

# Магнитные свойства поверхностных слоёв, формируемых на титане методом плазменного электролитического оксидирования

С. В. Гнеденков, С. Л. Синебрюхов, И. А. Ткаченко, Д. В. Машталяр,  
А. Ю. Устинов, А. В. Самохин, Ю. В. Цветков

---

Изучены магнитные свойства покрытий, полученных на титане методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) и модифицированных наночастицами кобальта. Значение коэрцитивной силы для сформированного таким образом магнитоактивного поверхностного слоя равно 514 Э при комнатной температуре и 1024 Э при 2 К, что приблизительно в 50 раз превышает значение этого параметра для "объемного" образца кобальта. Увеличение коэрцитивной силы может быть объяснено наноразмерными эффектами для частиц, внедренных в покрытие. Строение наночастиц, состоящих из ферромагнитного Co, покрытого оксидной антиферромагнитной оболочкой CoO, при нанесении их на ПЭО-слой обуславливает магнитные свойства образца в целом.

**Ключевые слова:** кобальт, магнитные наночастицы, магнитные свойства, плазменное электролитическое оксидирование.

---

The magnetic properties of the coatings formed by plasma electrolytic oxidation on titanium and modified by nanoparticles of the cobalt were studied. The coercivities of the obtained magnetoactive layer were equal to 514 Oe at room temperature and to 1024 Oe at 2 K. The high coercivity is the result of the nanosize effects of particles embedded in the coating. The structure of used nanoparticles, which consist of a Co ferromagnetic core and a CoO antiferromagnetic shell, determines the magnetic properties of the coatings on the whole.

**Key words:** cobalt, nanoparticles, magnetic properties, plasma electrolytic oxidation.

---

## Введение

Создание магнитоактивных поверхностных слоев привлекает большое внимание исследователей по всему миру. Это связано в первую очередь с потребностями бурно развивающейся микроэлектроники и техники, например, для создания магнитных носителей информации высокой плотности, магнитных датчиков, постоянных магнитов и т.д. Более того, в пленочном состоянии возможно появление новых специфических эффектов, не наблюдаемых в массивных образцах. В силу этих причин покрытия, состоящие из магнитных частиц, помещенных в изолирующую матрицу, являются предметом интенсивных исследований. Свойства систем с наночастицами отличаются от свойств объемных материалов благодаря размерным и поверхностным

эффектам, взаимодействию между частицами, процессам перколяции.

Магнитные частицы, помещенные в немагнитную матрицу, являются идеальной системой для понимания свойств наноматериалов. Магнитное поведение такой системы зависит как от свойств самих частиц, так и от взаимодействия частиц друг с другом и с окружающей средой.

В последние десятилетия отмечается усиленный интерес к нанопорошкам и нанокомпозитам, поскольку они демонстрируют особые свойства, отличные от свойств как единичных молекул или атомов, так и от свойств массивных материалов. Одним из главных факторов, оказывающим влияние на физические и химические свойства наночастиц, является возрастание в них доли "поверхностных" атомов [1, 2]. Внедрение в состав гетероструктуры

наночастиц позволяет придать образцу свойства самих частиц.

Поверхностные слои, полученные методом ПЭО на металлах и сплавах, представляют собой различные керамикоподобные покрытия и обладают комплексом практически востребованных свойств [3 – 6]. Такой метод позволяет создавать гетерооксидный поверхностный слой, в состав которого входят компоненты электролита, к тому же полученная развитая пористая поверхность подходит в качестве носителя различных частиц.

В настоящее время одним из самых востребованных магнитных материалов является кобальт и его соединения. Цель данной работы — исследование магнитных свойств покрытий, сформированных на титане методом ПЭО и модифицированных введением наночастиц Co как в состав электролита, используемого для плазменного электролитического окисления, так и при последующей обработке уже сформированного слоя.

### Методика эксперимента

В данной работе использовали частицы кобальта со средним размером около 70 нм, полученные плазмохимическим синтезом в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН к.т.н. А.В. Самохиным под руководством академика Ю.В. Цветкова.

Обрабатываемые образцы представляли собой титановые пластины размером  $2,5 \times 4 \times 0,5$  мм. Внедрение в покрытие кобальта осуществлялось двумя способами: 1) нанесением трибоэлектрическим способом наночастиц на предварительно сформированное в монополярном комбинированном режиме (потенциодинамический режим до 270 В с последующей стабилизацией по напряжению) ПЭО-покрытие (образец №1) и 2) ПЭО (монополярный, гальваностатический режим) титанового образца в электролите, содержащем наночастицы кобальта в концентрации 1,0 г/л и анионное поверхностно-активное вещество (ПАВ) в концентрации 0,1 г/л (образец №2). В этом случае с целью предотвращения агломерации наночастиц перед формированием покрытия полученная суспензия подвергалась диспергации с помощью ультразвукового гомогенизатора Bandelin HD 3200 трехкратной обработкой ультразвуком мощностью 70 Вт в течение 2 минут. В качестве исходного электролита в обоих вариантах использовали водный раствор фосфатного электролита ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $c = 10$  г/л). Нанопорошок кобальта был получен в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН на электро-

дуговой плазмохимической установке [7] при восстановлении гидроксида кобальта в азото-водородной плазме.

Рентгеновский анализ наночастиц был выполнен на автоматическом рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Cu  $K_\alpha$ -излучение) производства фирмы Bruker.

Удельную поверхность нанопорошка оценивали на анализаторе TriStar 3000 (Micromeritics) методом математического описания физической адсорбции (метод БЭТ). Метод основан на уравнении полимолекулярной физической адсорбции, выведенном С. Брунауэром, П. Эмметом и Э. Теллером в 1937 году. Дисперсный состав порошка был изучен методом лазерной дифракции на анализаторе Mastersizer 2000 (Malvern).

Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены на комплексе для исследования поверхности фирмы SPECS, с использованием 150 мм полусферического электростатического анализатора. Возбуждение спектров осуществлялось  $\text{MgK}_\alpha$ -излучением. Калибровку значений энергий связи проводили по линии C1s поверхностных углеводородов (285,0 эВ). Для травления образца использовали ионную пушку с энергией ионов Ar 5000 эВ. Время травления составляло 5 мин, средняя скорость травления  $\sim 10^{-1}$  Å/с.

Исследования магнитных свойств выполнены с помощью SQUID магнетометра MPMS XL, фирмы Quantum Design. При изучении магнетиков использовали две методики измерения намагниченности: 1 — при охлаждении без внешнего магнитного поля (zero field cooling – ZFC); 2 — при охлаждении во внешнем магнитном поле (field cooling – FC). Намагниченность измеряли в интервале температур 2 – 300 К и диапазоне магнитных полей  $H$  до 70 кЭ.

### Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ наночастиц кобальта показывает присутствие в материале кроме чистого металла еще и оксида кобальта (II) (рис. 1). Вероятно, в силу особенностей процесса получения на поверхности наночастицы формируется оксидная оболочка CoO. Окисление частиц происходит как в процессе получения, поскольку в составе технологической газовой среды присутствуют кислородсодержащие компоненты, так и при последующих манипуляциях с порошком на воздухе. Согласно данным работы [3], содержание кислорода в полученном порошке равно 1,5 – 2,0 масс. %. Представленные результаты хорошо согласуются также с данными работы [8].

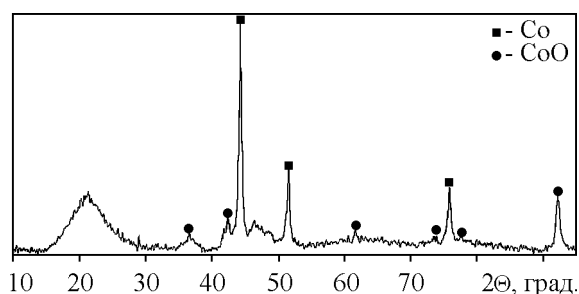


Рис. 1. Дифрактограмма исходного нанопорошка Co.

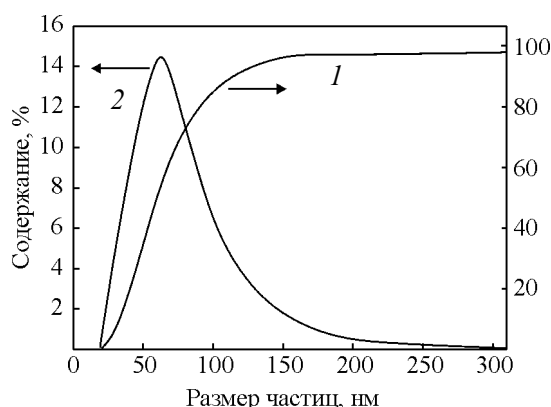


Рис. 2. Интегральное (1) и дифференциальное (2) распределение частиц кобальта по размерам.

В ходе эксперимента было установлено, что используемый порошок кобальта является полидисперсным. Дисперсный состав порошка, изученный методом лазерной дифракции, характеризуется следующим распределением размера частиц  $D(10\%)$  до 33 нм,  $D(50\%)$  до 60 нм и  $D(90\%)$  до 106 нм. Распределение частиц по размерам близко к логарифмически нормальному (рис. 2).

Удельная поверхность порошка, оцененная методом БЭТ, имеет значение  $9 \text{ м}^2/\text{г}$ , что соответствует среднему размеру частиц 70 нм. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) форма частиц — сферическая (рис. 3). Кроме того, хорошо заметно различие наночастиц по размеру.

Из полевых зависимостей намагниченности образца № 1, представленных на рис. 4, следует, что исследуемое покрытие не достигает магнитного насыщения даже в полях 70 кЭ. Значение коэрцитивной силы для образца № 1 при комнатной температуре (рис. 4а) равно 514 Э и примерно в 50 раз превышает значение этого параметра для “объемного” образца кобальта [9]. Увеличение коэрцитивной силы по сравнению со значениями для объемного кобальта может быть объяснено наноразмерными эффектами для частиц, внедренных в покрытие.

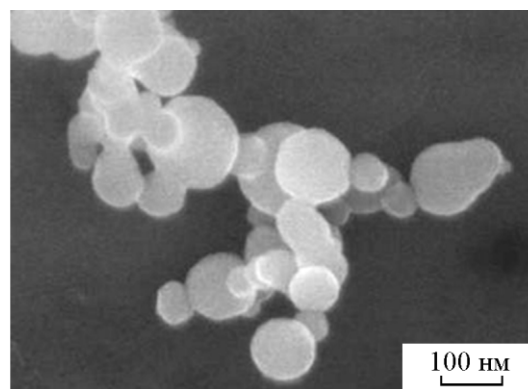


Рис. 3. Форма частиц нанопорошка кобальта, согласно данным СЭМ.

Полученные значения коэрцитивной силы хорошо согласуются с литературными данными [10] для наноразмерной  $\beta$ -фазы кобальта.

Понижение температуры приводит к увеличению коэрцитивной силы приблизительно в два раза (рис. 4б). Петля гистерезиса FZC, записанная при температуре 2 К, для данного образца симметрична относительно начала координат, в то время как петля FC сдвинута в направлении, противоположном магнитному полю. Полевое смещение для FC достигает значений около 200 Э, а коэрцитивная сила при этом равна около 1024 Э. Такое же значение имеет коэрцитивная сила для петли гистерезиса ZFC. Максимальная намагниченность для обоих экспериментов одинакова.

Большое значение коэрцитивной силы и недостижение магнитного насыщения в больших магнитных полях может быть обусловлено наноразмерными эффектами [11, 12]. Ассиметричная относительно начала координат петля гистерезиса (рис. 4в), полученная при FC-измерениях, свидетельствует о наличии оксидной (антиферромагнитной) оболочки у металлических (ферромагнитных) частиц кобальта. Магнитные свойства образца № 1 в данном случае обусловлены присутствием наночастиц кобальта, для которых характерно наличие обменной анизотропии [13, 14]. Полевое смещение возникает из-за наличия в наночастице границы раздела ферромагнитного ядра кобальта, окруженного оболочкой антиферромагнитного CoO. Наличие оксида кобальта, а также то, что исследуемое покрытие в основном состоит из  $\beta$ -фазы наноразмерного кобальта, подтверждается данными РФА (рис. 1).

Согласно литературным данным, полученное покрытие может проявлять суперпарамагнитные свойства [1]. Стандартной методикой изучения данных видов магнетиков является исследование темпера-

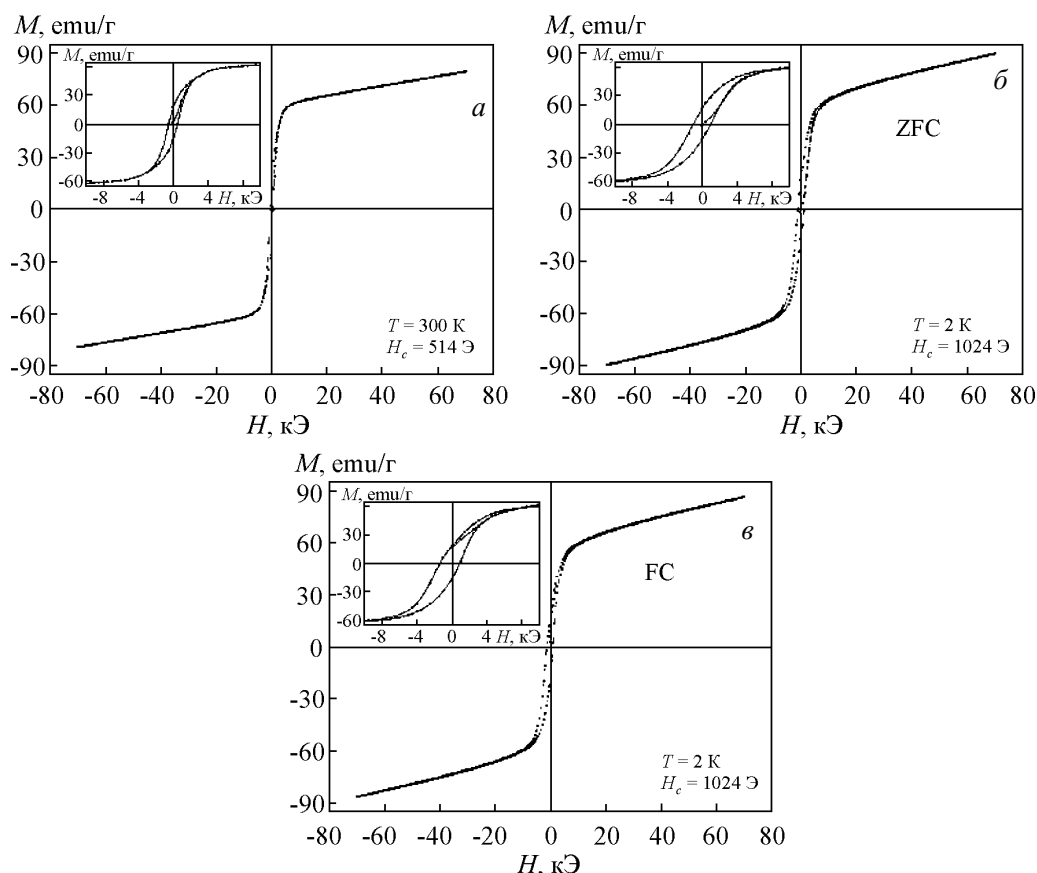


Рис. 4. Полевые зависимости намагниченности образца № 1 при температуре  $T = 300$  К (а) и  $T = 2$  К (б, в). На вставке показана область малых полей.

турных зависимостей намагниченности. Как правило, намагниченность измеряется при нагреве, начиная с предельно низких температур. Причем температурная зависимость  $M = f(T)$  снимается дважды: первый раз после охлаждения образца в нулевом магнитном поле (ZFC), а во второй раз образец охлаждается в магнитном поле (FC).

Полученные нами ZFC- и FC-кривые представлены на рис. 5. Эти данные свидетельствуют о том, что вид кривых отличается от характерного вида [1], поскольку не наблюдается их пересечения. Такое сочетание экспериментальных данных может объяснено двумя причинами: во-первых, не была достигнута температура блокировки, при которой кривые пересекаются, и образец переходит в суперпарамагнитное состояние; во-вторых, в полученном покрытии существуют сильные обменные взаимодействия между отдельными частицами, а также сами частицы отличаются друг от друга по размерам. Значительное различие частиц по размеру подтверждено методами лазерной дифракции и сканирующей электронной микроскопии (рис. 2, 3).

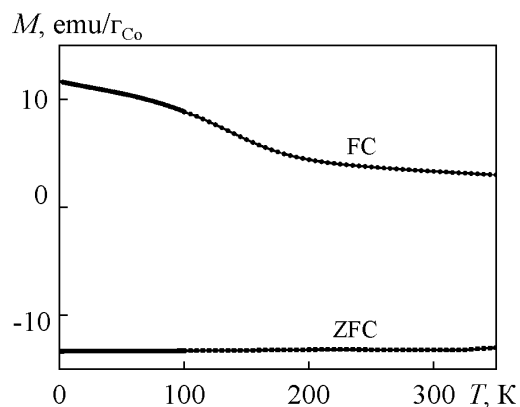


Рис. 5. Температурная зависимость намагниченности образца № 1.

Зависимости намагниченности от поля для образца № 2 представлены на рис. 6. Коэрцитивная сила при температуре 350 К равна 38 Oe, это значение в 4 раза превышает значение для “объемного” образца кобальта [8]. Как и в образце № 1 магнитного насыщения не наступает и при больших значениях поля. Уменьшение температуры до 2 К приводит к

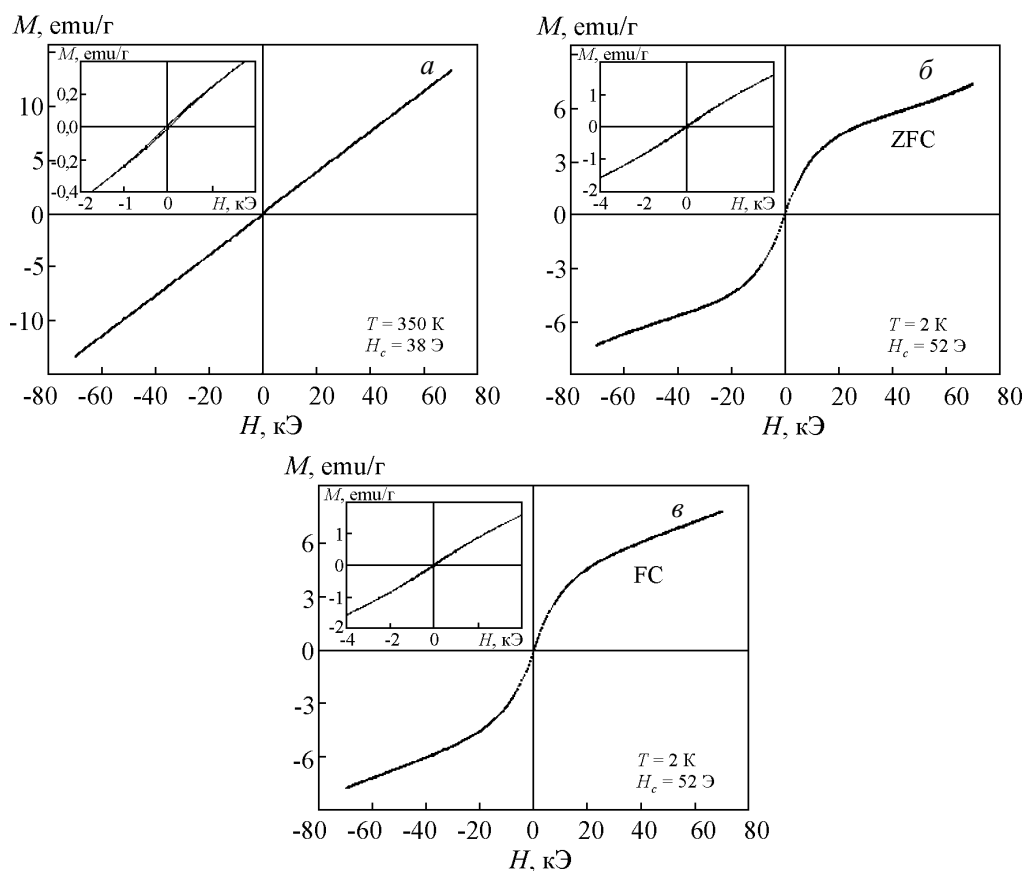


Рис. 6. Полевые зависимости намагниченности образца № 2 при температуре  $T = 350$  К (а) и  $T = 2$  К (б, в). На вставке показана область малых полей.

небольшому увеличению  $H_c$ . Петля гистерезиса, полученная с помощью FC-измерений, симметрична относительно начала координат, это свидетельствует о том, что отсутствует анизотропия, связанная с наличием ферромагнитного ядра кобальта, окруженного антиферромагнитной оболочкой оксида кобальта (II), как в образце № 1.

Температурные зависимости намагниченности, полученные при нагреве образца № 2 в магнитном поле (FC) и без поля (ZFC), показаны на рис. 7. Полученные зависимости имеют типичный для суперпарамагнетиков вид, и по характеру кривых мы можем ожидать их пресечения при температурах выше 350 К. Наблюдаемый пик в области 50 К, скорее всего, вызван присутствием кислорода в системе [15]. Резкое увеличение значения намагниченности в области низких температур объясняется присутствием парамагнитных примесей в покрытии или влиянием подложки.

Разница в магнитных свойствах исследуемых образцов показывает, что в процессе формирования покрытия на образце № 2 произошли изменения химического состояния кобальта при внедрении его

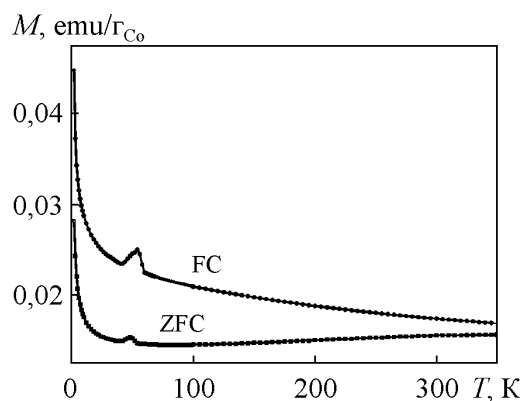


Рис. 7. Температурная зависимость намагниченности образца № 2.

в состав покрытия. Вероятно, в результате воздействия высоких температур и давления, реализуемых в каналах плазменных микропробоев, происходит окисление внедряемых в покрытие наночастиц кобальта.

С целью изучения химического состава покрытия образец № 2 был исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Из анализа

Содержание химических элементов в составе ПЭО-покрытия № 2 по данным РФЭС

Способ подготовки поверхности	Энергия, эВ / содержание элемента, ат. %					
	Co 2p <sub>3</sub>	O 1s	Ti 2p <sub>3</sub>	C 1s	P 2p	
Без травления ионами аргона	781,3/1,4	531,8/21,8	458,7/1,5	288,7/10,4	285,9/59,0	137,4/1,8
После травления	781,3/1,0	778,2/3,0	530,7/27,2	458,8/6,2	285,0/57,0	137,4/4,6
Химический состав оксидных компонент	Co(OH) <sub>2</sub> , Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoO	Co Оксиды	TiO <sub>2</sub>	-COR	-CC-, -CH	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>

данных РФЭС (таблица) установлено, что помимо основных элементов (O, Ti, P) в верхних слоях покрытия присутствует Co в количестве до 4,0 ат. %. Эти данные также подтверждаются результатами энергодисперсионного анализа, согласно которым кобальта на поверхности образца № 2 около 3,3 ат. %. Отличие в значениях концентраций Co, полученных различными методами, может быть объяснено толщиной анализируемого слоя. Так как профиль распределения элементов по толщине ПЭО-покрытий, как правило, весьма сложен [4], то это может вызвать расхождение в экспериментальных данных, полученных различными методами, у которых глубина проникновения зондового сигнала в конкретных исследуемых материалах отличается. Значения энергии связи позволяют предположить, что кобальт в поверхностном слое находится в виде Co<sup>2+,3+</sup> (Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co(OH)<sub>2</sub>), а в приповерхностном слое в металлическом состоянии (Co<sup>0</sup>) и в виде Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, который является смесью оксидов кобальта (Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO). Судя по значениям энергии связи Co 2p и спутной структуре рентгеновского фотоэлектронного спектра (рис. 8), можно предположить наличие гидроксида кобальта в составе покрытия. Однако учитывая чрезвычайно низкие значения pH

среды в приэлектродном пространстве в процессе получения ПЭО-слоя, о наличии Co(OH)<sub>2</sub> можно говорить только гипотетически. Гидроксид кобальта является весьма стабильным химическим соединением, однако, с ярко выраженными щелочными свойствами. Учитывая сильное подкисление прианодного пространства при ПЭО, вероятность его присутствия в сформированном оксидном слое небольшая.

Большое количество углерода в поверхностных слоях образца № 2 (таблица) обусловлено наличием органического ПАВ в растворе электролита. В процессе протекания плазменных разрядов на границе электрод/электролит при формировании покрытия происходит разложение ПАВ, продукты которого и обеспечивают высокую концентрацию углерода в пленке.

## Выводы

Использование наноразмерных частиц кобальта позволяет формировать на поверхности титановых образцов покрытия, магнитные свойства которых определяются состоянием кобальта и его оксидов, образующихся либо в процессе получения самих наночастиц, либо непосредственно в процессе формирования покрытия. Поверхностные слои, получаемые методом плазменного электролитического оксидирования, служат хорошей основой для равномерного распределения частиц кобальта в парамагнитной основе. Это позволяет получить значение коэрцитивной силы 514 Э при комнатной температуре и 1024 Э при 2 К. Строение используемых при формировании покрытия наночастиц, состоящих из ферромагнитного Co, покрытого оксидной антиферромагнитной оболочкой CoO, при нанесении их на ПЭО-слой обуславливает магнитные свойства образца в целом.

Образцы с покрытием, сформированным методом плазменного электролитического оксидирования в электролите, содержащем наночастицы кобальта, показывают более низкие значения намагниченности и коэрцитивной силы. Причиной этого, кроме

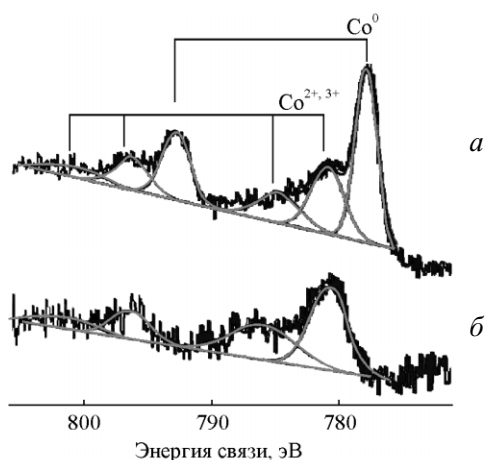


Рис. 8. Общий вид РФЭС-спектра кобальта в покрытии для образца № 2: а – поверхность; б – после травления.

снижения количества внедряемого кобальта, является также его окисление металла до  $\text{Co}_2\text{O}_3$ .

### Литература

1. Губин С.П., Кокшаров Ю.А. Получение, строение и свойства магнитных материалов на основе кобальт-содержащих наночастиц. Неорганические материалы, 2002, т. 38, № 11, с. 1287 – 1304.
2. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строения и свойства. Успехи химии, 2005, т. 74, № 6, с. 539 – 574.
3. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Завидная А.Г. Плазменное электролитическое окислирование металлов и сплавов в таргратсодержащих растворах. Владивосток: Дальнаука, 2008., 144с.
4. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebrukhov S.L., Egorkin V.S., Nistratova M.V., Yerokhin A., Matthews A. PEO coatings obtained on an Mg–Mn type alloy under unipolar and bipolar modes in silicate-containing electrolytes. Surf. Coat. Technol., 2010, v. 204, p. 2316 – 2322.
5. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L. Composite polymer containing coatings on the surface of metals and alloy. Compos. Interfaces, 2009, v. 16, p. 387 – 405.
6. Sinebryukhov S.L., Gnedenkov A.S., Khrisanfova O.A., Gnedenkov S.V. The Influence of Plasma Electrolytic Oxidation on the Mechanical Characteristics of the NiTi Alloys. Surf. Eng., 2009, v. 25, no. 8, p. 565 – 569.
7. Алексеев Н.В., Самохин А.В., Цветков Ю.В. Плазменная установка для получения нанодисперсных порошков. Патент на изобретение №2311225, приор. 05.04.2006., опубл. 27.11.2007. Бюл. изобретений №33.
8. Wen G.H., Zheng R.K., Fung K.K., Zhang X.X. Microstructural and magnetic properties of passivated Co nanoparticle films. J. Magn. Magn. Mater., 2004, v. 270, p. 407 – 412.
9. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. М.: Мир, 1983, 419 с.
10. Sato H., Kitakami O., Sakurai T. and Shimada Y. Structure and magnetism of hcp-Co fine particles. J. Appl. Phys., 1997, v. 81, p. 1858 – 1862.
11. Herzer G. Nanocrystalline soft magnetic alloys. Handbook of magnetic materials. V. 10. Edited by K. H. J. Bushow. Amsterdam: Elsevier Science, 1997, p. 415 – 462.
12. O’Handley R.C. Modern Magnetic Materials: Principles and Applications. A Wiley-Interscience Publication, 2000, p. 307.
13. Meiklejohn W.H., Bean C.P. New magnetic anisotropy. Phys. Rev., 1956, v. 102, p. 1413 – 1414.
14. Stamps R.L. Mechanisms for exchange bias. J. Phys. D: Appl. Phys., 2000, v. 33, p. R247– R268.
15. Legendziewicz J., Tsaryuk V. I., Zolin V. F., Lebedeva E., Borzechowska M., Karbowiak M. Optical spectroscopy and magnetic studies of dimeric europium capronate with 1,10-phenanthroline. N. J. Chem., 2001, v. 25, no. 28, p. 1037 – 1042.

**Гнеденков Сергей Васильевич** — Институт химии ДВО РАН (г. Владивосток), профессор, доктор химических наук. Специалист в области физической химии и композиционных покрытий. E-mail: [svg21@hotmail.com](mailto:svg21@hotmail.com).

**Синебрюхов Сергей Леонидович** — Институт химии ДВО РАН (г. Владивосток), кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области электрохимии и импедансной спектроскопии. E-mail: [sls@ich.dvo.ru](mailto:sls@ich.dvo.ru)

**Ткаченко Иван Анатольевич** — Институт химии ДВО РАН (г. Владивосток), кандидат химических наук, научный сотрудник. Специалист в области физико-химических методов исследования. E-mail: [tkachenko@ich.dvo.ru](mailto:tkachenko@ich.dvo.ru).

**Маишталяр Дмитрий Валерьевич** — Институт химии ДВО РАН (г. Владивосток), кандидат технических наук, научный сотрудник. Специалист в области физической химии и физико-химических методов исследования поверхности. E-mail: [madiva@inbox.ru](mailto:madiva@inbox.ru).

**Устинов Александр Юрьевич** — Институт химии ДВО РАН (г. Владивосток), профессор, доктор физико-математических наук. Специалист в области молекулярной и лазерной физики и нелинейной оптики. E-mail: [ustinov@ich.dvo.ru](mailto:ustinov@ich.dvo.ru).

**Самохин Андрей Владимирович** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), старший научный сотрудник, кандидат технических наук. Специалист в области плазмохимического синтеза порошковых наносистем элементов и соединений. E-mail: [samokhin@imet.ac.ru](mailto:samokhin@imet.ac.ru).

**Цветков Юрий Владимирович** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), академик РАН, доктор технических наук, профессор. Специалист в области термодинамики, кинетики и механизма процессов диссоциации, испарения и восстановления в металлургических системах при высоких температурах. E-mail: [tvetkov@imet.ac.ru](mailto:tvetkov@imet.ac.ru).