА оказывается малой ($<5 \text{ \AA}$), либо существуют ферромагнитные мостики при большей толщине. В случае Co-Cu содержащих АОП существенный вклад может вносить кристаллографическая составляющая магнитной анизотропии.

Таблица 1

Зависимость магнитных характеристик Fe-Cu наноструктур от состава (вес.%)

	Fe	80Fe-20Cu	59Fe-41Cu	24Fe-64Cu	18Fe-82Cu
$H_{c//}$,кА/м	94	66	53	55	немагн.
$M_r/M_{s//}$	0,19	0,19	0,17	0,28	-«-
$H_{c\perp}$,кА/м	199	117	96	101	
$M_r/M_{s\perp}$	0,89	0,80	0,73	0,76	

Поскольку при осаждении покрытий Fe-Cu и Co-Cu в импульсном режиме при заданной форме импульсов относительное содержание меди в покрытии уменьшается с ростом амплитуды и длительности катодного импульса, то изменения магнитных характеристик в основном и отражают данную закономерность [6]. При этом следует учитывать размер и текстуру зерен кобальта (железа), толщину возможных медных прослоек, общее строение игольчатых частиц, четкость границ между слоями Co/Cu, образование твердых растворов и т.д. Осаждение тройного сплава Co-Fe-Cu, сочетающего модулированность по составу с повышенной намагниченностью, способствует получению покрытий с более высокими значениями коэрцитивной силы, измеренной в плоскости образца.

Преимущественно отдельная электрокристаллизация взаимно нерастворимых в нормальных условиях Cu и Fe(Co) при совместном осаждении в порах АОП позволяет получать ферромагнитные (Fe,Co) включения в немагнитной медной матрице, то есть неоднородный гранулированный сплав. Размер магнитных гранул (от единиц до десятков нанометров) определяется размером элементов субструктуры игольчатых частиц, который в свою очередь определяется составом электролита, режимом электролиза и размером пор. Существование магнитных гранул (кластеров) подтверждается характерным для

суперпарамагнетиков видом кривой зависимости магнитной восприимчивости от температуры пленок, охлажденных в нулевом магнитном поле и в магнитном поле 5 мТл [2].

Модулированность по составу и структуре в Co-Cu и Fe-Cu АОП определяет влияние изотермического отжига на их магнитные характеристики. В частности, изменение магнитных характеристик при отжиге Co-Cu содержащих АОП с ориентацией кристаллитов, близкой к хаотической (Табл.2) может быть объяснено наличием переходного слоя с монотонным изменением состава и магнитных характеристик в области между ядром (преимущественно Co) и оболочкой из меди.

Таблица 2

Магнитные характеристики структур Co-Cu в зависимости от отношения длительностей импульсов ($I_{пр}/I_{обр}=10/10$ мА/см², 10 г/л CuSO₄) и отжига

$t_{пр}/t_{обр}, с$	Исх.				После отжига			
	$H_{с//}, кА/м$	$M_r/M_{s//}$	$H_{с\perp}, кА/м$	$M_r/M_{s\perp}$	$H_{с//}, кА/м$	$M_r/M_{s//}$	$H_{с\perp}, кА/м$	$M_r/M_{s\perp}$
0,01/0,01	26	0,15	65	0,72	22	0,18	66	0,70
0,02/0,01	42	0,18	102	0,76	40	0,14	115	0,77
0,05/0,01	43	0,14	110	0,73	44	0,15	115	0,75

Характер экспериментальной зависимости H_c от угла перемагничивания исследованных структур также определяется параметрами импульсного осаждения. Так, структуры Fe-Cu, полученные при $I_{пр}/I_{обр}=20/10$ мА/см², характеризуются перемагничиванием закручиванием вектора намагниченности с меньшим приведенным радиусом, т.е. большей долей процессов вращения при перемагничивании, чем структуры, полученные при $I_{пр}/I_{обр}=10/10$ мА/см²; использование отжига во всех случаях приводит к росту доли процессов вращения при перемагничивании [7,9].

Существующие теории микромагнетизма предполагают, что перемагничивание удлиненных частиц не является ни однородным, ни классически неоднородным (закручивание, модель цепочки частиц и т.д.) [10,11]. Предполагается, что перемагничивание начинается на концах игольчатой частицы (зарождение), затем процесс перемагничивания распространяется к центру вдоль длинной оси частицы [12]. Т.е. разумно связать объем частицы, включенный в процесс зарождения перемагничивания с активационным объемом, определяемым по временной зависимости намагниченности [2]. Как показывают измерения, величина активационного объема металл-оксидных гетероструктур действительно оказывается существенно меньше объема игольчатых частиц и практически не зависит от длины частиц, составляя $1.1 - 1.2 \cdot 10^{-18}$ см³ для Fe содержащих АОП.

Работа выполнена при частичной поддержке ФФИ РБ (Ф05-223, Т99-107).

- [1] A.Moser et al. J.Phys.D.:Appl.Phys. 35, R157 (2002).
- [2] В.Г.Шадров, А.В.Болтушкин. Металловедение 7, 37 (2004).
- [3] G.A.Prinz. Physics Today. 48, 3, 58 (1995).
- [4] В.Г.Шадров и др. Металлы 1, 143 (1995).
- [5] В.Г.Шадров и др. ЖПХ 5, 775 (1998).
- [6] В.Г.Шадров и др. Металлы 2, 120 (1999).
- [7] В.Г.Шадров, А.В.Болтушкин, Р.И.Тагиров. ФХОМ 3, 96 (2001).
- [8] V.G.Shadrow et al. Cryst.Res.Technol. 30, 4, 457 (1995).
- [9] В.Г.Шадров, Р.И.Тагиров, А.В.Болтушкин. ФММ 11,82 (1992)
- [10] Г.С.Кандаурова, Л.Г.Онопrienко. Доменная структура магнетиков. Свердловск. УрГУ 1986
- [11] M.Shima, M.Hwang, C.A.Ross. J.Appl.Phys. 93, 3440 (2003).
- [12] J.E.Knowles. J.Magn.Magn.Mater. 61, 121 (1986).