Функциональные и наноструктурированные материалы

Магнитные свойства двумерной пространственно упорядоченной системы никелевых нанонитей

© С.В. Григорьев, А.П. Чумаков, А.В. Сыромятников, Н.А. Григорьева*, А.И. Окороков, К.С. Напольский**, И.В. Росляков**, А.А. Елисеев**, А.В. Лукашин**, Х. Эккерлебе***

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН, Гатчина, Ленинградская обл., Россия * Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия ** Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия *** GKSS Research Centre, Geesthacht, Germany

E-mail: chumakov@lns.pnpi.spb.ru

Исследованы структурные и магнитные характеристики двумерных пространственно упорядоченных массивов магнитных никелевых нанонитей, внедренных в матрицу анодированного оксида алюминия. При помощи малоугловой дифракции поляризованных нейтронов показано наличие в исследуемых образцах высокоупорядоченной гексагональной структуры пор и магнитных нанонитей с характерным расстоянием между ними $d = 106 \pm 2$ nm. Проанализированы различные вклады в рассеяние, такие как немагнитный (ядерный) вклад, магнитный вклад, зависящий от магнитного поля, и интерференционный вклад, показывающий корреляцию между магнитной и ядерной структурами. Анализ данных показал, что при приложении поля перпендикулярно длинной оси нанонити в полностью намагниченном образце вокруг каждой нити появляются размагничивающие поля, которые образуют регулярную гексагональную решетку.

Работа выполнена в рамках проекта ФЦНТП (грант № 02.513.11.3392).

1. Введение

Технология анодирования алюминия и использования оксидных пленок в качестве защитных и декоративных покрытий имеет долгую историю. Недавно анодированный оксид алюминия вновь привлек внимание исследователей, что было связано с открытием в 1995 г. возможности получения пленок оксида алюминия с самоупорядоченной пористой структурой с помощью двухстадийного анодного окисления [1]. В настоящее время пленки анодного Al₂O₃ нашли применение в качестве матриц для синтеза упорядоченных массивов анизотропных наноструктур различного состава [2–4]. В этом ключе особый интерес представляет синтез и изучение свойств магнитных нанонитей в связи с их практическим применением в качестве активных элементов устройств хранения информации, сенсорных устройств, элементов магнитной логики, а также с возможностью решения фундаментальных задач на их примере.

Структуру сформированных нанонитей обычно изучают с помощью электронной и зондовой микроскопии, а их магнитные свойства исследуются SQUIDмагнитометрией. Однако получаемую микроскопическими методами информацию о структуре можно приписать только локальным, приповерхностным областям образца, а измеряемые магнитные характеристики имеют интегральный характер. Тем не менее использование этих методов оказалось весьма информативным для систем магнитных наноточек или нанонитей, расположенных на поверхности, поскольку в этом случае магнитные характеристики могут быть однозначно приписаны особенностям геометрии эксперимента и форме наночастиц [5,6]. Обычно интерпретация кривых перемагничивания наночастиц с характерными значениями полей (коэрцитивная сила Н_с и после образования зародыша с намагниченностью, направленной противоположно внешнему полю H_N) проводится в рамках молели когерентного врашения намагниченности Стонера-Волфарта [7] и/или модели закручивания намагниченности в наночастице [8,9]. Так, для системы наностержней квадратного сечения, уложенных на поверхность, показано, что модель когерентного вращения намагниченности Стонера-Волфарта хорошо работает при перемагничивании системы в магнитном поле, приложенном перпендикулярно наночастицам. При перемагничивании системы полем, приложенным параллельно стержням, применима модель закручивания намагниченности. При этом отмечается, что взаимодействия между частицами можно пренебречь [6], поэтому не ставится вопрос о возможном когерентном поведении намагниченности в соседних наначастицах.

В случае двумерного массива магнитных нанонитей, полученного, например, электрохимическим осаждением Ni в поры матрицы анодированного оксида алюминия, ситуация с перемагничиванием нанонитей оказывается сложнее для поля, приложенного как параллельно, так и перпендикулярно оси нанонити. В этом случае интерпретация данных, полученных с помощью SQUID, является неоднозначной. Ситуация усугубляется тем, что влиянием соседних нанонитей при перемагничивании нельзя пренебречь, особенно при малых значениях внешнего поля. Дополнительно стоит отметить, что нити при электроосаждении оказываются не моно-, а поликристаллическими [6], что делает модель когерентного вращения намагниченности внутри нанонити неприменимой.

Особенный интерес представляет картина пространственного распределения магнитного поля и намагниченности в образце, находящемся либо в состоянии, близком к насыщению, либо в полностью или частично размагниченном состоянии, при малых значениях внешнего магнитного поля. В случае сильного внешнего поля, приложенного параллельно нанонитям, влиянием размагничивающих полей на магнитный момент нити можно пренебречь. Однако для слабых магнитных полей в области перемагничивания поведение намагниченности внутри нити оказывается неоднозначным [5,6]. Более сложной по сравнению с предыдущим случаем оказывается картина намагничивания внешним полем, перпендикулярным длинной оси нанонитей. В настоящей работе с помощью метода малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов мы покажем нетривиальность процесса намагничивания таких систем перпендикулярным полем, обусловленную сложным распределением намагниченности и размагничивающих полей внутри образца. Хорошо известно, что при исследовании двумерных массивов нанонитей необыкновенно чувствительной как к структуре, так и к магнитным свойствам оказыается методика малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов. Например, в работах [10,11] было продемонстрировано, что малоугловая дифракция на подобных объектах описывается теорией рассеяния, выходящей за пределы борновского приближения, что обусловлено огромной величиной потенциала рассеяния на системе пор или нанонитей. В настоящей работе мы остановимся только на магнитном состоянии системы нанонитей, близком к насыщению, в поле, перпендикулярном оси нанонитей. Целью работы является детальное изучение картины пространственного распределения магнитного поля и намагниченности в сильном поле для упорядоченного в пространстве массива магнитных нанонитей.

2. Аттестация образцов

Пленка анодированного оксида алюминия с высокоупорядоченной структурой пор была синтезирована методом двухстадийного анодного окисления [11]. Полученная пористая пленка толщиной 64 µm с диаметром пор 40 nm и расстоянием между порами 106 ± 2 nm использовалась в качестве шаблона для синтеза нитевидных наночастиц. На рис. 1, а представлена микрофотография пористой пленки Al₂O₃ после удаления барьерного слоя. Хорошо видна высокая степень упорядочения пор, а также присутствующие в образце дефекты, являющиеся в основном доменными границами между областями с различной ориентацией пор. Формирование Ni-нанонитей осуществляли путем электрокристаллизации металла в каналах пористой матрицы при постоянном потенциале осаждения. Продолжительность электроосаждения Ni составила 48 h, что, согласно данным электронной микроскопии, соответствовало образованию нитевидных наночастиц длиной около 56 µm и диаметром 40 nm. СЭМ-изображение, полученное со скола образца (рис. 1, b), подтверждает равномерное заполнение пористой матрицы металлом. Горизонтальная светлая полоса снизу является термически напыленным слоем золота, который выполняет функцию электрода при электрокристаллизации металла.



Рис. 1. Данные СЭМ для пленки анодированного оксида алюминия с Ni-нанонитями: вид сверху (a), поперечное сечение образца (b).



Рис. 2. Экспериментальные кривые перемагничивания нанонитей никеля длиной 56 µm и диаметром 40 nm в зависимости от направления внешнего магнитного поля.

Экспериментальные кривые намагниченности в зависимости от внешнего магнитного поля, приложенного параллельно и перпендикулярно оси нанонитей, представлены на рис. 2. Анализ кривых магнитного гистерезиса показывает, что при ориентации поля параллельно длинной оси частиц петля магнитного гистерезиса оказывается близкой к прямоугольной. Прямоугольность петли, рассчитанная по соотношению M_r/M_s , где M_r остаточная намагниченность, а M_s — намагниченность насыщения, достигает 89%. Напротив, при перпендикулярной ориентации кривая перемагничивания значительно растягивается (рис. 2). Наличие небольшого наклона петли гистерезиса в первом случае обусловлено дипольным взаимодействием между нитями и наличием дефектов внутри нанонитей. Во втором случае намагниченность насыщения достигается при гораздо бо́льших внешних полях (300-400 mT), что хорошо согласуется с теоретически рассчитанным значением $2\pi M_s = 305 \,\mathrm{mT}$ [6]. Коэрцитивная сила H_c никелевых наночастиц в направлении, параллельном длинной оси нанонитей, составляет 105 mT, в то время как в перпендикулярной ориентации H_c равна лишь ~ 50 mT. Эти наблюдения хорошо согласуются с теоретическими моделями перемагничивания анизотропных наночастиц [6]. Намагниченность насыщения M_s не зависит от ориентации образца в магнитном поле, так как полностью определяется природой магнитного материала и его количеством. Несмотря на кажущуюся ясность картины намагничивания — при сильном поле все магнитные моменты сориентированы по направлению внешнего поля, эксперименты по нейтронной дифракции показывают, что наноструктурированные системы имеют сложную, регулярную систему размагничивающих полей в пространстве между нанонитями. Наличие такой системы полей невозможно обнаружить методами стандартной магнетометрии, но, как показано далее, метод малоугловой нейтронной дифракции является идеальным инструментом для такого рода исследований.

3. Малоугловая дифракция поляризованных нейтронов

Эксперименты по малоугловой дифракции нейтронов проводили на установке SANS-2 исследовательского реактора FRG-1 в г. Гестахт (Германия). Использовался пучок нейтронов с начальной поляризацией $P_0 = 0.93$ и длиной волны $\lambda = 0.5$ nm ($\Delta \lambda / \lambda = 0.1$). Расходимость пучка составляла 1.5 mrad. Пленка площадью 0.5 cm² ориентировалась перпендикулярно нейтронному пучку и равномерно засвечивалась падающим излучением по всей площади. Такая ориентация образца соответствует параллельному расположению пор и магнитных нанонитей относительно оси падающего пучка нейтронов [11]. Выбранная геометрия эксперимента позволяет наблюдать систему дифракционных отражений от двумерной структуры магнитных нанонитей в малоугловом диа-



Рис. 3. Двумерные картины дифракции от мембраны Al_2O_3 с Ni-нанонитями для вектора поляризации, направленного параллельно (*a*) и антипараллельно (*b*) внешнему магнитному полю. *с* — зависимость интенсивности нейтронного рассеяния от переданного импульса при $\lambda = 0.5$ nm. Сплошная линия является результатом подгонки экспериментальной кривой суммой гауссианов (см. текст).

пазоне. Рассеянные нейтроны регистрировались двухкоординатным позиционно-чувствительным детектором с разрешением 256 × 256 ячеек с шагом 2.2 mm. Расстояние образец–детектор было установлено 15 m, что позволило регистрировать пики в диапазоне переданных импульсов от 0.025 до 0.2 nm⁻¹. Внешнее магнитное поле (в диапазоне от 1 до 800 mT) прикладывали в горизонтальной плоскости перпендикулярно длинной оси нанонитей. Для каждого значения поля измеряли интенсивности рассеяния при поляризации падающего пучка, направленной параллельно $I^+(q)$ и антипараллельно $I^-(q)$ магнитному полю.

Дифракционные картины от пористой пленки с внедренными Ni-нанонитями, полученные для двух состояний вектора поляризации, представлены на рис. 3, а и b. На основании этих данных было определено полное (ядерное и магнитное) рассеяние $I(q) = I^+(q) + I^-(q)$. Следует отметить, что основной вклад в рассеяние вносит ядерная компонента. Это связано с тем фактом, что амплитуда ядерного рассеяния Ni на порядок превосходит амплитуду магнитного рассеяния и, следовательно, сечение ядерного рассеяния оказывается много больше сечения магнитного рассеяния в таких системах. Магнитную составляющую сечения рассеяния оценивали как зависящий от магнитного поля, но не зависящий от поляризации вклад $I_H(q) = I(q, H) - I(q, 0)$. Магнитный вклад является разностью сечений рассеяния образца, находящегося в двух существенно различных состояниях: намагниченного в поле Н и размагниченного состояния без магнитной предыстории при H = 0, основной составляющей сечения которого является рассеяние на доменах, т.е. диффузное рассеяние, которое описывается гауссианом при q = 0, при отсутствии какогонибудь вклада в дифракционные рефлексы. Еще раз подчеркнем, что рассеяние на доменах внутри нанонитей оказывается на порядки меньшим как по сравнению с ядерным рассеянием, так и по сравнению с когерентным магнитным рассеянием на системе нанонитей. Поляризационно-зависимая часть рассеяния выделялась как $\Delta I(q) = I^+(q) - I^-(q)$. Она демонстрирует степень корреляции между магнитной и ядерной структурами. Из сравнения рис. 3, а, b видно, что интенсивность рассеяния для **q** || **H** больше при **P** $\uparrow \uparrow$ **H**, чем при **P** $\uparrow \downarrow$ **H**, и наоборот, интенсивность рассеяния для $\mathbf{q} \perp \mathbf{H}$ меньше при $P \uparrow \uparrow H$, чем при $P \uparrow \downarrow H$. Детальный анализ рассеяния приводится далее.

Прежде всего гексагональное упорядочение рефлексов подтверждает наличие 2D-гексагонального упорядочения пор и Ni-нитей, расположенных вдоль волнового вектора падающего излучения. Наблюдаемое размытие дифракционных максимумов в тангенциальном направлении связано с наличием доменов в упаковке пор/нитей, разориентированных друг относительно друга. На рис. 3, *с* представлена зависимость радиально-усредненной интенсивности рассеяния нейтронов I(q) от переданного импульса. Зависимость I(q)



Рис. 4. *а*) Зависимость интенсивности магнитной составляющей нейтронного рассеяния I_H от переданного импульса для различных направлений вектора рассеяния. Сплошные линии являются результатом подгонки экспериментальных кривых суммой гауссианов (см. текст). *b*) Угловая зависимость интенсивности магнитного рассеяния $R(\alpha) = I_H(\alpha)/I_{\Sigma}(\alpha)$ при $|q| = q_{(10)}$.

удовлетворительно воспроизводится суммой гауссианов с центрами при $q_{(10)} = 0.068 \pm 0.004 \,\mathrm{nm^{-1}}$, $q_{(11)} = 0.119 \pm 0.004 \,\mathrm{nm^{-1}}$, $q_{(20)} = 0.138 \pm 0.004 \,\mathrm{nm^{-1}}$ и полушириной $w = 0.0100 \pm 0.0005 \,\mathrm{nm^{-1}}$. Диффузное малоугловое рассеяние также представлено гауссианом с центром при q = 0. Дифракционные максимумы были проиндицированы в гексагональной сингонии с параметром $a = 106 \pm 2 \,\mathrm{nm}$.

Магнитная составляющая интенсивности нейтронного рассеяния $I_H(q)$ для образца в полностью намагниченном состоянии (H = 800 mT) представлена на рис. 4, *а* для различных направлений вектора рассеяния $\alpha = 0$, 30, 60, 90°, где α — азимутальный угол между направлением поля **H** и вектором рассеяния **q** (отсчет угла ведется против часовой стрелки от условно принятого за 0° положения угла α , рис. 3, *a*, *b*). Каждая кривая

представляет собой зависимость интенсивности рассеяния нейтронов $I_H(q)$, усредненной по сектору с раствором 15°. Главной составляющей магнитного сечения при H = 800 mT является система магнитных рефлексов, удовлетворительно описывающихся суммой гауссианов с позициями, соответствующими максимумам сечения ядерного рассеяния. Из рис. 4, *а* видно, что магнитный вклад в рассеяние для $q = q_{(10)}$ максимален при $\mathbf{q} \parallel \mathbf{H}$, т.е. при $\alpha = 0^{\circ}$, а с увеличением α начинает убывать и имеет минимальное значени при $\alpha \sim 90^{\circ}$, что соответствует $\mathbf{q} \perp \mathbf{H}$. Для значений $q \sim q_{(11)}$ рефлекс (11) отчетливо виден при $\alpha = 30$ и 90° и слабо заметен на углах, соответствующих максимумам позиций пиков второго порядка (пик (20)), т.е. $\alpha = 0$ и 60°.

Следует отметить, что интенсивность рассеяния зависит от того, насколько идеально параллельно падающему пучку нейтронов установлена система нанонитей и соответственно насколько выполнено условие Вульфа-Брэгга для конкретного значения азимутального угла α. От этого зависит, насколько равными по интенсивности будут симметрично расположенные пики на получаемой двумерной картине дифракции. Неидеальность установки образца одинаково сказывается как на ядерном, так и на магнитном вкладе в рассеяние, и потому для реальной оценки магнитной части удобно нормировать ее на полную интенсивность рассеяния, чтобы получить интенсивность магнитной составляющей вне зависимости от выполнения условий дифракции. На рис. 4, b показано отношение интенсивности магнитного рассеяния к полному рассеянию $R(\alpha) = I_H(\alpha)/I_{\Sigma}(\alpha)$ при $|q| = q_{(10)}$. Как хорошо видно, значения интенсивности магнитного рассеяния при $\alpha = 0$ и 180° во много раз превышают значения при $\alpha = 90$ и 270°. Таким образом, следует заключить, что магнитное рассеяние больше проявляется при $\mathbf{q} \parallel \mathbf{H}$ и гасится при $\mathbf{q} \perp \mathbf{H}$.

На рис. 5, а представлены q-зависимости интерференционного вклада $\Delta I(q)$ для различных направлений вектора рассеяния для углов $\alpha = 0, 30, 60, 90^{\circ}$ при *H* = 800 mT. Видно, что интерференционный вклад в рассеяние при $q = q_{(10)}$ максимален при **q** || **H**, т.е. при $\alpha = 0^{\circ}$. С увеличением α он убывает и меняет знак при $\alpha \sim 60^{\circ}$, становясь отрицательным при $\mathbf{q} \perp \mathbf{H}$, т.е. при $\alpha = 90^{\circ}$. Интересно, что на интерференционных кривых не наблюдается рефлексов второго порядка при $\alpha = 0$ и 30° (т.е. при **q** || **H**). Они становятся заметными при $\alpha = 60^{\circ}$ (пик (20)) и при 90° (пик (11)). Угловая зависимость интегральной интенсивности интерференционного вклада при $|q| = q_{(10)}$ показана на рис. 5, *b*. Заметим, что интерференционный вклад ΔI максимален при $\alpha = 0$ и 180°, а минимален и имеет отрицательные значения при $\alpha = 90$ и 270°.

Представленные на рис. 4 и 5 зависимости магнитного и интерференционного вкладов в рассеяние противоречат теоретическим ожиданиям, предсказывающим для обоих вкладов зависимость интенсивности рассеяния, пропорциональную $\sin^2 \alpha$. Действительно, магнитное сечение рассеяния нейтронов пропорционально



Рис. 5. *а*) Зависимость интерференционного рассеяния ΔI от переданного импульса *q* для значений $\alpha = 0$, 30, 60, 90°. Сплошные линии являются результатом подгонки экспериментальных кривых суммой гауссианов (см. текст). *b*) Азимутальная зависимость интегральной интенсивности интерференционного рассеяния от $|q| = q_{(10)}$.

 $I_m \sim m_{\perp q}^2 \sim \sin^2 \alpha$, а интерференционное рассеяние — $\Delta I(\alpha) \sim (\mathbf{P}_0 \mathbf{m}_{\perp q}) \sim \sin^2 \alpha$. В случае полностью намагниченного образца (**m** || **H**) магнитное и интерференционное рассеяние не должно наблюдаться при **q** || **H** || **m**. В описанном выше эксперименте, напротив, магнитное и интерференционное рассеяние максимально при **q** || **H** и возникает вопрос: каково же реальное пространственное расположение намагниченности и магнитного поля в намагниченном до насыщения образце (рис. 2).

Вид α-зависимости интенсивности магнитного и интерференционного рассеяния, представленной в настоящей работе, можно получить в теории, если учесть систему, размагничивающих полей, возникающих вокруг нити (рис. 6). Магнитный потенциал системы делится на две подсистемы: подсистему магнитных нанонитей с намагниченностью **М** || **H** внутри их и подсистему



Рис. 6. Схематическое изображение системы размагничивающих полей внутри образца в однородном магнитном поле.

размагничивающих полей В в пространстве между нанонитями, которые не параллельны внешнему магнитному полю Н. Обе подсистемы имеют пространственное упорядочение, заданное матрицей, но с магнитными линиями, которые по-разному ориентированы в пространстве. Для визуализации происходящего в массиве нанонитей обратимся к рис. 6, на котором представлено схематическое изображение системы магнитных нитей и образуемых ими полей рамагничивания (продольная ось нитей расположена перпенликулярно рисунку). Магнитный момент каждой нити направлен по полю для значений, превышающих точку насыщения петли гистерезиса. Силовые линии размагничивающих полей, образующихся вокруг каждой нити, показаны штриховыми линиями. В случае, если диаметр нитей сравним с расстоянием между ними, размагничивающие поля вносят существенный вклад в общее состояние магнитной системы и определяют сложную картину магнитных силовых линий внутри образца. Например, компонента магнитной индукции В, параллельная магнитному полю Н, максимальна и однородна внутри нанонитей и заметно меняется в пространстве между нитями по мере удаления от них. В то же время компонента В, перпендикулярная полю Н, оказывается равной нулю внутри нанонитей, а в пространстве между нитями является пространственнопериодической знакопеременной функцией.

Важно также отметить, что интенсивности рефлексов для ядерного, магнитного и интерференционного вкладов зависят от длины волны нейтрона как λ^{-2} , что указывает на рассеяние за пределами борновского приближения, как и было предсказано в [11]. Неборновский характер рассеяния подразумевает также, что как ядерный, так и магнитный рассеивающие потенциалы обладают высокой степенью когерентности на масштабе $10-20\,\mu$ m в направлении, параллельном оси нанонитей.

4. Заключение

Можно сделать вывод о том, что при приложении поля перпендикулярно оси нанонити в полностью намагниченном образце вокруг каждой нити появляются размагничивающие поля, которые образуют регулярно гексагональную решетку в дополнение к системе полностью намагниченных нанонитей с намагниченностью, коллинеарной внешнему магнитному полю. Картина магнитного и интерференционного рассеяния нейтронов для магнитных нанонитей не может быть описана без учета этой регулярной в пространстве системы размагничивающих полей.

Российские авторы благодарны Научно-исследовательскому центру GKSS (Германия) за гостеприимство.

Список литературы

- [1] H. Masuda, K. Fukuda. Science 268, 1466 (1995).
- [2] S. Shingubara. J. Nanopart. Res. 5, 17 (2003).
- [3] G. Sauer, G. Brehm, S. Schneider, K. Nielsch, R.B. Wehrspohn, J. Choi, H. Hofmeister, U. Gosele. J. Appl. Phys. 91, 3243 (2002).
- [4] Y. Piao, H. Lim, J.Y. Chang, W.-Y. Lee, H. Kim. Electrochim. Acta 50, 2997 (2005).
- [5] C. Wang, A.O. Adeyeye, N. Singh. Nanotechnology 17, 1629 (2006).
- [6] L. Sun, Y. Hao, C.-L. Chien, S.C. Searson. IBM J. Res. Dev. 49, 79 (2005).
- [7] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth. Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A 240, 599 (1948).
- [8] E.H. Frey, S. Shtrikman, D. Treves. Phys. Rev. 106, 446 (1957).
- [9] A. Aharoni. J. Appl. Phys. 82, 1281 (1997).
- [10] С.В. Григорьев, Н.А. Григорьева, А.В. Сыромятников, К.С. Напольский, А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, Ю.Д. Третьяков, Х. Эккерлебе. Письма в ЖЭТФ 85, 549 (2007).
- [11] С.В. Григорьев, Н.А. Григорьева, А.В. Сыромятников, К.С. Напольский, А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, Ю.Д. Третьяков, Х. Эккерлебе. Письма в ЖЭТФ 85, 738 (2007).