

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Дальневосточный федеральный университет»

На правах рукописи

Собиров Мухаммад Илхомиддинович

**Влияние конкуренции анизотропии формы и магнитокристаллической
анизотропии на магнетизм одномерных ферромагнитных наноструктур на
основе переходных 3d металлов**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
доцент Самардак Александр Сергеевич

Владивосток – 2026

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	19
1.1. Классификация наноструктур	19
1.2. Методы синтеза одномерных наноструктур	20
1.2.3 Методы синтеза 1D наноструктур с нетривиальной геометрией и составом	30
1.2.4 Синтез одномерных наноструктур на основе пористых матриц	32
1.3. Магнитные свойства одномерных ферромагнитных наноструктур	34
1.3.1. Анизотропия формы и магнитокристаллическая анизотропия	35
1.3.2. Магнитоэлектронные взаимодействия в массивах одномерных ферромагнитных наноструктур	39
1.3.3. Доменная структура одномерных ферромагнитных наноструктур	42
1.4. Применение одномерных наноструктур	45
1.5. Выводы к главе	50
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	52
2.1. Синтез пористых матриц оксида алюминия.....	52
2.2. Электроосаждение одномерных наноструктур.....	54
2.3. Растровая электронная микроскопия и элементный анализ.....	56
2.4. Атомно-силовая и магнитно-силовая микроскопии.....	59
2.5. Вибрационный магнитометр и метод FORC-диаграмм	60
2.6. Рентгеноструктурный анализ.....	64
2.7. Микромагнитное моделирование	66
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ НАНОПРОВОЛОК Fe, Co, Ni, CoW.....	69
3.1. Синтез пористых матриц Al_2O_3 и электроосаждение Fe, Co, Ni нанопроволок	71
3.2. Рентгеноструктурный анализ Fe, Co, Ni нанопроволок.....	74
3.3. Магнитные свойства и FORC-исследование Fe, Co, Ni нанопроволок	77
3.4. Оценка эффективного поля магнитной анизотропии.....	82
3.5. Микромагнитное моделирование доменной структуры и полей рассеяния нанопроволок Fe, Co, Ni	85
3.6. Влияние доли W на магнитокристаллическую анизотропию и магнитные свойства CoW нанопроволок	89
3.7. Выводы к главе	95

ГЛАВА 4. СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА Ni НАНОПРОВОЛОК С НЕТРИВИАЛЬНОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ ТИПА «МЕДУЗА»	97
4.1. Синтез двухслойных пористых матриц оксида алюминия.....	97
4.2. Электрохимическое осаждение Ni нанопроволок типа «медуза».....	104
4.3. Магнитные свойства Ni нанопроволок типа «медуза»	109
4.4. Исследование Ni нанопроволок типа «медуза» методом FORC-диаграмм...	111
4.5. Микромагнитный анализ доменной структуры Ni нанопроволок типа «медуза»	114
4.6. Выводы к главе	123
ГЛАВА 5. КОМБИНАЦИЯ НЕТРИВИАЛЬНОЙ АНИЗОТРОПИИ ФОРМЫ И МАГНИТОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ В ДВУХСЕГМЕНТНЫХ Co/Ni НАНОПРОВОЛОКАХ ТИПА «МЕДУЗА»	125
5.1. Синтез двухсегментных Co/Ni нанопроволок типа «медуза»	126
5.2. Элементный и рентгеноструктурный анализ двухсегментных Co/Ni нанопроволок типа «медуза»	129
5.3. Магнитные свойства двухсегментных нанопроволок Co/Ni типа «медуза» .	130
5.4. Микромагнитное моделирование Co/Ni нанопроволок типа «медуза»	137
5.5. Выводы к главе	140
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	143
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	146
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	149
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	152

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Создание функциональных материалов с уникальными свойствами – одно из ключевых условий постоянного развития различных сфер науки и технологии, обеспечивающих прогресс современного общества. Поиск материалов с новыми свойствами наряду с развитием технологий привел исследователей от классических объемных материалов к передовым сначала микро-, затем наноразмерным системам [1–3]. Открывшиеся возможности управления материей на атомарном уровне позволили создавать материалы с уникальными свойствами. Эти свойства обусловлены как различными эффектами квантовой размерности и наличием высокой удельной площади поверхности, так и возможностью точного управления атомной структурой вещества [4], а наука, занимающаяся созданием таких объектов, изучением и управлением их свойствами получила название нанотехнологии.

Методы нанотехнологии позволяют работать с широким спектром различных наноструктур или наноматериалов – объектов, у которых хотя бы одно из измерений находится в нанометровом диапазоне. Наноструктуры принято делить на 5 типов [5]:

1. Нульмерные (0D) – объекты, у которых все три пространственных измерения (длина, ширина, высота) находятся в нанометровом диапазоне. Электроны в них ограничены в движении по всем трем направлениям. К ним относятся наночастицы, квантовые точки, фуллерены, атомные кластеры;

2. Одномерные (1D) – структуры (такие, как нанопроволоки, нановолокна, нанотрубки, нанопружинки, нанополоски, нанонити), у которых только два измерения находятся в нанодиапазоне, а третье (длина) значительно превышает наномасштаб. Электроны ограничены в двух направлениях и могут свободно двигаться вдоль одного;

3. Двумерные (2D) – материалы (такие, как нанодиски, нанокольца, тонкие однослойные пленки), у которых только одно измерение (толщина)

находится в нанодиапазоне, а два других (длина и ширина) макроскопичны. Электроны ограничены в одном направлении.

4. Трёхмерные (3D) – объёмные материалы, все три измерения которых превышают наномасштаб, но они состоят из наноразмерных структурных элементов (блоков, зерен, пор или слоев). Квантовое ограничение здесь отсутствует, но свойства материала определяются его наноструктурой. Примерами являются нанокристаллические материалы, пористые слои, многослойные пленки;

5. Сложные ансамбли - более высокий уровень организации материи. Представляют собой структуры, образованные путем самоорганизации, агрегации или упорядоченного соединения низкоразмерных наноматериалов (0D, 1D, 2D) в единые системы - массивы, агломераты, цепочки, сетевые и иерархические структуры. Их свойства определяются как характеристиками отдельных элементов, так и коллективными эффектами взаимодействия между ними.

Каждый из вышеперечисленных типов наноматериалов отличается своими уникальными свойствами и наблюдаемыми в них физическими эффектами. В последнее время пристальное внимание научных групп всего мира было приковано к 2D наноструктурам в связи с открытием новых явлений, уже нашедших широкое применение в промышленности, а также относительной простоты их получения и исследования, что в свою очередь привело к стремительному прогрессу в области микроэлектроники [6,7]. Тем не менее, в настоящее время наблюдается достижение технологического предела при использовании 2D наноструктур, в частности при КМОП-процессе. Поэтому учёные всё чаще обращают своё внимание на наноматериалы других типов для удовлетворения растущих потребностей человечества.

Наномагнетизм – область нанотехнологий, посвящённая синтезу и исследованию наноструктур, обладающих магнитными свойствами. Одним из самых примечательных примеров достижений в этой области можно назвать создание и развитие запоминающих устройств на основе тонких магнитных плёнок для электроники, которые сопровождали человечество на протяжении более полувека, ввиду доступности технологий их получения, большой плотности записи

информации на единицу площади, относительного быстродействия и возможности практически бесконечной перезаписи битов данных в устройстве без деградации запоминающих ячеек. В настоящее время эта технология во многих аспектах достигла своего физического предела [8,9], что не позволяет ей в полной мере конкурировать с другими подходами к записи информации, такими как флэш-память, в том числе с точки зрения такой критически важной характеристики как скорость чтения и записи [10–12]. Тем не менее, флэш-память не является ультимативным решением, так как имеет ряд концептуальных недостатков, не имеющих решения с физической точки зрения, а именно: ограниченная износостойкость, вызванная деградацией структуры ячеек, и фундаментальные барьеры, не позволяющие увеличить скорость и плотность записи [13].

Опираясь на вышесказанное, для дальнейшего развития электронных запоминающих устройств необходим поиск новых механизмов хранения информации на магнитных носителях, которые смогут обеспечить высокую скорость записи и чтения, маленький размер кластера (бита информации), долговечность и дешевизну процесса создания запоминающего устройства. Одним из перспективных направлений для поиска таких механизмов является переход от традиционных планарных наноструктур к трёхмерным, что потенциально позволит обнаружить нетривиальные магнитные эффекты и более эффективно использовать пространство и материалы. 3D наномagnetизм [14] – относительно недавно образовавшаяся область магнетизма, получающая с каждым годом всё более широкое научное признание и направленная на поиск ранее неисследованных магнитных эффектов, которые в том числе могут лечь в основу нового принципа записи информации, а также добиться более рациональной компоновки элементов микроэлектроники путём полноценного использования трёхмерного пространства. Объектами исследований в данной области являются одно- и двумерные наноструктуры и их массивы, обладающие гораздо более сложной пространственной морфологией по сравнению с традиционными планарными структурами.

Степень разработанности темы исследования

Одними из наиболее популярных в настоящее время объектов, рассматривающихся в рамках 3D наномagnetизма, являются массивы одномерных ферромагнитных наноструктур с диаметром от единиц до нескольких сотен нанометров и длиной от единиц до сотен микрон, во всём своём многообразии форм. Благодаря современным технологиям их синтеза, возможно получение наноструктур со сложной формой и наведённой ею сильной магнитной анизотропией, определяющей их магнитное поведение. Популярным методом создания таких наноструктур является электрохимическое осаждение в пористые матрицы, в роли которых зачастую выступают шаблоны из анодного оксида алюминия [15–17]. Различные модификации процессов получения шаблонов и электрохимическое осаждение позволяют создавать наноструктуры с широким спектром форм, среди которых можно отметить цилиндрические нанопроволоки [18,19], нанотрубки [20], нанопружины [21], нанопроволоки с переменным диаметром [22], и сложные трёхмерные сети из переплетённых нанопроволок [23].

Так как в таких наноструктурах форма играет ключевую роль, а магнитостатическое взаимодействие близко расположенных в массиве наноструктур имеет высокую интенсивность, то каждая уникальная геометрия обладает неповторимым магнитным поведением и микромагнитной конфигурацией. Так в цилиндрических нанопроволоках в зависимости от их диаметра под действием анизотропии формы могут наблюдаться однодоменные и вихревые конфигурации [24], а в структурах с более сложной пространственной кривизной - более экзотические состояния, например, магнитный «штопор» в нанопроволоках с непостоянным диаметром [25] или сложная многодоменная магнитостатически связанная микромагнитная структура в нанопружинах [21].

Несмотря на определяющую роль анизотропии формы, она является не единственной анизотропией, которая может существенно влиять на магнитное поведение одномерных наноструктур. Более того, в некоторых случаях направление анизотропии, наведённой формой, может быть неоптимальным для какого-то конкретного применения, в связи с чем требуется изменение

пространственного направления эффективной анизотропии в одномерных наноструктурах при сохранении их формы. Одноосная магнитокристаллическая анизотропия ГПУ-Со может быть достаточно сильной, чтобы существенно влиять на магнитные свойства одномерных наноструктур и их массивов, а в отдельных случаях даже изменять ориентацию эффективной анизотропии, разворачивая ось лёгкого намагничивания с параллельного длинной оси направления на перпендикулярное [26,27].

Как показали работы, посвящённые поликристаллическим Со нанопроволокам, ориентацию магнитокристаллической анизотропии можно контролировать различными путями, в том числе потенциалом электрохимического осаждения, кислотностью раствора и материалом подложки, на которой происходит восстановление Со [27,28]. Как результат, возможность управления ориентацией магнитокристаллической анизотропии в пространстве и её комбинация с анизотропией формы открывает дополнительный механизм управления магнитным поведением одномерных наноструктур, что позволяет тонко настраивать их свойства, в частности, микромагнитную конфигурацию, для выбранного прикладного применения.

Одним из наиболее перспективных концепций запоминающего устройства на основе одномерных ферромагнитных наноструктур на сегодняшний день является прототип трёхмерной магнитной запоминающей ячейки, предложенный группой Т. Оно [29], основанной на цилиндрических нанопроволоках с чередующимися сегментами с сильной и слабой анизотропией. Предполагается, что сегменты с сильной анизотропией будут выступать в роли запоминающих элементов, сохраняя направление намагниченности параллельно или антипараллельно длинной оси нанопроволок, что соответственно будет определять логические состояния «0» и «1», в то время как в сегментах со слабой анизотропией будут содержаться доменные стенки, разделяющие эти биты. Считывание и запись информации планируется проводить путём пропускания через структуру спин-поляризованного тока, который может как двигать доменные стенки записывая информацию, так и быть чувствительным к микромагнитной конфигурации системы для считывания

данных. Одной из проблем этой концепции является тот факт, что при уменьшении длины сегмента для увеличения плотности записи, его анизотропия формы будет изменяться с анизотропии вытянутого цилиндра на анизотропию плоского диска. В конечном итоге это приведет к потере возможности записи информации на таких сегментах, так как ориентация намагниченности в параллельном или антипараллельном направлении не может быть обеспечена. Решением этой проблемы может быть использование сегментов из Co с сильной магнитокристаллической анизотропией, ориентацией в пространстве которой можно управлять различными способами и которая может сохранить требуемое направление лёгкой оси намагничивания вдоль длинной стороны нанопроволоки.

В связи с этим изучение влияния комбинации геометрической и магнитокристаллической анизотропий в магнитных наноструктурах является актуальным и научнозначимым направлением исследований, поскольку оно потенциально предоставляет возможности открытия новых механизмов управления магнитными свойствами и микромагнитной конфигурацией наноструктур, а также является источником получения фундаментальных знаний о влиянии нетривиальной анизотропии формы и её комбинации с магнитокристаллической анизотропией на магнитное поведение одномерных ферромагнитных наноструктур на основе переходных $3d$ металлов. В общем понимании именно этому в настоящее время посвящены исследования в области 3D наномagnetизма, а исследование низкоразмерных наноструктур, в частности одномерных, и их массивов является одной из важнейших задач наномagnetизма.

Актуальность и востребованность настоящего исследования подтверждается участием автора работы в выполнении грантов и проектов:

1. Грант РФФ 24-72-10088 «Ферромагнитные нанопроволоки типа «медуза» и сегментированные аморфно-кристаллические нанопроволоки как элементы компьютерной памяти следующего поколения», 2024–2025, ключевой исполнитель.

2. Проект № АСП-25-03-2.10-0024 «Сегментированные нанопроволоки для магнитной памяти нового поколения» по программе развития ДВФУ в рамках

программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», руководитель.

Цель диссертационной работы

Целью работы является установление физических закономерностей конкуренции анизотропии формы и магнитокристаллической анизотропии в одномерных ферромагнитных наноструктурах на основе переходных 3d-металлов путём систематического варьирования их морфологии (цилиндрические проволоки, структуры с геометрической модуляцией), состава (Fe, Co, Ni, сплавы Co–W) и кристаллической текстуры, а также выявление условий, при которых происходит смена доминирующего типа анизотропии и переориентация оси лёгкого намагничивания относительно длинной оси наноструктур.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Синтезировать массивы цилиндрических нанопроволок Fe, Co и Ni с идентичными геометрическими параметрами (диаметр ~40–45 нм, межосевое расстояние ~85 нм) и на основе анализа угловых зависимостей петель гистерезиса и FORC-диаграмм количественно разделить вклад анизотропии формы и магнитокристаллической анизотропии в эффективное поле магнитной анизотропии каждого типа нанопроволок.

2. Установить, как текстурирование ГПУ-фазы в Co нанопроволоках (диаметр ~40 нм) влияет на формирование многодоменной структуры и рост магнитостатических взаимодействий в массиве (H_u), а также экспериментально проверить гипотезу о снижении межпроволочных взаимодействий за счёт искусственного введения разброса длин на примере Fe нанопроволок.

3. Разработать метод электроосаждения для получения градиентных нанопроволок Co–CoW с плавным изменением состава от чистого Co до аморфного CoW и исследовать влияние продольного градиента на кристаллическую структуру, внутренние напряжения и ориентацию оси лёгкого намагничивания с использованием метода распределения полей анизотропии (AFD).

4. Реализовать синтез двухслойных пористых матриц оксида алюминия с соотношением диаметров пор в слоях от 1:5 до 1:3 (при напряжениях анодирования 150/50–70 В) и получить на их основе массивы Ni нанопроволок типа «медуза» с заданными геометрическими параметрами «голов» (~270 нм) и «ног» (50–100 нм).

5. На основе микромагнитного моделирования и МСМ-визуализации установить механизмы зарождения и эволюции вихревых и поперечных доменных стенок в нанопроволоках типа «медуза» и оценить динамику их движения под действием спин-поляризованного тока (в расчётном режиме), а также определить, как соотношение диаметров «ног» влияет на тип и скорость доменных стенок.

6. Синтезировать двухсегментные нанопроволоки Co/Ni и Ni/Co типа «медуза» и установить, как взаимное расположение сегментов Co и Ni влияет на направление эффективной анизотропии в каждом сегменте, а также определить, при каком соотношении диаметров Co-сегментов (≈ 100 нм в «ногах» против ≈ 300 нм в «головах») происходит смена доминирующей роли формы и магнитокристаллической анизотропии.

Научная новизна

1. Впервые количественно установлено с использованием метода FORC-диаграмм, что в массивах поликристаллических Co нанопроволок диаметром ~ 40 нм с текстурированной ГПУ-фазой эффективное поле магнитостатического взаимодействия H_u достигает ~ 2500 Э, что превышает соответствующее значение для Fe нанопроволок (2042 Э), несмотря на меньшую намагниченность насыщения Co. Микромагнитное моделирование показало, что это аномальное усиление взаимодействий обусловлено нетривиальной многодоменной структурой, возникающей из-за конкуренции анизотропии формы и одноосной магнитокристаллической анизотропии с преимущественной ориентацией c -осей в поперечном направлении. На примере Fe нанопроволок с неравномерным распределением длин (разброс $\pm 0,8$ мкм) продемонстрировано, что такая морфологическая неоднородность приводит к снижению ближних межпроволочных взаимодействий за счёт перераспределения магнитных полюсов

на более удалённые структуры - эффект, количественно описанный в рамках модифицированной теории среднего поля.

2. Впервые синтезированы градиентные нанопроволоки Co–CoW с контролируемым переходом от кристаллического ГПУ-Co до аморфного сплава Co₇₈W₂₂. Установлено, что продольный градиент состава индуцирует внутренние механические напряжения и изменение кристаллической структуры, что приводит к переориентации оси лёгкого намагничивания из продольного (для однородных Co и CoW) в поперечное направление, при этом эффективное поле анизотропии снижается с 1560 Э (Co) до 540 Э. В распределении полей анизотропии (AFD) выявлены два максимума, соответствующие кристаллической и аморфной фазам, что подтверждает возможность управления магнитной анизотропией через состав без изменения геометрии.

3. Разработан оригинальный метод синтеза двухслойных пористых матриц оксида алюминия с соотношением диаметров пор в слоях от 1:5 до 1:3 (при напряжениях анодирования 150/50–70 В), позволивший впервые получить массивы Ni нанопроволок нетривиальной геометрии типа «медуза» (диаметр «голов» ~270 нм, «ног» 50–100 нм). Методом FORC-диаграмм выявлено наличие двух магнитных подсистем с различной анизотропией формы: «головы» характеризуются низкой коэрцитивностью и сильными межструктурными взаимодействиями (H_c до 2380–3200 Э), а «ноги» - более высокой коэрцитивностью и слабыми взаимодействиями (H_c ~360–1100 Э). Микромагнитное моделирование раскрыло механизмы переключения, включая зарождение и слияние вихрей в «головах» с образованием конфигурации типа «штопор», а также движение поперечных и вихревых доменных стенок в «ногах».

4. Впервые синтезированы двухсегментные нанопроволоки Co/Ni и Ni/Co типа «медуза» с однородным заполнением сегментов заданными материалами. Установлено, что в сегментах Co, находящихся в «головах» (диаметр ~300 нм), доминирует магнитокристаллическая анизотропия, ориентирующая лёгкую ось перпендикулярно длинной оси наноструктуры, тогда как в Co «ногах» (диаметр ~100 нм) определяющей становится анизотропия формы. Это приводит к

возникновению гибридных петель гистерезиса с аномально высоким полем насыщения вдоль оси (до 14 кЭ для Co/Ni против 3,5 кЭ для чисто Ni-структур) и к снижению магнитостатических взаимодействий в массиве ($H_u = 634\text{--}734$ Э против 1090 Э для Ni) за счёт замыкания магнитного потока внутри объёма Co-сегментов.

Научная и практическая значимость исследования

1. Разработанный метод синтеза двухслойных пористых матриц оксида алюминия с регулируемым соотношением диаметров пор в слоях (от 1:5 до 1:3) расширяет технологические возможности получения одномерных наноструктур с нетривиальной геометрией. Предложенный подход может быть использован для создания шаблонов с разветвлённой поровой структурой, применимых не только в магнитных материалах, но и в мембранных технологиях, фильтрации, фотонике и сенсорике.

2. Результаты исследования массивов нанопроволок с геометрической модуляцией («медуза») демонстрируют принципиальную возможность управления двухстадийным перемагничиванием за счёт изменения соотношения диаметров «голов» и «ног», что может быть использовано для создания мультибитных ячеек хранения информации, где разные сегменты соответствуют различным логическим состояниям. Микромагнитное моделирование показало, что при пропускании спин-поляризованного тока (в расчётном режиме) возможна генерация и перемещение доменных стенок вдоль «ног» со скоростями 570–950 м/с, что открывает перспективы для разработки элементов памяти на движущихся доменных стенках при условии дальнейшей оптимизации (снижении требуемых плотностей тока и учёте тепловых эффектов).

3. Возможность контролировать направление эффективной анизотропии за счёт выбора материала сегментов (Co или Ni) и их геометрии позволяет проектировать наноструктуры с заданными магнитными характеристиками. Это может найти применение в создании логических элементов спинтроники, где требуется различная ориентация лёгких осей в разных частях одного нанобъекта (например, для реализации функциональных клапанов или устройств с магнитным взаимодействием между сегментами).

4. Новые типы нанопроволок («медуза», сегментированные Co/Ni, градиентные Co–CoW) обладают потенциалом для применения в биомедицине. Их особая морфология (наличие «голов» и «ног») может быть использована для адресной доставки лекарств и фиксации в тканях, а возможность переключения сегментов в разных полях - для управления нагревом при магнитной гипертермии с повышенной локальностью.

5. Полученные экспериментальные данные и микромагнитные модели могут быть использованы в учебных курсах по физике конденсированного состояния, наноматериалам и спинтронике (например, при изучении методов FORC-диаграмм, основ микромагнитного моделирования, влияния анизотропии на магнитные свойства). Разработанные методики синтеза и анализа могут служить основой для лабораторных практикумов в магистратуре и аспирантуре.

Методы исследования. В рамках выполнения диссертационного исследования был задействован широкий спектр экспериментальных методов: растровая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, атомно-силовая и магнитно-силовая микроскопия, вибрационная магнитометрия, метод FORC-диаграмм, метод распределения полей анизотропии. Микромагнитное моделирование магнитных состояний и процессов перемагничивания одномерных ферромагнитных наноструктур осуществлялось с использованием программного пакета MuMax³.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Установлено, что в массивах поликристаллических нанопроволок Co диаметром ~ 40 нм с текстурированной ГПУ-фазой эффективная магнитная анизотропия формируется как результат конкуренции одноосной магнитокристаллической анизотропии (с преимущественной ориентацией *c*-осей в поперечном направлении) и анизотропии формы. Это приводит к возникновению сложной многодоменной структуры, которая, в отличие от однодоменных Fe и Ni нанопроволок, увеличивает магнитостатические взаимодействия между соседями, что количественно подтверждено FORC-диаграммами (рост поля взаимодействия H_u до 2500 Э против 2042 Э для Fe).

2. Показано, что неравномерное распределение длин (разброс $\pm 0,8$ мкм при средней длине 2,3 мкм) в массивах Fe нанопроволок приводит к смещению точек замыкания магнитного потока на более удалённые структуры, что ослабляет ближние магнитостатические взаимодействия и снижает эффективное поле размагничивания. Этот эффект количественно описан в рамках модифицированной теории среднего поля с введением поправок на шероховатость рельефа.

3. Разработан метод синтеза градиентных нанопроволок Co–CoW с плавным изменением состава от чистого Co до аморфного сплава Co₇₈W₂₂. Установлено, что градиент состава индуцирует внутренние механические напряжения и изменение кристаллической структуры, что приводит к переориентации оси лёгкого намагничивания из продольного (для однородного Co и CoW) в поперечное направление. Эффективное поле анизотропии при этом снижается с 1560 Э (Co) до 540 Э (CoW), а в распределении полей анизотропии (AFD) наблюдаются два максимума, соответствующие кристаллической и аморфной фазам.

4. Впервые синтезированы двухслойные пористые матрицы оксида алюминия с соотношением диаметров пор в слоях от 1:5 до 1:3, позволившие методом электроосаждения получить массивы Ni нанопроволок с нетривиальной геометрией типа «медуза» (диаметр «голов» ~ 270 нм, «ног» 50–100 нм). Микромагнитное моделирование и FORC-анализ выявили двухстадийный механизм перемагничивания: при малых полях переключаются «головы» (вихревые и «штопорные» конфигурации), при больших - «ноги» (поперечные и вихревые доменные стенки). Показано, что скорость движения доменных стенок под действием спин-поляризованного тока (в расчётном режиме) составляет 570–950 м/с в зависимости от диаметра «ног».

5. Установлено, что в двухсегментных нанопроволоках Co/Ni типа «медуза» направление эффективной анизотропии определяется типом сегмента: в Co-сегментах доминирует магнитокристаллическая анизотропия с осью лёгкого намагничивания, перпендикулярной оси проволоки (для «голов») или конкурирующая с формой (для «ног»), а в Ni-сегментах - анизотропия формы. Это

приводит к гибридной форме петель гистерезиса, в которых поле насыщения вдоль оси составляет 14 кЭ (против 3.5 кЭ для чисто Ni-структур), а магнитостатические взаимодействия в массиве ослаблены ($H_u = 634\text{--}734$ Э против 1090 Э для Ni) за счёт замыкания магнитного потока внутри Co-сегментов.

Достоверность полученных научных результатов

Результаты, представленные в данной работе, получены экспериментально с использованием современных взаимодополняющих методов исследования. Достоверность полученных экспериментальных данных подтверждается воспроизводимостью результатов, сходимостью экспериментальных данных с микромагнитным моделированием и теоретическими оценками, проведенными в работе. Материалы данной работы представлены на международных научных конференциях и опубликованы в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных Scopus и Web of Science.

Апробация научных результатов

Основные результаты диссертационного исследования были представлены автором лично на российских и международных школах, конференциях и симпозиумах: международный симпозиум SISM 2026 (Samarkand International Symposium on Magnetism, Самарканд, Республика Узбекистан); международный симпозиум по передовым магнитным материалам и приложениям ISAMMA 2026 (The 6th International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications, Пусан, Республика Корея); международный симпозиум EASTMAG-2025 (IX Евро-азиатский симпозиум «Тренды в магнетизме», Южно-Сахалинск, Россия); международная конференция IcAUMS-2025 (The 7th International Conference of Asian Union of Magnetism Societies, Наха, Япония); международная конференция HMMM-2024 (Новое в магнетизме и магнитных материалах, Москва, Россия); международный симпозиум по передовым магнитным материалам и приложениям ISAMMA-2024 (The 5th International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications, Донгхой, Вьетнам); молодежная школа по физике конденсированного состояния (Школа ФКС-2024, Гатчина, Ленинградская область); международная конференция SISM-2023 (Samarkand International Symposium on Magnetism,

Самарканд, Республика Узбекистан); международный симпозиум EASTMAG-2022 (VIII Евро-азиатский симпозиум «Тренды в магнетизме», Казань, Россия); международная научная школа-конференция ASCO-NANOMAT-2022 (Sixth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, Владивосток, Россия)

Личный вклад автора заключается в:

- экспериментальном получении пористых матриц оксида алюминия, используемых в качестве шаблонов для синтеза наноструктур, в том числе двухслойных пористых матриц для получения нанопроволок типа «медуза»;
- электрохимическом осаждении нанопроволок Fe, Co, Ni, градиентных нанопроволок Co-CoW, нанопроволок Ni и Co/Ni типа «медуза»;
- пробоподготовке двухслойных пористых матриц и нанопроволок с разной морфологией, исследовании структуры, элементного состава с помощью методов растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии;
- исследовании магнитных свойств полученных наноструктур с использованием методов вибрационной магнитометрии и FORC-диаграмм;
- микромагнитном моделировании двухсегментных нанопроволок Co/Ni типа «медуза»;
- обработке и анализе экспериментальных данных и результатов микромагнитного моделирования, обобщении и оценке полученных результатов.

Исследование методами атомно-силовой и магнито-силовой микроскопии проводилось совместно с Рогачевым Кириллом Алексеевичем и Шишеловым Александром Федоровичем. Моделирование доменной структуры нанопроволок и электрохимическое осаждение нанопроволок типа «медуза» проводились совместно с Самардаком Алексеем Юрьевичем. Рентгеноструктурный анализ образцов производился совместно с Лембиковым Алексеем Олеговичем и Писаревым Савелием Михайловичем. Оценка эффективного поля магнитной анизотропии проводилась совместно с Комогорцевым Сергеем Викторовичем. Получение двухслойных пористых матриц осуществлялось при содействии

Рахматуллаева Темура Рустамовича, Саповского Игоря Михайловича и Ильина Никиты Валерьевича. Огнев Никита Алексеевич и Лейко Григорий Алексеевич принимали участие в синтезе некоторых пористых матриц и пробоподготовке нескольких образцов. Материалы к публикациям подготавливались совместно с научным руководителем и обозначенными выше коллегами.

Публикации

Основные результаты диссертации представлены в 4 научных статьях, опубликованных в рецензируемых зарубежных журналах, индексируемых базами научного цитирования Web of Science и Scopus и рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации для опубликования основных научных результатов диссертаций. Также по теме диссертации было опубликовано 10 тезисов докладов и материалов конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы из 154 наименований. Общий объем диссертации – 166 страниц, включая 52 рисунка и 6 таблиц.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В первой главе диссертации представлен обзор научной литературы, посвященной синтезу одномерных наноструктур, анализу их магнитных свойств и прикладному применению. Особое внимание в главе уделяется таким аспектам, как анизотропия формы, магнитокристаллическая анизотропия, магнитостатические взаимодействия и наблюдаемые в таких системах доменные конфигурации. В этом разделе подробно описаны работы по существующим способам управления указанными параметрами массивов одномерных наноструктур разной формы и состава, что подчеркивает важность глубокого понимания этих механизмов для дальнейших исследований и разработок в области материаловедения и нанотехнологий. Показаны возможности прикладного использования исследуемых наноструктур как ячеек магнитной памяти, устройств спинтроники и элементов биомедицинских систем.

1.1. Классификация наноструктур

Наноструктуры представляют собой объекты, размеры которых по одному или нескольким пространственным измерениям не превышают ста нанометров. Благодаря такому пространственному ограничению они обладают уникальными физическими и химическими свойствами, отличающимися от свойств макроскопических аналогов ввиду высокой удельной площади их поверхности и различных эффектов квантовой размерности. Синтез таких объектов является ключевым этапом в нанотехнологиях и открывает новые возможности для применения в различных областях, включая электронику, биомедицину и робототехнику [30,31].

В зависимости от геометрических параметров наноструктуры делятся на пять условных групп: нульмерные (0D), где все три измерения находятся в нанометровом диапазоне (менее 100 нм); одномерные (1D), с диаметром либо шириной и толщиной в нанодиапазоне, но с длиной, намного превосходящей 100 нм; двухмерные (2D), с нанометровой толщиной, но с длиной и шириной в микро- либо макромасштабе; трёхмерные (3D) объёмные материалы, содержащие

наноструктурированные компоненты; сложные ансамбли, образованные путем самоорганизации, агрегации или упорядоченного соединения низкоразмерных наноматериалов (0D, 1D, 2D) в единые системы. Каждая из этих категорий отличается своими свойствами благодаря различным квантовым и поверхностным эффектам, что придаёт им уникальные характеристики, потенциально применимые в различных областях технологий.

Одномерные наноструктуры (1D) представляют собой материалы с диаметром либо шириной и толщиной на наноуровне, при этом их длина лежит в микро- либо макродиапазоне [19–21]. Эти структуры обладают уникальными физико-химическими свойствами, которые делают их привлекательными для применения в электронике, нейроморфных вычислениях, биомедицине и других областях [18,29,32–34]. Более детальное описание прикладных применений одномерных наноструктур приведено в п. 1.4.

К одномерным наноструктурам, рассматриваемым в этой работе, можно отнести множество нанообъектов с различной формой, такие как цилиндрические нанопроволоки [19], полые нанотрубки [20,35], геликоидально закрученные нанопружины [21], сегментированные нанопроволоки различного состава [36], свободно стоящие конусообразные структуры [37], нанопроволоки с модулированными диаметрами [38,39], а также нановолокна [22].

1.2. Методы синтеза одномерных наноструктур

Впервые синтез 1D наноструктур был предложен в 1964 году группой Вагнера [40]. В работе обсуждался метод получения кремниевых нановискеров (нитевидных кристаллов) с использованием технологии «пар-жидкость-кристалл», в которой золотые капли выступали в роли катализатора роста. В 1999 году была опубликована первая обзорная работа, посвящённая магнитным 1D наноструктурам [41]. В ней рассматривались магнитные нанопроволоки, электрохимически осажденные в пористую трековую мембрану. Исследования касались магнитной анизотропии, процессов перемангничивания и транспортных свойств этих наноструктур.

Существуют два основных подхода к синтезу нанобъектов: «сверху вниз» и «снизу вверх». Методы «сверху вниз» подразумевают уменьшение какого-либо макрообъекта до наноразмеров и включают такие подходы как механическое измельчение и литография [42]. Методы «снизу– вверх», напротив, подразумевают создание условий для самоорганизации атомов и молекул в наноструктуры, и включают такие методы как химическое осаждение из газовой фазы (англ. Chemical Vapor Deposition, CVD), золь-гель метод, коллоидный синтез, а также метод электрохимического осаждения, подробно рассматриваемый в данной работе [40].

Существует множество методов синтеза 1D наноструктур, которые можно разделить на два основных типа: методы без использования шаблонов, в которых форма достигается путём самоорганизации, и методы с использованием шаблонов, которые задают требуемую форму наноструктур. Рассмотрим некоторые из самых широко распространённых методов бесшаблонного синтеза одномерных наноструктур.

1.2.1 Бесшаблонные методы синтеза 1D наноструктур

Электроспиннинг - метод получения полимерных нановолокон, включая структуры «ядро-оболочка» или трубчатые структуры [43]. Полимерный раствор под действием высокого напряжения вытягивается из сопла в наноразмерную струю (конус Тэйлора), которая застывает на вращающемся коллекторе. Используя золи или гели, можно синтезировать как металлические, в том числе магнитные, так и оксидные нанопроволоки. К преимуществам данного метода можно отнести возможность формирования ультратонких волокон (от десятков нанометров), высокую пористость и удельную поверхность, а также контроль морфологии (структуры «ядро-оболочка», пористые или полые волокна). Основные недостатки – низкая производительность, сильная зависимость свойств получаемых структур от параметров процесса и сложности в получении упорядоченных волокон, а также высокое энергопотребление процесса синтеза.

Метод осаждения из газовой фазы под действием электронного или ионного луча (от англ. Focused Electron Beam Induced Deposition, FEBID; Focused Ion Beam Induced Deposition, FIBID) позволяет синтезировать наноструктуры

непосредственно в камере электронного микроскопа с системой инъекции газов. При осаждении газообразные прекурсоры диссоциируют под действием сфокусированного электронного пучка, образуя металлический осадок. Метод обеспечивает пространственное разрешение до ~ 10 нм. К преимуществам метода относятся высокая точность контроля геометрии получаемых наноструктур, а также совмещение процесса с РЭМ/ПЭМ-наблюдением. Основные ограничения – низкая скорость роста, загрязнение состава наноструктур углеродом, трудности контроля состава, ограниченная толщина структур и высокая стоимость оборудования.

Метод «пар–жидкость–кристалл» (от англ. Vapor–Liquid–Solid) используется для получения свободностоящих конусовидных наноструктур без применения шаблонов [44]. Тонкая плёнка золота, нанесённая на подложку Si, при нагреве выше температуры эвтектики образует капли сплава Au–Si, которые служат катализаторами роста одномерных структур. Такой механизм обеспечивает формирование монокристаллических наноструктур высокой чистоты с минимальным количеством дефектов. На рисунке 1.1. представлено схематичное изображение механизма роста нанопроволок с использованием метода «пар–жидкость–кристалл». К преимуществам метода относятся контролируемая морфология (конусы, иглы, столбики и другие 3D-формы), вертикальная ориентация наноструктур на подложке, масштабируемость и широкий выбор исходных материалов (Si, Ge, GaN, ZnO, металлы, оксиды).



Рисунок 1.1. – Схематичное изображение механизма роста нанопроволок с использованием метода «пар–жидкость–кристалл» [44]

Основные недостатки связаны с необходимостью использования металлических катализаторов (Au, Ni, Fe), ограниченным контролем диаметра, анизотропией роста, высокой чувствительностью к условиям синтеза и риском образования дефектов из-за термических напряжений. Метод получения нанопроволок типа «медуза», предложенный в работе [23], так же можно отнести к бесшаблонным методам получения одномерных наноструктур. Авторы описывают получение плёнок из золотых нанопроволок типа «медуза», обладающие иерархической организацией, высокой прочностью, гибкостью и проводимостью, что делает их перспективными для сенсоров и гибкой электроники. Метод синтеза основан на использовании золотых «нанозвёзд» как затравок, модифицированных на гидрофильных подложках с аминогруппами. Полученные плёнки выращивались на разных субстратах, а рациональное проектирование узоров нанопроволок реализовано с помощью комбинирования методов «сверху-вниз» и «снизу-вверх», что подтверждается успешным формированием заданных микропаттернов (рисунок 1.2).

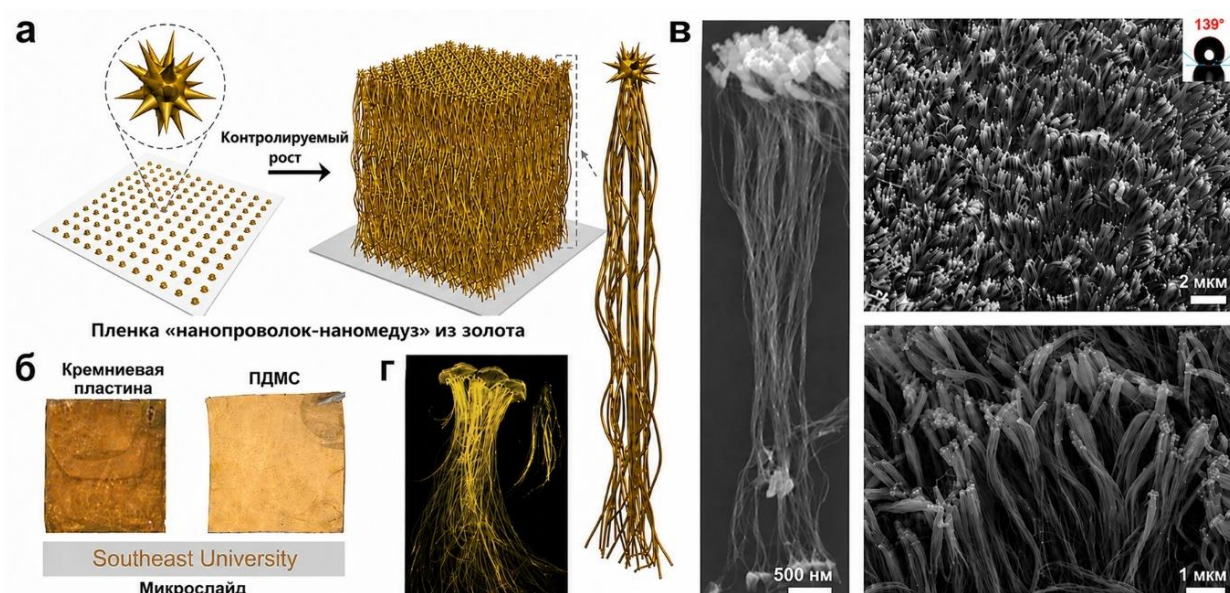


Рисунок 1.2. – Нанопроволоки Au типа «медуза». (а) Схема контролируемого синтеза золотых нанопроволок типа «медуза». (б) Микрофотографии золотых нанопроволок типа «медуза», выращенных на разных подложках. (в) РЭМ микрофотография нанопроволок типа «медуза» (слева) и наноструктурированных пленок (справа) при различных увеличениях. Вставленное изображение показывает

измеренный контактный угол поверхности пленки. (г) Изображение нанопроволок типа «медуза» [23]

Согласно описанному, бесшаблонные методы получения одномерных наноструктур хотя и не требуют дополнительного шага создания наноструктурированных матриц и подложек, тем не менее позволяют получать одномерные наноструктуры ограниченного диапазона форм и материалов, а также зачастую сложны в масштабировании.

1.2.2 Шаботонные методы синтеза одномерных наноструктур

Одномерные наноструктуры (1D), такие как нанопроволоки, нанотрубки и нанопружины, чаще всего синтезируются с использованием шаблонов [17,45–47]. Шаботонные методы синтеза подразумевают использование вспомогательных наноструктур, таких как подложки или матрицы, для ограничения пространственного роста наноструктур и точного задания их геометрии. Рассмотрим некоторые из наиболее распространенных.

Метод наклонного роста позволяет получать массивы одномерных ферромагнитных наноструктур на поверхности кремниевой пластины. Данный метод включает использование молекулярно-лучевой эпитаксии на заранее подготовленной ступенчатой подложке из Si (111) [48]. Поток атомов направляется под углом, что приводит к началу роста зёрен в локальных минимумах энергии на ступеньках подложки. Этот подход позволяет получать упорядоченные массивы как поликристаллических, так и эпитаксиальных одномерных нанопроволок.

Наиболее распространенным методом получения массивов 1D наноструктур с использованием шаблонов является электроосаждение в пористые матрицы, чему посвящено множество научных публикаций последних лет [15–17,49]. Этот процесс основан на восстановлении ионов металлов из электролита под действием электрического тока, где форма получаемых наноструктур контролируется геометрией пор в матрице. Для этого метода обычно используются пористые матрицы оксида алюминия, оксида титана, а также полимерные трековые мембраны [46,47]. Эти матрицы имеют упорядоченную структуру пор, что позволяет получать упорядоченные массивы нанопроволок или нанотрубок.

Преимуществами этих матриц является, возможность контроля диаметра и расстояния между наноструктурами, простота получения и обработки.

Первые пористые массивы были получены на кремниевых электродах *n*-типа, что позволило формировать поры микронного диаметра с длиной до миллиметра [50,51]. Изменяя уровень легирования, удавалось получать различные формы пор – от круглых и квадратных до звездообразных и ветвистых. При анодировании полированного Si в водном растворе фтороводородной кислоты HF поры возникают хаотично, поэтому требуется введение точечных дефектов (механическое воздействие, пассивация, фотолитография с травлением), которые служат центрами зарождения (рисунок 1.3). Такие пористые структуры применяются в оптических фильтрах и биочипах [52].

Наиболее распространён метод анодирования кремния *p*-типа в водном растворе HF, позволяющий получать массивы с равномерной пористостью и нанометровыми диаметрами пор. Рост пор в данном методе контролируется кристаллографическими направлениями, что обеспечивает прямолинейные и равномерные по длине поры. Для упорядоченных структур, как и в случае кремния *n*-типа, необходима предварительная сетка центров зарождения [53]. Такие структуры применимы в микромеханике и фотонных кристаллах и интересны благодаря уникальным люминесцентным свойствам [54].

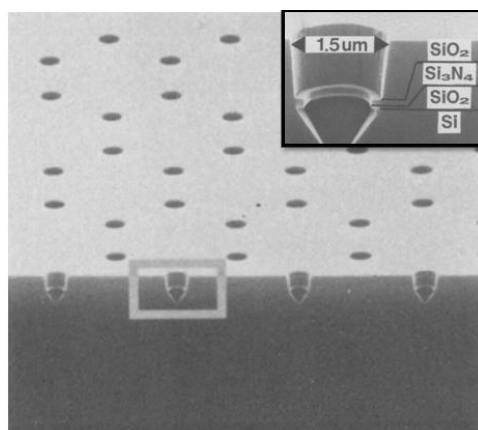


Рисунок 1.3. – Микрофотография, полученная с помощью РЭМ (поперечное сечение), образца *n*-типа, на который наносилась маска и который предварительно протравливался в гидроксиде калия [50]

Интересными структурами для использования в качестве шаблонов являются также пористые матрицы на основе полупроводниковых сплавов борной и азотной групп. В зависимости от ориентации поверхности и условий травления формируются различные поры: ориентированные вдоль кристаллографических направлений, тетраэдровидные поры и «поры-катакомбы» [55].

Не менее популярным шаблоном для получения наноструктур являются полимерные трековые мембраны, которые часто используют в качестве шаблонов для синтеза одномерных наноструктур [19,47]. Полимерные трековые мембраны получают ионным облучением полимерных плёнок (полиэтилен, полипропилен, полиамид), что вызывает повреждения матрицы и формирование пор при последующем травлении плёнок. Благодаря биосовместимости и регулируемой пористости они применяются в электронике, фотонике, биомедицине, а также для хранения, разделения и катализа газов [56]. На рисунке 1.4. представлены изображения микроструктуры полимерной трековой мембраны. К ограничениям метода можно отнести хаотическое распределение и наклон пор в массиве, необходимость точного контроля диаметра и плотности пор, чувствительность некоторых полимеров к химическим и температурным воздействиям и сложности масштабирования производства до промышленного уровня.

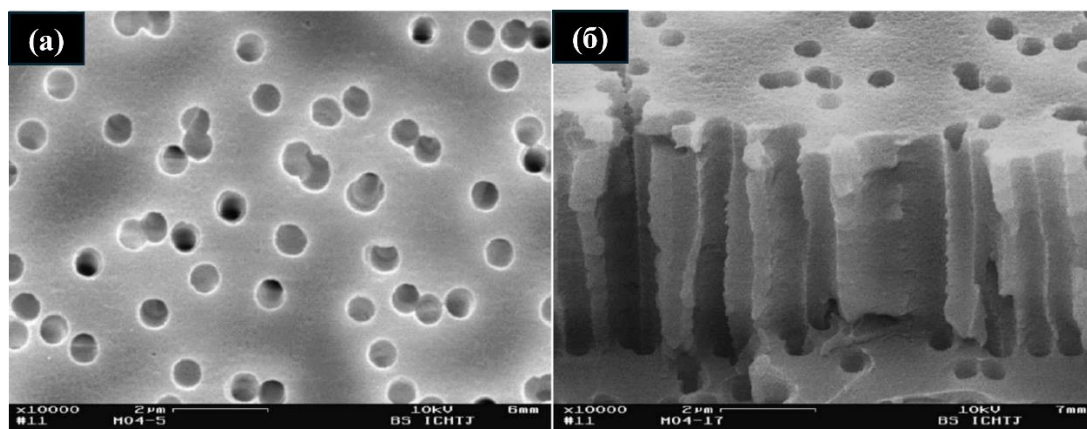


Рисунок 1.4. – Микрофотографии полимерной трековой мембраны, полученные с помощью РЭМ: (а) поверхность, (б) на сколе [56]

Особый интерес вызывают металлы Ti, Zr и Al, оксидирование которых формирует трубчатые матрицы. Так, двухэтапное анодирование Ti позволяет

получить упорядоченные структуры TiO_2 с воспроизводимой морфологией пор [57]. Благодаря каталитическим, электрическим и оптическим свойствам они применимы в фотокатализе, литий-ионных батареях и фоточувствительных элементах [58,59].

Среди описанных выше типов шаблонов пористые матрицы оксида алюминия (Al_2O_3) [60], получаемые анодированием высокочистого алюминия в кислой среде, являются практически идеальными средами для синтеза и исследования ферромагнитных наноструктур [61] ввиду их химической инертности, термической стабильности и механической прочности.

Формирование пор в процессе анодирования начинается с формирования оксидной плёнки Al_2O_3 на поверхности неокисленного алюминия, выполняющей роль диэлектрического барьерного слоя, где плотность протекающего через неё тока j возрастает в местах дефектов и примесей с меньшим сопротивлением, вызывая ускоренное растворение оксида в этих областях, в то время как ток, протекающий через основной барьерный слой, остаётся низким. После образования центров зарождения поры растут в областях с минимальным сопротивлением – а именно на их дне на границе металл/оксид. Такой механизм обеспечивает формирование прямых цилиндрических каналов, упорядоченность и параллельность которых увеличивается с глубиной анодирования. Схематичное представление процесса роста пористой структуры представлено на рисунке 1.5.

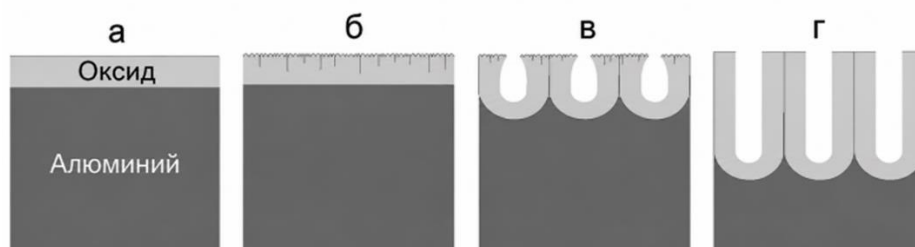


Рисунок 1.5. – Схематичное изображение процесса роста пористых структур: (а) алюминий со слоем естественного оксида; (б) начало анодирования и формирование дефектов в барьерном слое; (в) зарождение пор и начало роста пористой структуры; (г) рост пористой структуры в глубь алюминия [60]

Для повышения упорядоченности и однородности пор используется метод двухэтапного анодирования, позволяющий формировать гексагональную решётку прямых параллельных каналов от границы металл/оксид до границы оксид/электролит [62]. На первом этапе анодирование создаёт массив неупорядоченных пор на поверхности алюминиевой пластины, после чего оксид удаляется, обнажая периодическую структуру с углублениями — центрами зарождения пор при повторном анодировании. На втором этапе формируется упорядоченный массив ячеек с гексагонально упорядоченными прямыми и параллельными каналами (рисунок 1.6), напоминающий структуру пчелиных сот. Размер ячейки регулируется напряжением анодирования [63], и варьируется от 10 до 500 нм, тогда как диаметр пор составляет 5–400 нм [64] и зависит от состава электролита, температуры, длительности и потенциала процесса. Чистота алюминия существенно влияет на структуру: на техническом алюминии формируется лишь ближний порядок пор ввиду большого количества дефектов и примесей, отклоняющей растущие поры от прямолинейного роста, тогда как на особо чистом (99.9999%) возможна пористая структура с дальним порядком. Длина пор изменяется линейно с временем анодирования [65].

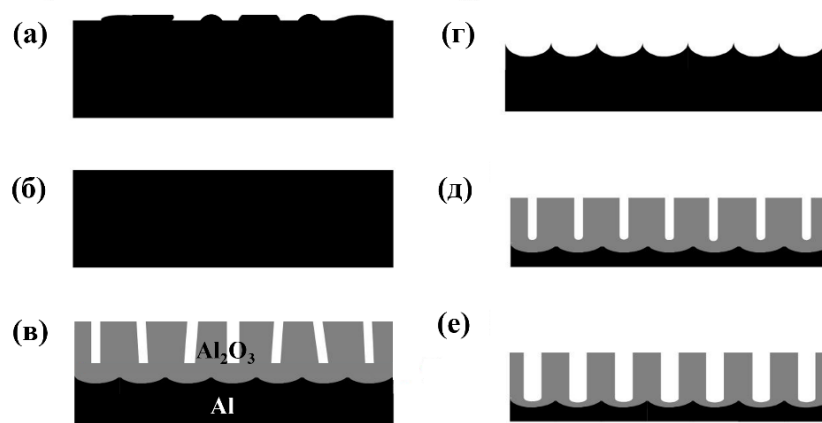


Рисунок 1.6. – Схематичное изображение процесса двухэтапного анодирования: поверхность алюминия (а) с естественным оксидом, (б) после электрохимической полировки, (в) после первого анодирования, (г) после травления оксидного слоя, (д) после второго анодирования и (е) после уменьшения толщины барьерного слоя травлением

Существуют два режима анодирования. В мягком режиме при плотностях токов до 100 мА/см^2 рост оксида идёт медленно — $10\text{--}50 \text{ нм/мин}$, что позволяет тонко контролировать толщину и пористость слоя [66]. В жёстком режиме (плотности токов выше 100 мА/см^2) рост ускоряется до $100\text{--}500 \text{ нм/мин}$, однако требуется интенсивный теплоотвод и строгий контроль температуры [66]. Выбор режима определяется требуемыми параметрами матрицы: для мягкого анодирования константа пропорциональности между напряжением (U) и расстоянием между центрами пор (d_{int}) составляет $2,5\div 2,8 \text{ нм/В}$, для жёсткого — около $2,0 \text{ нм/В}$. В мягком режиме скорость роста пор ограничена переносом ионов через барьерный слой, а в жёстком — диффузией ионов из электролита, что отражается в снижении плотности тока при удлинении пор. На рисунке 1.7 представлены примеры нанопроволок (рисунок 1.7 (г)) и нанотрубок (рисунок 1.7 (д)) синтезированных с помощью пористых матриц оксида алюминия, полученных при разных параметрах анодирования.

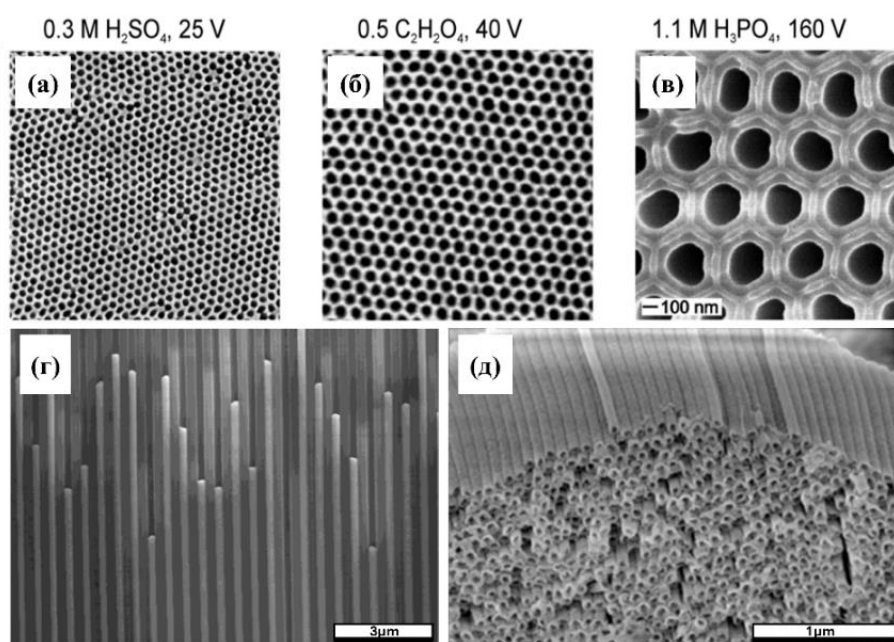


Рисунок 1.7. — РЭМ изображение пористой структуры поверхности оксида алюминия после второго анодирования с использованием: (а) серной кислоты, (б) щавелевой кислоты, (в) ортофосфорной кислоты, с напряжением анодирования 25В, 40В и 160В соответственно [67]. РЭМ изображение на сколе матрицы оксида алюминия (г) серебряных (Ag) нанопроволок [68] и (д) кобальтовых (Co) нанотрубок [69]

1.2.3 Методы синтеза 1D наноструктур с нетривиальной геометрией и составом

Контроль процесса формирования матриц и электроосаждения в них наноструктур позволяет получать объекты с изменяемой геометрией и составом вдоль их длины. Как описано выше, шаблоны анодного оксида алюминия изготавливаются в двух режимах: мягком и жёстком. В работе [70] электроосаждение использовано для анализа перестройки пор при переходе от мягкого к жёсткому режиму, что позволило разработать метод получения двухслойных шаблонов с перспективами применения в оптоэлектронике, микроволновых устройствах и исследованиях магнитных взаимодействий в массивах нанопроволок (рисунок 1.8).

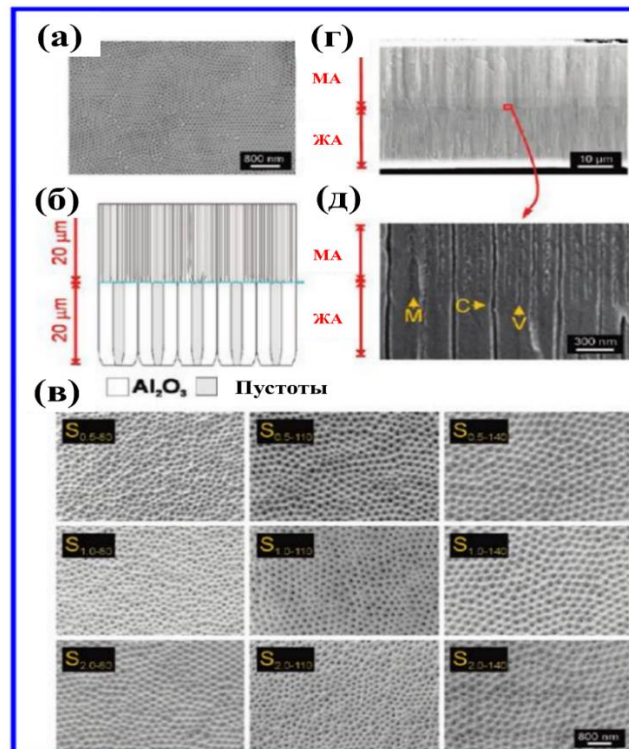


Рисунок 1.8. – (а) Изображение, полученное РЭМ с верхней стороны образца (сторона мягкого анодирования). (б) Схематический вид поперечного сечения, описывающий общую структуру двухслойных пористых матриц. (в) Изображение, полученное РЭМ с нижней стороны (сторона жесткого анодирования) различных типов двухслойных пористых матриц. (г) Изображение, полученное РЭМ с поперечного сечения двухслойных пористых матриц. (д) Увеличенный вид красного прямоугольника на (г), в котором буквы С, V и М обозначают те поры, которые продолжают, исчезают и сливаются вместе, соответственно, когда режим анодирования изменяется с мягкого на жесткий [70]

Основные результаты этого исследования [70] показывают, что при переходе от мягкого к жёсткому режиму анодирования, структура пор существенно изменяется. Так, поры из первого слоя могут либо образовать тупиковую ветвь, либо слиться со своим соседом, либо стать точкой зарождения поры с большим диаметром.

В работе [22] авторы синтезировали матрицы оксида алюминия с изменяющимся диаметром пор по направлению их роста. Для достижения такой формы пор образец изотропно растравливался после получения пористой матрицы оксида алюминия, что увеличило диаметр уже сформировавшихся пор. После этого образец снова анодировался, но уже с меньшим напряжением для получения меньшего диаметра пор, после чего стенки пор покрывались слоем оксида кремния методом атомно-слоевого осаждения для защиты полученного оксидного слоя, после чего анодирование повторялось снова. В результате такого процесса анодирования были получены пористые каналы с тремя сегментами с разным диаметром вдоль их длинной стороны. Электроосаждение нанопроволок в такую матрицу привело к повторению формы её пор и соответственной модуляции диаметра вдоль их длины. На рисунке 1.9. представлено микроизображение модулированных нанопроволок NiCo. Следует отметить ограниченное количество создаваемых сегментов и высокую время затратность такого метода, а также требование использования специфических методов для покрытия стенок пор защитным материалом.

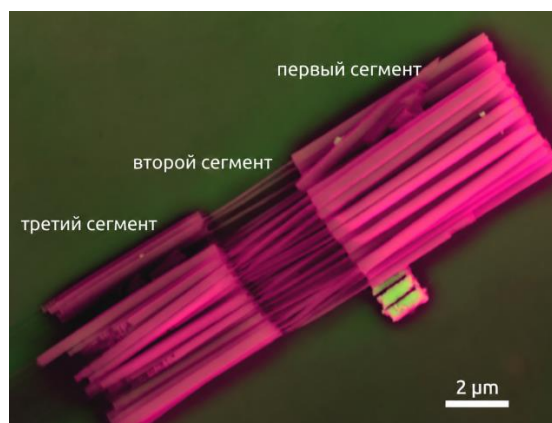


Рисунок 1.9. – Изображение модулированных проволочек NiCo, вытравленных из матрицы, в ложных цветах, полученное растровой электронной микроскопией [22]

Ещё один способ синтеза одномерных наноструктур с нетривиальной геометрией основан на регулировании напряжения в электрохимической ячейке при анодировании [71]. В кислой среде изотропное растворение оксида идёт равномерно, тогда как анизотропное, вызванное электрическим полем между дном поры и алюминием, зависит от напряжения и протекает значительно быстрее. Контролируя соотношение этих процессов, можно управлять диаметром пор, а значит и варьировать диаметр одномерных наноструктур, синтезированных с использованием таких пористых оксидных матриц.

1.2.4 Синтез одномерных наноструктур на основе пористых матриц

Изменение формы матриц не единственная возможность модифицировать форму результирующих одномерных ферромагнитных наноструктур. Так изменение элементного состава в процессе электрохимического осаждения также позволяет получать объекты с чередующимися в пространстве сегментами. Для этого наиболее часто используются однованный либо двухванный методы гальванизации. Однованный метод позволяет восстанавливать ионы разных металлов из одного электролита путём резкого изменения плотности проходящего через электрохимическую ячейку тока, в то время как двухванный метод заключается в физическом переносе образца из одного электролита в другой для получения сегментированных наноструктур. Так, с использованием однованного метода в работе [36] были синтезированы массивы сегментированных нанопроволок с сегментами Fe и Au различной длины (L) (рисунок 1.10), управляемой длительностью импульсов и плотностью тока: Fe — 100 и 200 нм (6 и 12 с), Au — 30–200 нм (16–107 с).

Однованный метод хотя и является довольно удобным для создания сегментированных наноструктур, так как для его имплементации достаточно задачи в источнике тока программы с чередующимися импульсами тока различной плотности, тем не менее он чреват получением сплава металлов, ионы которых присутствуют в исходном электролите. Двухванный метод [72], в свою очередь, позволяет точно контролировать состав и геометрию сегментов, но требует

значительных временных затрат, сопряжённых с выносом наноструктур за пределы электролита, что чревато образованием оксида на интерфейсах сегментов и их иными загрязнениями.

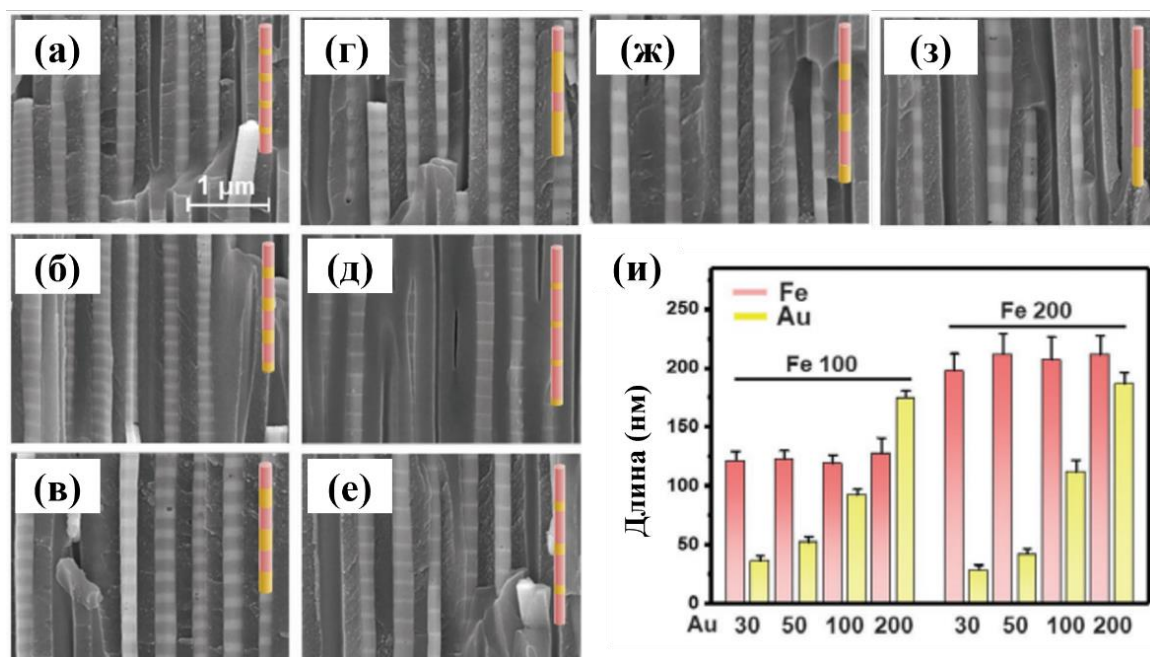


Рисунок 1.10. – Микроскопические снимки (РЭМ) нанопроволок с разными длинами сегментов (в нанометрах), встроенных в матрицу оксида алюминия. (а) Fe(100)Au(30), (б) Fe(100)Au(50), (в) Fe(100)Au(100), (г) Fe(100)Au(200), (д) Fe(200) Au(30), (е) Fe(200)Au(50), (ж) Fe(200)Au(100) и (з) Fe(200)Au(200). (и) Распределение длин каждого сегмента для соответствующих комбинаций сегментов Fe и Au [36]

Вариациями метода электрохимического осаждения в пористые матрицы оксида алюминия можно также добиться создания массивов совершенно экзотических наноструктур, таких как геликоидальные нанопроволоки (нанопружины), в том числе с двойными и тройными спиралями. Для этого используется модификация поверхности пористых матриц оксида алюминия оксидом ванадия, который служит в качестве проводящего слоя, и закреплением на его поверхности молекул аскорбиновой кислоты, которая пространственно блокирует рост металла в геликоидальном порядке [73]. В таких наноструктурах наблюдается нетривиальная доменная структура, наведённая геликоидальным пространственным направлением анизотропии формы. На рисунке 1.11 представлены изображения Co и CoFe нанопружин.

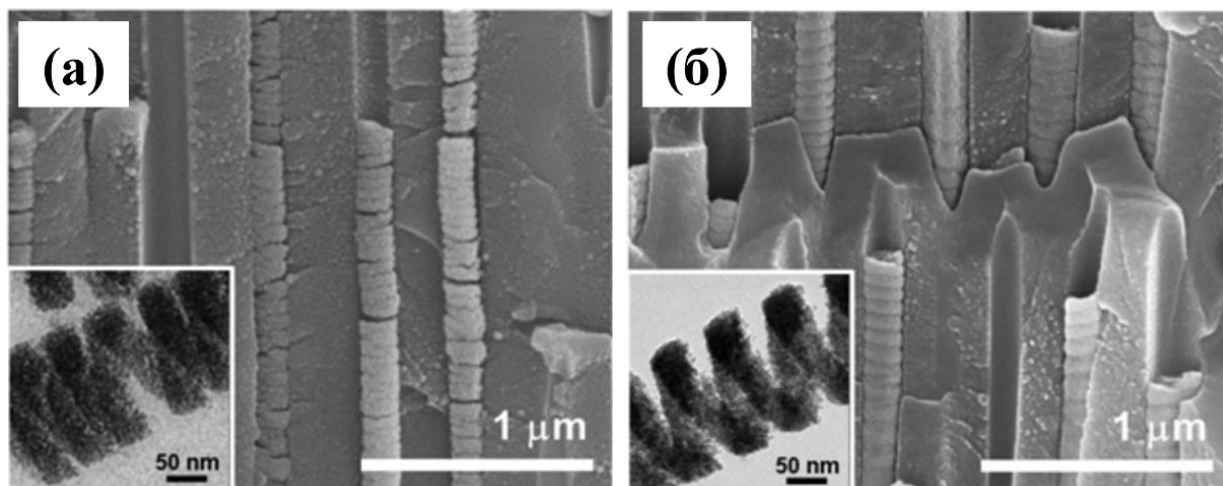


Рисунок 1.11. – Микроизображения нанопружин различного состава на скеле пористых матриц оксида алюминия, полученные РЭМ: (а) Co, (б) CoFe. На вставках показаны изображения одиночных нанопружин, полученные методами ПЭМ [21]

1.3. Магнитные свойства одномерных ферромагнитных наноструктур

Магнитные свойства одномерных ферромагнитных наноструктур, как и других типов магнетиков, определяются различными вкладами в их энергию. Так, полная энергия ферромагнитной системы E_{tot} может быть определена как:

$$E_{tot} = A_{ex} + E_{anis} + E_{demag} \quad (1.1)$$

где A_{ex} – энергия обменного взаимодействия, E_{anis} – энергия магнитной анизотропии, E_{demag} – энергия размагничивания системы.

Обменная энергия считается изотропной, поскольку единственным условием для её минимума в ферромагнетиках является сонаправленность соседних магнитных моментов. Первые эксперименты, которые подтвердили существование магнитной анизотропии в ферромагнитных материалах, были проведены П. Вейссом в 1908 году на естественных кристаллах магнетита и пирротина [74]. Причины появления магнитной анизотропии в ферромагнитных материалах могут быть следующими:

(1) микроскопические (внутренние) причины, такие как магнитокристаллическая анизотропия (K_1 , K_2), состав и текстура (наведённая магнитная анизотропия - K_u);

(2) анизотропия формы (K_{sh});

(3) анизотропия, обусловленная диполь-дипольной связью и зависящая от расположения магнитных элементов в массиве (K_{dd});

(4) поверхностная анизотропия (K_s), которая обусловлена наличием структурно-дефектной открытой поверхности, и ее вклад увеличивается с ростом соотношения объёма приповерхностной зоны (V_s) к объёму структуры (V).

Как упоминалось ранее, ключевым фактором, влияющим на магнитные свойства одномерных наноструктур, является магнитная анизотропия. Итоговая анизотропия может быть записана как результирующая магнитная анизотропия K_{eff} в зависимости от вкладов, например:

$$K_{eff} = K_1 + K_{sh} + K_s \frac{V_s}{V} \quad (1.2)$$

Эта сумма будет определять направление осей легкой (о.л.н.) и трудной (о.т.н.) намагниченности. Чтобы экспериментально определить эффективную магнитную анизотропию, необходимо измерить кривые намагничивания вдоль о.т.н. и о.л.н., а затем вычислить площади, заключенные между кривыми и осью ординат. Разница между этими площадями будет свидетельствовать о различии в работе, выполняемой внешним магнитным полем H , что и является эффективной магнитной анизотропией образца. В зависимости от размеров наноструктур, их характеристик и состава, а также конфигурации массивов, можно выделить различные вклады в магнитную анизотропию.

1.3.1. Анизотропия формы и магнитокристаллическая анизотропия

Анизотропия формы и магнитостатические взаимодействия сильно зависят от геометрических параметров массива нанопроволок: влияние диаметра нанопроволок, длины и межпроводочного расстояния на коэрцитивную силу и квадратичность петли гистерезиса изучалось довольно активно [75,76]. Анизотропия формы является одним из ключевых факторов, определяющих магнитное поведение одномерных ферромагнитных наноструктур. Она имеет магнитостатическую природу и обусловлена различием размагничивающих факторов вдоль разных осей тела. Для вытянутых объектов, таких как нанопроволоки и нанотрубки, минимизация магнитостатической энергии приводит

к ориентации вектора намагниченности вдоль длинной оси, формируя осевую лёгкую ось.

Величина анизотропии формы нанопроволок зависит от отношения длины к диаметру, диаметра пор матриц, плотности упаковки нанопроволок в матрицах. С увеличением отношения длины к диаметру нанопроволок, усиливается продольная направленность намагниченности: для Co-нанопроволок увеличение соотношения длины к диаметру от 20 до 100 повышает коэрцитивную силу почти вдвое, с 500 до 950 Э, аналогичные зависимости наблюдаются для Ni и FeCo систем [77,78]. По порядку величин анизотропия формы обычно превышает магнитокристаллическую, что задаёт лёгкую ось вдоль проволоки. Однако при определённой текстуре - ГПУ Co (с *c*-осью перпендикулярной оси нанопроволоки) возможна конкуренция между двумя типами анизотропий, проявляющаяся в изменении ориентации лёгкой оси [79].

Таким образом, анизотропия формы играет решающую роль в магнитном поведении одномерных ферромагнитных наноструктур, а её конкуренция с магнитокристаллической анизотропией определяет характер намагничивания и возможность управления магнитными свойствами через геометрию и состав.

Магнитокристаллическая анизотропия так же может быть определяющей в системе одномерных ферромагнитных наноструктур. Основными причинами возникновения магнитокристаллической анизотропии являются спин-орбитальное взаимодействие и орбитальное обменное взаимодействие между соседними атомами в ионной решётке [80]. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к анизотропии, так как орбитальный момент электрона непосредственно связан с кристаллической решёткой. Вклад обменного взаимодействия же состоит в том, что полная энергия связанных моментов атомов, локализованных в узлах кристаллической решётки, будет минимальной при ориентации всех моментов параллельно кристаллографическим осям в этом кристалле. Для случаев одноосной анизотропии можно принять, что её энергия зависит только от угла θ между направлением намагниченности и осью анизотропии. Такая аппроксимация может быть справедлива для ГПУ решёток, типичных для Co и кристаллов некоторых

редкоземельных металлов. В них энергия магнитокристаллической анизотропии на единицу объёма принимает следующий вид:

$$\frac{E_{anis}}{v} = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (1.3)$$

где K_1 и K_2 – константы анизотропии, определяемые из опыта, v – объём элементарной ячейки. Для кубических монокристаллов плотность энергии анизотропии принимает вид:

$$\frac{E_{anis}}{v} = K_{c0} + K_{c1}(m_1^2 m_2^2 + m_2^2 m_3^2 + m_1^2 m_3^2) + K_{c2}(m_1 m_2 m_3) + \dots \quad (1.4)$$

где m_i – направляющие косинусы вектора намагниченности относительно основных кристаллографических осей монокристалла. Подставляя в E_{anis} уравнения (1.4) направляющие косинусы для направлений симметрий [100], [110] и [111] можно получить энергии для этих трёх случаев:

$$\frac{E_{[100]}}{v} = K_{c0} \quad (1.5)$$

$$\frac{E_{[110]}}{v} = K_{c0} + \frac{K_{c1}}{4} \quad (1.6)$$

$$\frac{E_{[111]}}{v} = K_{c0} + \frac{K_{c1}}{3} + \frac{K_{c2}}{27} \quad (1.7)$$

Так как энергия анизотропии для каждого из направлений определяется площадью между кривой намагничивания и осью ординат, то константы анизотропии K_{c0} , K_{c1} и K_{c2} могут быть выведены из площадей под интегральной кривой для соответствующих кристаллографических направлений. Получение монокристаллических наноструктур требует выполнения ряда специфических условий роста, гораздо более частым для одномерных наноструктур случаем является их рост в виде поликристалла. В этом случае образуется не единый кристалл с наличием дальнего порядка расположения атомов, а множество зёрен, с о.л.н. каждого зерна, ориентированными индивидуально. В результате магнитокристаллическая анизотропия образца будет стремиться к нулю. Упорядочивание зёрен поликристалла вдоль некоторого направления называется его текстурированием и может быть достигнуто в основном при изменении

условий роста наноструктур, приводящего к появлению некоторого выделенного направления, задающего рост зёрен. Наличие текстуры поликристалла в нанопроводах может заметно усложнить их магнитное поведение и значительно повлиять на коэрцитивную силу в системе [81,82].

Влияние магнитокристаллической анизотропии наиболее значительно в ГПУ Со и его сплавах из-за сильной одноосной магнитокристаллической анизотропии ($K_1 \sim 4.5 \times 10^5$ Дж/м³) [83,84]. Размер зёрен также влияет на магнитные свойства, при этом усреднение в модели случайной анизотропии зависит от размерности наноструктур и упаковки зерен [85]. По сравнению с кобальтом железо обладает кубической кристаллической структурой, проявляющей относительно малую магнитокристаллическую анизотропию ($K_1 \sim 4.8 \times 10^4$ Дж/м³), что должно приводить к определяющей роли анизотропии формы. С этой точки зрения, оно представляет интерес, как материал, позволяющий анализировать вклад только анизотропии формы в нанопроводах.

Тип и ориентация кристаллической структуры нанопроволок могут быть изменены в зависимости, например, от уровня pH при электроосаждении. В частности, было исследовано магнитное поведение массива кобальтовых нанопроволок длиной 3 и 30 мкм, диаметром 50 нм и с межпроводочным расстоянием 150 нм [27]. Результаты показали, что коэрцитивная сила образцов изменяется в зависимости от уровня pH, что связано с различными типами текстурирования гранулярно-поликристаллической решетки кобальта. Уменьшение коэрцитивной силы и остаточной намагниченности при увеличении отношения длины нанопроволоки к диаметру объясняется сосуществованием двух фаз: ГПУ и ГЦК.

В работе [86] исследовалась кристаллическая текстура массивов кобальтовых нанопроволок с использованием распределения полей переключения и FORC диаграмм. Показано, что кислотность электролита (pH 2,0–6,6) при электроосаждении влияет на формирование текстуры: при низком pH возникают ГЦК-подобные структуры, при высоком - ГПУ с осью, ориентированной перпендикулярно или параллельно оси нанопроволоки. Кривые распределения

полей переключения, аппроксимированные Гауссовыми функциями, позволили количественно оценить долю текстур и их вклад в магнитные свойства. FORC диаграммы подтвердили эти результаты и дополнили их данными о магнитных взаимодействиях.

Кристаллическая структура нанопроволок также может управляться потенциалом электроосаждения [87]. При более высоких значениях напряжения формируется ГПУ-фаза с сильной магнитокристаллической анизотропией и лёгкой осью, обычно перпендикулярной оси нанопроволоки. При меньших потенциалах преобладает ГЦК-фаза со слабой анизотропией, где доминирует анизотропия формы, и лёгкая ось совпадает с направлением нанопроволоки. Таким образом, изменение потенциала вызывает переход ГПУ–ГЦК и сопровождается поворотом эффективной лёгкой оси намагничивания.

1.3.2. Магнитостатические взаимодействия в массивах одномерных ферромагнитных наноструктур

Магнитостатические взаимодействия в массивах одномерных ферромагнитных наноструктур существенно определяют их магнитные свойства. В зависимости от расстояния и ориентации наноструктур, магнитостатические взаимодействия могут способствовать как параллельному, так и антипараллельному упорядочению намагниченности в соседних наноструктурах [88]. Первые модели диполь-дипольных взаимодействий в упорядоченных массивах (например, нанопроволоки в матрице Al_2O_3) были предложены в работах по магнитной записи [89] и ферромагнитному резонансу [90].

Ключевым фактором в магнитостатических взаимодействиях является размерный эффект: уменьшение диаметра усиливает поверхностные явления и изменяет магнитные свойства. Пространственное распределение магнитных полюсов определяет их специфический характер взаимодействий, что затрудняет создание универсальной модели для всех случаев. В отличие от обменных, магнитостатические взаимодействия дальнодействующие и убывают как $\propto 1/r^2$. В массивах длиной несколько десятков микрометров поля могут распространяться до

~ 100 мкм [14], влияя на сотни тысяч соседних элементов и формируя коллективное поведение. На примере массива однодоменных нанопроволок видно, что при уменьшении величины внешнего поля H после насыщения, переключение элементов происходит в критических полях, которые выше их внутренних, что создаёт состояние с пониженной остаточной намагниченностью и противоположным упорядочением соседних структур.

При увеличении H в направлении, противоположном исходному, магнитостатическая энергия будет стремиться стабилизировать образовавшийся антипараллельный порядок намагниченности в соседних структурах, увеличивая критические поля для тех элементов, которые еще не переключились. Такое поведение изменяет форму гистерезисной петли, значительно уменьшая коэрцитивную силу, даже если каждый элемент массива в отсутствие диполь-дипольных взаимодействий демонстрирует квадратную петлю.

Поле насыщения H_s , приложенное вдоль длинной стороны нанопроволок, соответствует удвоенному полю магнитостатического взаимодействия H_u для полностью намагниченного массива:

$$H_s = 2H_u \quad (1.8)$$

На практике это значение является нижней границей распределения полей взаимодействия в массиве, что связано с различным вкладом от нанопроволок с разными структурными и геометрическими характеристиками [91]. Исследования показывают, что при изменении диаметра нанопроволок угол наклона гистерезисной петли соответственно увеличивается или уменьшается [92]. Если расстояние между проволоками в пористой матрице достаточно велико, влияние диполь-дипольного взаимодействия между ними становится незначительным, что позволяет сохранить форму гистерезисной петли массива аналогичной форме петли отдельно стоящей нанопроволоки [93].

Магнитостатическая энергия определяется взаимодействием магнитных моментов с внешними полями и друг с другом. В одномерных системах, таких как нанопроволоки, она зависит от длины и диаметра нанопроволок, а также от межструктурного расстояния. В этих структурах наблюдаются эффекты

размерного квантования, что приводит к значительным отличиям в магнитных свойствах по сравнению с обычными материалами.

Размагничивающее поле $\vec{H}_{demag}$ возникает вследствие дивергенции намагниченности в исследуемом образце и может быть записано через закон Гаусса для магнитного поля:

$$\text{div} \vec{B} = \text{div}(\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.9)$$

где $\vec{B}$ – магнитная индукция, $\vec{H}$ – напряжённость магнитного поля, $\vec{M}$ – намагниченность. Тогда:

$$\text{div} \vec{H}_{demag} = -\text{div} 4\pi \vec{M} \quad (1.10)$$

Магнитостатическая энергия E_{demag} , заданная как энергия намагниченности в размагничивающем поле, определяется как:

$$E_{demag} = -\frac{1}{2} \mu_0 \int (\vec{H}_{demag} \cdot \vec{M}) dV \quad (1.11)$$

где V – объём образца. Используя:

$$\int (\vec{B} \cdot \vec{H}) dV \equiv 0 \quad (1.12)$$

где интегрирование происходит уже не по объёму образца, а по всему пространству, можно выразить уравнение 1.12 через магнитную индукцию $\vec{B}$

$$E_{demag} = \frac{1}{2} \mu_0 \int_{Sp} H^2 dV \quad (1.13)$$

где в объёме образца $\vec{H} = \vec{H}_{demag}$. Уравнение 1.11 и 1.13 эквивалентны и могут быть использованы для расчёта магнитостатической энергии.

В случае если образцы сферические или эллипсоидальные, то магнитостатическая энергия довольно просто рассчитывается, так как при такой форме магнитное поле будет одинаковым в любой точке образца. В отсутствии внешнего магнитного поля размагничивающее поле будет связано с намагниченностью через размагничивающий фактор N_d , который зависит от формы образца и направления намагниченности в нём:

$$\vec{H}_{demag} = -N_d \vec{M} \quad (1.14)$$

Для сферы в любом из направлений размагничивающий фактор будет равняться $1/3$. Для образцов не эллипсоидальной формы размагничивающий фактор будет изменяться в объёме образца, при этом предельные формы эллипсоида такие как тонкие плёнки, цилиндры и одномерные наноструктуры всё ещё можно описать некоторым постоянным N . Так, размагничивающий фактор для тонких плёнок будет равняться 0 в плоскости плёнки и 1 в перпендикулярном направлении. Для цилиндра с соотношением длины l к диаметру d равном $l/d = 1$ размагничивающий фактор N принимает значение 0,27 вдоль l . При увеличении длины и соответствующем увеличении $l/d = 5$ N уменьшается до 0,04. Для бесконечно длинного цилиндра (обычно принимается $l/d > 10$) размагничивающий фактор равняется нулю вдоль длинной оси (д.о.) такого цилиндра [94,95].

1.3.3. Доменная структура одномерных ферромагнитных наноструктур

Одной из особенностей доменной структуры одномерных ферромагнитных наноструктур является наличие сильной одноосной анизотропии формы, которая приводит к интересным эффектам, таким как, уменьшение размеров термодинамически стабильных доменов по сравнению с крупными образцами. В нанопроволоках часто наблюдаются однородные магнитные состояния, способные меняться под действием внешнего поля или температуры:

При большом отношении длины к диаметру зачастую преобладает однодоменное состояние, тогда как в нанопроволоках с диаметром порядка 150–300 нм формируются многодоменные конфигурации. Формирование доменов снижает магнитостатическую энергию, но увеличивает обменную за счёт образования доменных стенок, поэтому размер доменов определяется балансом этих энергий. В асимметричных структурах размагничивающее поле ориентирует намагниченность вдоль их длинной оси. Для описания используются размагничивающие коэффициенты различных геометрий, включая цилиндрические [96].

В работе [36] исследованы массивы сегментированных Fe–Au «штрихкод» нанопроволок, состоящие из чередующихся ферромагнитных и немагнитных

сегментов. На основе микромагнитного моделирования и магнитных измерений показано, что в остаточном состоянии сегменты Fe формируют вихревые доменные конфигурации, при которых направления вихрей могут чередоваться вдоль оси нанопроволоки. Перемагничивание происходит через смещение и аннигиляцию вихревого ядра у границ сегментов. В этой работе авторы выделяют два основных типа магнитостатических взаимодействий, влияющих на доменную структуру: внутриволоочные - между соседними сегментами Fe в одной нанопроволоке, способствующие их параллельной ориентации, и межволоочные - между сегментами соседних проволок, приводящие к антипараллельному выравниванию магнитных моментов. Баланс между этими взаимодействиями определяется длиной немагнитных сегментов Au: при коротких разделителях преобладают внутриволоочные связи и наблюдается продольная корреляция доменов, тогда как при увеличении длины сегментов Au усиливаются межволоочные взаимодействия и структура массива становится более изотропной. Таким образом, Fe–Au «штрихкодные» нанопроволоки представляют собой модельную систему, где изменением геометрии сегментов можно управлять распределением доменов, типом магнитостатических взаимодействий и механизмом перемагничивания в одномерных ферромагнитных наноструктурах.

Режимы перемагничивания в цилиндрических наноструктурах Ni диаметром 15–100 нм и длиной 12–230 нм исследованы в работе [97]. При критическом диаметре $d \approx 30$ нм определяется тип доменной стенки (поперечная или вихревая), а при $L \approx 100$ нм - их число. Для нанопроволок с $L > 100$ нм наблюдались три режима: распространение двух вихревых стенок, одной стенки либо их спиральное вращение по механизму «штопора». Вихревые стенки, происходящие из 3D-скирмионных трубок, выделены как перспективные для устройств хранения.

Современные исследования показывают, что диаметр нанопроволок является одним из ключевых параметров, определяющих тип и стабильность доменной структуры в ферромагнитных системах [98,99]. При уменьшении диаметра нанопроволок (~50-60 нм), система стремится к формированию однодоменного состояния с намагниченностью, ориентированной вдоль оси нанопроволоки. Это

связано с тем, что образование доменных стен в узких структурах энергетически невыгодно, и перемагничивание происходит когерентно, без образования вихревых конфигураций. При увеличении диаметра выше 80–100 нм наблюдается переход к вихревым доменным стенкам, в которых вектор намагниченности закручивается вокруг оси нанопроволоки, формируя вихревые конфигурации. Такие стенки характеризуются большей шириной и пониженной подвижностью, но позволяют системе снизить магнитостатическую энергию. В диапазоне промежуточных диаметров (около 70–90 нм) возможна существование поперечных и вихревых стенок, что приводит к появлению смешанных магнитных состояний и сложных многодоменных конфигураций [98,99].

В нанопроволоках с переменным диаметром области утолщений действуют как ловушки для доменных стенок, способствуя их закреплению (пиннингу) и стабилизации. Это приводит к формированию устойчивых многодоменных состояний и ступенчатому характеру петель намагничивания. Динамические расчёты показали, что вихревые доменные стенки перемещаются плавно и устойчиво при увеличении внешнего поля, тогда как поперечные стенки двигаются рывками и разрушаются при достижении критических полей [98]. Таким образом, диаметр нанопроволок и наличие модуляций определяют не только тип доменных стенок, но и их стабильность, ширину и кинетику движения. Малые диаметры обеспечивают когерентное перемагничивание и высокую коэрцитивность, тогда как большие приводят к формированию вихревых структур и более сложного магнитного поведения.

В нанопроволоках определённого диапазона диаметров и соотношения длины к диаметру может формироваться так называемое состояние «штопор» или винтовое доменное состояние [25]. В этом режиме вектор намагниченности распределяется по спирали вдоль оси нанопроволоки, образуя непрерывный поворот магнитных моментов вокруг оси. Такое состояние возникает как результат конкуренции между энергиями обменного взаимодействия, формы и магнитокристаллической анизотропий, когда система минимизирует свою полную энергию за счёт перехода к неколлинеарной конфигурации. «Штопорообразное»

распределение намагниченности обеспечивает плавный переход между доменами и снижает плотность магнитных зарядов на поверхности, что делает его энергетически выгодным для нанопроволок среднего диаметра.

1.4. Применение одномерных наноструктур

Одномерные магнитные наноструктуры представляют собой многообещающую область исследований с широким спектром приложений. Их уникальные магнитные свойства открывают новые горизонты в таких областях, как хранение данных, медицина, электроника, нейроморфные вычисления.

В большой степени интерес к одномерным магнитным наноструктурам связан с их широким спектром потенциальных применений, среди которых ключевое - хранение информации. Уменьшение размеров запоминающих элементов в устройстве повышает скорость записи/чтения и плотность битов на сантиметр. В традиционных магнитных жёстких дисках размер домена, на котором можно записать информацию, достиг своего физического предела, и последующее его уменьшение чревато вероятностью полной потери записанной информации из-за температурных флуктуаций. Перспективным решением этой проблемы может быть переход от плоских магнитных плёнок к массивам нанопроволок, ввиду их высокой анизотропии формы, способной удерживать намагниченность в однодоменном состоянии даже при размерах доменов, значительно более низких, чем те, которых можно достичь в тонких магнитных плёнках [100]. Однако такие системы имеют ряд нерешённых проблем, ограничивающих их в дальнейшем прикладном использовании, среди которых магнитостатические взаимодействия между соседями в массиве, а также сложные механизмы записи и считывания.

Ещё один перспективный метод основан на движении доменных стенок на так называемой «беговой дорожке» (racetrack memory), напоминающий уже устаревшие технологии записи информации на магнитных плёнках, где магнитные домены перемещались физически вместе с магнитным материалом путём вращения бобины, но в отличие от которых при использовании наноструктур предлагается запись данных в виде последовательности магнитных доменов, доменные стенки

между которыми можно двигать ток, и считывание информации по полярности магнитного поля, создаваемого в области считывающего сенсора, либо путем измерения туннельного магнитосопротивления элемента, подключенного к дорожке (рисунок 1.12) [101].

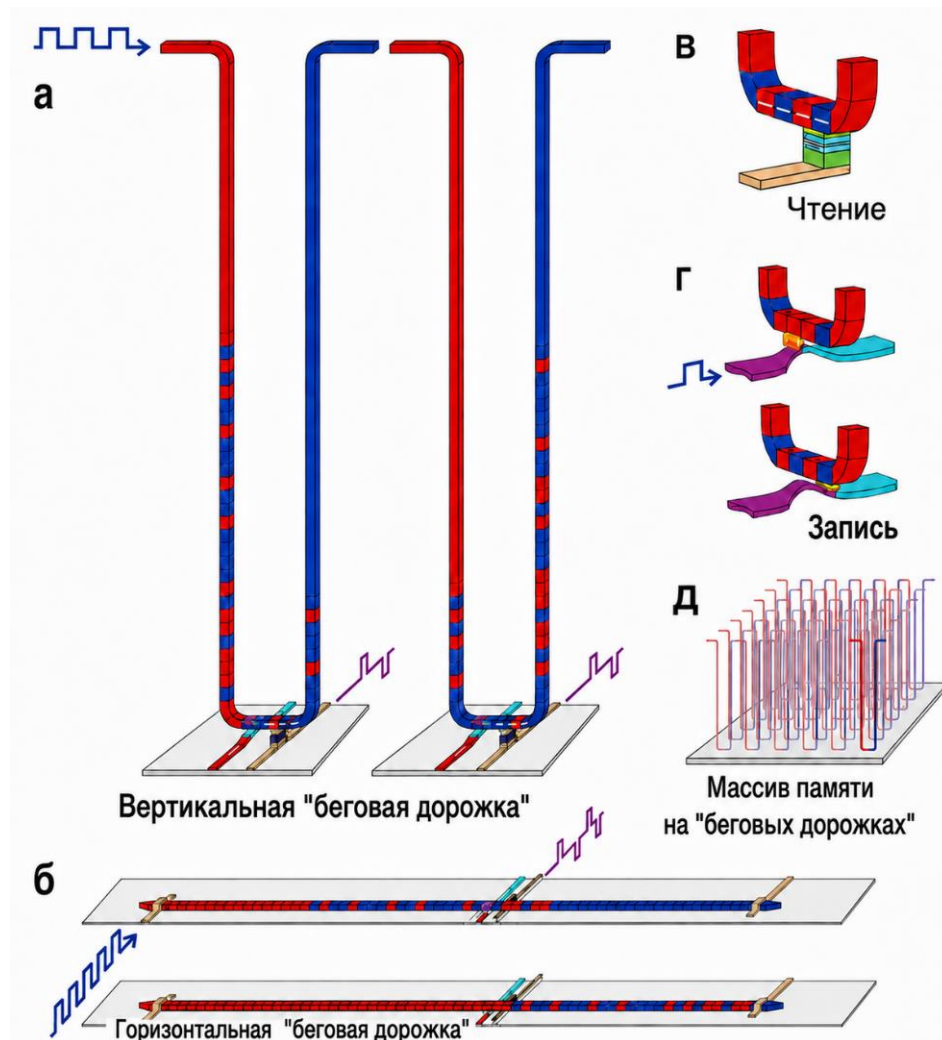


Рисунок 1.12. – (а) Принципиальная схема модели памяти на беговых дорожках. (б) Считывающий элемент (магнитный туннельный переход) на основе эффекта магнитосопротивления. Примеры процессов (в) чтения, (г) движения данных и (д) записи информации [101]

С использованием такого метода возможно преодоление ограничений, свойственных традиционным жёстким дискам, увеличения срока службы устройства, наряду с существенным увеличением скорости записи и чтения информации [102,103]. Тем не менее, в такой технологии остаётся нерешённым ряд проблем, ограничивающий их применение в реальных устройствах, среди которых

наиболее остро стоит проблема закрепления доменных стенок на дефектах поверхности нанопроволоки, а также сложный и затратный процесс планарного синтеза массивов таких наноструктур.

Перспективным направлением в области управления магнитными свойствами нанопроволок является создание многослойных структур. В работе [29], на основе системы Co-Pt демонстрируется успешный синтез многослойных нанопроволок с чередующимися сегментами с сильной и слабой анизотропией методом двухванного электроосаждения в пористые шаблоны, что позволяет точно контролировать толщину отдельных слоев в диапазоне от 3,3 до 427 нм. Предполагается, что сегменты с сильной анизотропией будут выступать в роли запоминающих элементов, сохраняя направление намагниченности параллельно или антипараллельно длинной оси нанопроволок, что соответственно будет определять «0» и «1» биты информации, в то время как в сегментах со слабой анизотропией будут содержаться доменные стенки, разделяющие эти биты. Считывание и запись информации планируется проводить путём пропускания через структуру спин-поляризованного тока, который может как двигать доменные стенки, записывая информацию, так и быть чувствительным к микромагнитной конфигурации системы для считывания данных. Предложенная авторами работы [104] новая структура памяти на основе движения вертикальных доменных стенок с использованием искусственного ферромагнетика (рисунок 1.13) направлена на решение проблемы управления доменными стенками. Ключевой особенностью является использование периодически чередующихся ферромагнитных слоев с сильной и слабой константой обменного взаимодействия, что позволяет эффективно контролировать ширину и положение доменной стенки. Как демонстрирует микромагнитное моделирование, оптимизация параметров таких слоев позволяет достичь чрезвычайно низкой критической плотности тока для сдвига доменной стенки, что открывает путь к созданию энергоэффективных устройств спинтроники.

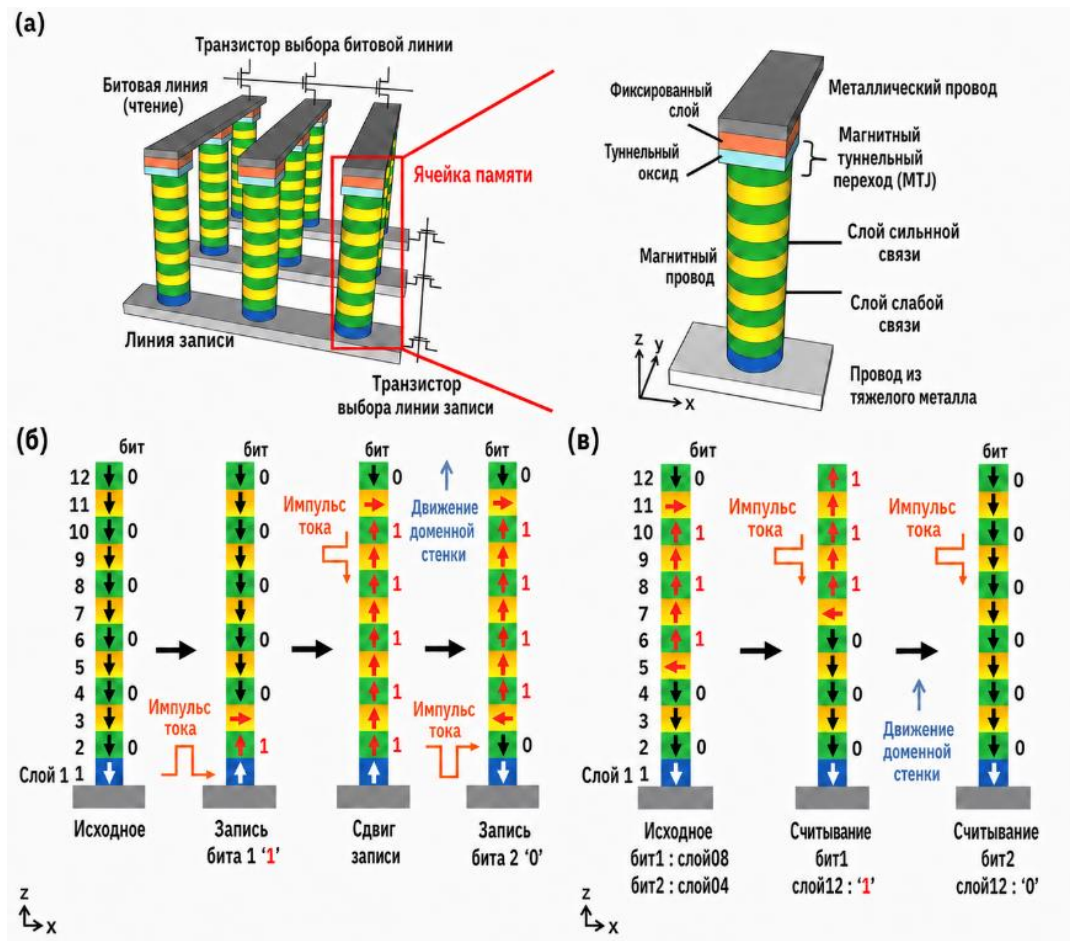


Рисунок 1.13. – (а) Схематическое изображение памяти на основе движения вертикальных доменных стенок с использованием искусственных ферромагнетиков. На левой панели показана матрица памяти с перпендикулярно расположенными строками и столбцами. Цилиндры внутри матрицы представляют собой многоразрядные ячейки памяти, выполненные на основе искусственных ферромагнетиков. Выбор конкретной ячейки осуществляется с помощью транзисторов в периферийной схеме. На правой панели показана детальная структура одной ячейки памяти. (б) Схема записи и (v) схема считывания данных в предложенной памяти. На схемах (б) и (v) цифры слева обозначают номера слоев от 1 до 12, а цифры справа от магнитных проволок, рядом со слоями сильной связи (зеленые слои), указывают на логическое состояние бита, определяемое намагниченностью слоев

В работе [28] предложен прототип трёхмерного хранилища данных, где записывающие элементы интегрированы прямо в беговую дорожку на основе магнитных нанопроволок, встроенных в пористую оксидную матрицу, что исключает необходимость внешних считывающих устройств (рисунок 1.14).

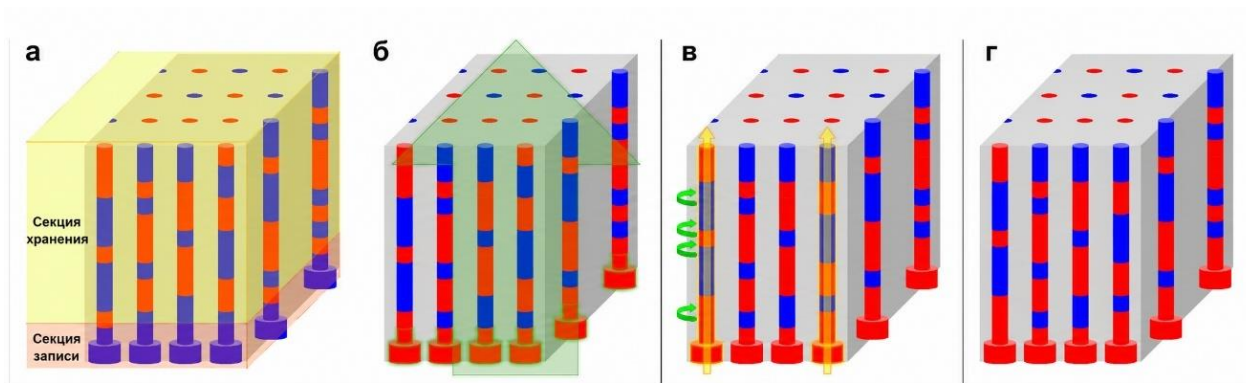


Рисунок 1.14. – Схематические изображения процессов (б) записи и (в) чтения в устройстве трёхмерной памяти типа «беговая дорожка», изменяющих хранимую информацию от начальной конфигурации (а) до конечной (г). Красные и синие сегменты соответствуют магнитным доменам, с намагниченностью, направленной вверх и вниз. Желтые стрелки на (в) указывают на приложение спин-поляризованного тока вдоль соответствующих нанопроволок [28]

Запись и считывание в такой системе реализуется пропусканием спин-поляризованного тока через дорожку, при этом соседние сегменты различаются по коэрцитивной силе из-за разницы их диаметра или за счёт тонкой настройки их кристаллической структуры.

Чувствительность нанопроволок к магнитному полю позволяет использовать их как сенсоры. Так, нанопроволоки Ni ($75 \text{ мкм} \times 300\text{--}500 \text{ нм}$), интегрированные в гибкие полиамидные цепи, демонстрировали изменение сопротивления при поле 7 кЭ благодаря эффектам гигантского и анизотропного магнитосопротивлений (GMR и AMR) [105,106]. В работе [107] создан кантилевер для магнито-силовой микроскопии (МСМ) на основе GaAs-проволоки с кристаллом MnAs, который измеряет магнитные силы через отклонение и позволяет картировать спиновые текстуры.

Нанопроволоки также находят своё применение в биомедицине. В работе [108] показано, что вращение вытравленных из пористой матрицы нанопроволок в циркулярно поляризованном поле вызывает локальный нагрев раковой опухоли (гипертермия), что приводит к её уничтожению. Эффективность такого процесса зависит от геометрии и магнитных свойств нанопроволок [109]. Кроме того,

благодаря анизотропии они перспективны для целевой доставки лекарств. В работе [110] показана возможность позиционирования суспензии Ni–Au нанопроволок микромагнитами. Исследования биосовместимости показали, что такие структуры не токсичны и полностью поглощаются клетками [110], а функциональные покрытия повышают их безопасность и эффективность.

1.5. Выводы к главе

Анализ научной литературы подтвердил, что исследование магнитных свойств одномерных наноструктур на основе переходных *3d*-металлов является актуальной задачей современной физики твёрдого тела и наномagnetизма.

Из анализа научных публикаций установлено, что пористые матрицы оксида алюминия являются лучшими кандидатами в качестве шаблонов для электроосаждения металлов, ввиду их химической инертности, механической жёсткости и низкому магнитному моменту. Электроосаждение нанопроволок в матрицы в свою очередь является одним из наиболее перспективных ввиду своей простоты, возможности контролировать геометрические параметры получаемых наноструктур, а также возможность получения массивов, содержащих миллиарды наноструктур за небольшой отрезок времени.

Установлено, что ключевыми факторами, определяющими магнитные свойства одномерных нанопроволок, являются геометрия, состав, структура материала и расстояние между элементами в массиве. В большинстве случаев магнитные свойства нанопроволок определяет их анизотропия формы, однако для нанопроволок Co существенный вклад вносит магнитокристаллическая анизотропия, конкурирующая с анизотропией формы и изменяющая эффективное магнитное поведение. Установлено, что магнитостатические взаимодействия в трёхмерно организованных массивах одномерных наноструктур исследованы ограниченно, что может быть связано со сложностью их экспериментального анализа. Обзор современных исследований выявил, что комплексных работ, посвящённых системному анализу конкуренции анизотропии формы и

магнитокристаллической анизотропии, особенно для массивов с нетривиальной геометрией и сегментацией состава, недостаточно.

Показано, что такие системы рассматриваются как перспективные объекты для использования в качестве магнитной памяти, сенсоров и агентов для таргетной доставки лекарств и уничтожения опухолей.

На основании литературного обзора обоснована актуальность диссертационного исследования, направленного на комплексное экспериментальное и теоретическое изучение конкуренции анизотропии формы и магнитокристаллической анизотропии, а также на разработку методов управления магнитными свойствами одномерных наноструктур. Решение этой задачи соответствует современным тенденциям развития спинтроники и открывает перспективы создания высокофункциональных устройств памяти и логики.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной главе описаны методы синтеза и исследования одномерных ферромагнитных наноструктур с различными геометрическими параметрами, использовавшиеся в представленной диссертационной работе. Описаны методы получения пористых матриц оксида алюминия, а также электрохимического осаждения в них переходных $3d$ металлов. Полученные наноструктуры были изучены с применением современных методов, позволяющих получить информацию о морфологии, структуре и магнитных свойствах наноразмерных структур. Геометрия одномерных наноструктур анализировалась с использованием методов растровой электронной микроскопии (РЭМ). Кристаллическая структура, фазовый состав и размер зерен исследовались методами рентгеновской дифракции. Состав одномерных наноструктур определялся с использованием энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Магнитные свойства анализировались на индукционном вибромагнитометре. Распределение коэрцитивных сил и диполь-дипольного взаимодействия в массивах наноструктур изучалось с помощью метода FORC (англ. First Order Reversal Curves)-диаграмм. Исследование магнитной структуры образцов проводилось методами магнитно-силовой микроскопии (МСМ). Для анализа конфигураций доменной структуры, распределения полей размагничивания и процессов перемангничивания использовалось микромагнитное моделирование.

2.1. Синтез пористых матриц оксида алюминия

Пористые матрицы оксида алюминия (Al_2O_3), использовавшиеся в работе в качестве шаблонов, формировались методом анодирования алюминия. Простейшая установка для анодирования включает в себя ванну с электролитом и два электрода, которые обычно подключаются к источнику питания в потенциостатическом режиме. В этой системе катодом служит пластина из благородного металла, а анодом - подготовленная алюминиевая пластина [65]. Подготовка поверхности алюминия включает отжиг, что позволяет снизить количество структурных дефектов и увеличить размер зерна. Подготовка

алюминия перед анодированием включает также механическую, химическую и электрохимическую полировку для уменьшения дефектов на поверхности [111]. Геометрические характеристики пористой матрицы во многом зависят от условий анодирования. Изменяя состав электролита, температуру, кислотность раствора, время и потенциал анодирования, можно контролировать диаметр, длину, порядок и однородность пор [69]. На рисунке 2.1 представлена зависимость потенциала анодирования от расстояния между порами при использовании различных потенциалов и электролитов.

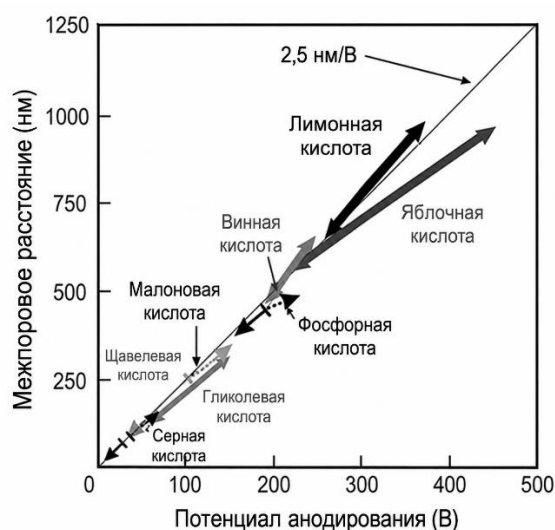


Рисунок 2.1. – Влияние потенциала анодирования на расстояние между порами для пористого оксида алюминия, полученного в различных электролитах. Пунктирные стрелки для фосфорной, щавелевой и серной кислот соответствуют жестким условиям анодирования [60]

Как правило, для пористой структуры оксида алюминия диаметр пор линейно пропорционален потенциалу анодирования с константой пропорциональности $\lambda_p \sim 1,29$ нм/В, $D_p = \lambda_p \cdot U$, где D_p – диаметр пор (нм), а U обозначает потенциал анодирования [112].

Наиболее распространенный метод мягкого анодирования осуществляется в двухэлектродной ячейке при температуре около 1-3 °С в кислой среде, например, в 0,3 М растворе щавелевой кислоты с постоянной разностью потенциалов в диапазоне 30–40 В на протяжении 1–3 часов. В процессе анодирования наблюдается изменение плотности тока, протекающего через систему, что связано

с изменением механизмов роста пор и толщины барьерного слоя. На начальном этапе тонкий барьерный слой под воздействием электрического тока начинает травиться преимущественно на дефектах, что соответствует высокой плотности тока, которая со временем резко уменьшается в результате образования зародышевых пор, после чего начинается медленный и равномерный рост плотности тока при росте пористой структуры. На этом этапе на дне пор происходят два параллельных процесса: травление барьерного слоя оксида алюминия и окисление чистого алюминия. При достижении равновесия между этими процессами плотность тока достигает стабильного значения, и в системе формируются гексагонально упорядоченные поры, напоминающие соты. При двухэтапном анодировании для достижения более упорядоченной структуры пор по всей их длине, удаление первичного неупорядоченного пористого слоя осуществляется при температуре около 60 °С в растворе ортофосфорной и хромовой кислот в течение 60 минут. Вторичное анодирование выполняется аналогично первому: в течение 3–12 часов в зависимости от требуемой толщины результирующей оксидной матрицы, в 0,3 М растворе щавелевой кислоты. После полноценного формирования пористой матрицы чистый алюминий травится в растворе соляной кислоты с хлоридом меди (II), а барьерный слой на дне пор растворяется при температуре около 60 °С в растворе ортофосфорной и хромовой кислот в течение 60 минут для получения цилиндрических каналов.

Подробное описание методики экспериментов по получению пористых матриц для каждого конкретного образца приведены в соответствующих разделах глав 3, 4 и 5.

2.2. Электроосаждение одномерных наноструктур

Электроосаждение в пористые матрицы является одним из наиболее распространенных методов синтеза одномерных наноструктур. Этот процесс включает восстановление ионов металлов из раствора под действием электрического тока, что приводит к росту нанопроволок внутри пор матрицы. Процесс электролиза, лежащий в основе этого метода, заключается в идущих

параллельно процессах окисления и восстановления. Положительно заряженные ионы в электролите двигаются к отрицательному электроду (катоде) и получают на нём электроны и восстанавливаются, в то время как отрицательно заряженные ионы отдают электроны на аноде и окисляются.

Простая ячейка для электроосаждения металлов состоит из двух электродов: катода, на котором восстанавливаются ионы металлов, и анода, который растворяется в процессе осаждения (рисунок 2.2). Поскольку пористая матрица оксида алюминия является диэлектриком, для создания одномерных металлических наноструктур с помощью электроосаждения необходимо сформировать проводящий слой на одной из её сторон. Для этого на одну из сторон матрицы наносят проводящий металлический слой, который будет выполнять роль катода и служить начальной точкой для роста наноструктур.

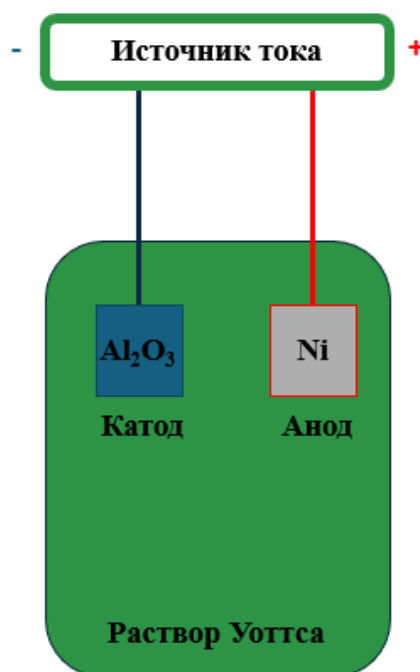


Рисунок 2.2. – Схематическое изображение простой электрохимической ячейки на примере электроосаждения Ni нанопроволок с использованием раствора Уоттса

Альтернативой методу с удалением барьерного слоя и нанесением проводящей пленки является травление оксида для уменьшения барьерного слоя между электролитом и чистым алюминием, который в этом случае используется как проводящий слой. Этот подход проще в реализации и снижает механические напряжения на пористой мембране. Однако его недостатком является

неконтролируемая зависимость структурных свойств одномерных наноструктур и скорости их роста от толщины оксидного слоя.

Осаждение может производиться в гальваностатическом или в потенциостатическом режимах, а также с использованием переменного тока или в импульсном режиме, в зависимости от необходимых свойств наноструктур. Потенциостатический режим позволяет получить поликристаллические нанопроволоки, в том числе с определённой текстурой, а также при соблюдении ряда условий, монокристаллы. Гальваностатический режим в свою очередь обеспечивает более точное управление длиной наноструктур, так как количество осаждаемого материала пропорционально заряду, прошедшему через систему.

Более подробное описание методов синтеза одномерных наноструктур приведено в соответствующих главах: электроосаждение Fe, Co, Ni, CoW нанопроволок в разделе 3.1, электроосаждение Ni нанопроволок типа «медуза» в разделе 4.2, электроосаждение двухсегментных Co/Ni нанопроволок типа «медуза» в разделе 5.1.

2.3. Растровая электронная микроскопия и элементный анализ

В данной работе использовался растровый электронный микроскоп (РЭМ) для исследования морфологии пористых оксидных матриц и нанопроволок. Основными компонентами электронного микроскопа являются вакуумная колонна, в которой размещены катод эмиссии, электромагнитные линзы для управления и фокусировки электронного луча, детектор электронов и предметный столик для образцов. В зависимости от целей исследования, в электронном микроскопе возможна регистрация как электронов, прошедших через образец, так и вторичных электронов, испускаемых атомами, возбужденными первичным пучком. В первом случае детектор располагается под образцом и фиксирует различную интенсивность электронного потока в разных областях исследуемого материала и такой метод называется просвечивающей электронной микроскопией. Во втором случае растровой или сканирующей электронной микроскопии детектор находится сбоку от столика с образцом, и электроны, испускаемые или отраженные от

поверхностных слоев образца, попадают в него, что позволяет создать изображение его поверхностной структуры (рисунок 2.3).

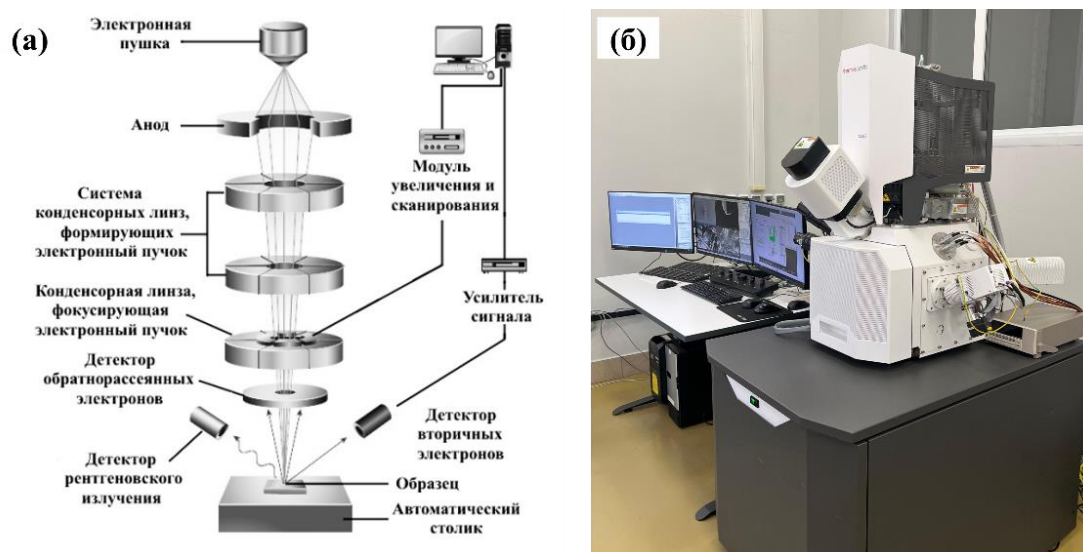


Рисунок 2.3. – (а) Принципиальная схема растрового электронного микроскопа [113], (б) РЭМ, используемый в данной работе

Морфология синтезированных в этой работе нанопроволок, как встроенных в пористую матрицу оксида алюминия, так и вытравленных из неё, изучалась с использованием РЭМ FEI ThermoScientific SCIOS2. Также были получены и проанализированы изображения поверхности пористых матриц оксида алюминия, и их сколов. РЭМ изображения использовались для определения диаметров нанопроволок, их длин и расстояний между их центрами – критически важных геометрических параметров для оценки анизотропии формы, магнитостатического взаимодействия и задания формы наноструктур в микромагнитной модели.

Электронные микроскопы часто оснащаются дополнительными модулями для структурного и элементного анализа материалов. Одним из популярных методов является энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДРС).

ЭДРС представляет собой аналитический метод, основанный на регистрации характеристического рентгеновского излучения, испускаемого атомами вещества при их возбуждении электронным пучком. При взаимодействии ускоренных электронов с атомами исследуемого образца происходит ионизация внутренних электронных оболочек, после чего электроны с более высоких уровней переходят

на освободившиеся места, сопровождаясь испусканием квантов рентгеновского излучения. Энергия этих квантов строго соответствует разности энергий электронных уровней и является уникальной для каждого химического элемента, что позволяет по положению и интенсивности линий в спектре определить качественный и количественный состав материала. В энергодисперсионной системе энергия рентгеновских квантов измеряется с помощью полупроводникового детектора, преобразующего энергию фотонов в электрические сигналы, величина которых пропорциональна энергии излучения. Таким образом, строится спектр зависимости интенсивности сигнала от энергии, где каждый пик соответствует определённому элементу. ЭДРС часто используется совместно с РЭМ, что позволяет проводить локальный элементный анализ с высокой пространственной разрешающей способностью - от единиц микрометров до сотен нанометров. Метод отличается высокой скоростью анализа, минимальными требованиями к подготовке образцов и возможностью исследования как массивных, так и наноструктурированных объектов, включая нанопроволоки, тонкие плёнки и многослойные покрытия. Благодаря совокупности этих преимуществ энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия является одним из наиболее распространённых инструментов для комплексной физико-химической характеристики материалов на микро- и наноуровне.

Для анализа элементного состава в данной работе использовался энергодисперсионный рентгеновский детектор EDAX TEAM. Анализ спектров позволяет не только определить состав образцов, но и по интенсивности зарегистрированного излучения установить процентное соотношение различных элементов. В современных электронных микроскопах также доступна возможность картирования пространственного распределения фаз путем возбуждения разных областей образца электронным пучком и регистрации локальных спектров. В данной работе полученные образцы исследовались методом ЭДРС для получения информации об их элементном составе, в частности в сегментированных Co/Ni нанопроволоках типа «медуза» этим методом подтверждалось заполнение соответствующих слоёв пористых матриц требуемым материалом.

2.4. Атомно-силовая и магнитно-силовая микроскопии

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) и магнитно-силовая микроскопия (МСМ) представляют собой методы сканирующей зондовой микроскопии, основанные на взаимодействии чувствительного зонда с поверхностью исследуемого образца. В основе АСМ лежит регистрация сил межатомного взаимодействия между остриём кантилевера и поверхностью, что позволяет получать трёхмерные изображения с нанометровым и даже субнанометровым разрешением. При сканировании кантилевер с закреплённым на конце остриём перемещается над поверхностью, а возникающие силы притяжения и отталкивания вызывают отклонения кантилевера, регистрируемые с помощью лазерного луча, отражающегося от его задней поверхности на фотодетектор. По величине и направлению отклонений строится топографическая карта поверхности, отражающая рельеф, шероховатость и морфологию исследуемого материала.

Магнитно-силовая микроскопия (МСМ) является модификацией АСМ, предназначенной для визуализации магнитных доменов и изучения распределения магнитных сил на поверхности образца. В этом методе используется кантилевер, на острие которого нанесено тонкое ферромагнитное покрытие, чувствительное к магнитным взаимодействиям. Измерения обычно проводятся в двух проходах: на первом регистрируется топография поверхности в режиме АСМ, а на втором – кантилевер сканирует на фиксированной высоте, детектируя отклонения, вызванные магнитными силами притяжения или отталкивания между зондом и доменной структурой. Таким образом, МСМ позволяет получать карту распределения магнитных контрастов, отражающих локальные вариации магнитного поля и ориентации доменов.

Сочетание АСМ и МСМ обеспечивает комплексное представление о морфологии и магнитных свойствах наноструктурированных материалов, включая нанопроволоки и тонкие плёнки, позволяя исследовать корреляцию между структурными особенностями и магнитным поведением на наноуровне.

В данной работе был использован магнитно-силовой микроскоп NT-MDT Ntegra Aura (рисунок 2.4 (в)), который позволил отобразить распределение

магнитных полей, создаваемых индивидуальными нанопроволоками, на основе чего были сделаны выводы о доменной конфигурации в исследованных образцах. Подробности методики исследования наноструктур методом MCM приведены в главах 4 и 5.

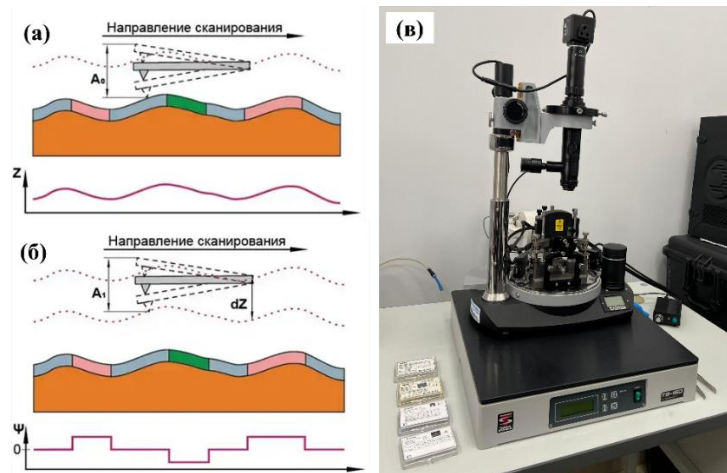


Рисунок 2.4. – Схематическое представление процесса сканирования MCM. (а) Первый проход - получение рельефа образца, (б) второй проход - отображение сдвига фазы. (в) Магнитно-силовой микроскоп, использованный в данной работе

2.5. Вибрационный магнитометр и метод FORC-диаграмм

Для исследования магнитных параметров нанопроволок использовался вибрационный магнитометр LakeShoreVSM 7400. Исследуемый образец, закрепленный на немагнитном держателе, помещается между сердечниками электромагнита, изображенными на рисунке 2.5. Максимальное поле, которое может создать электромагнит, используемый в данной работе, составляет ± 27 кЭ. Держатель приводится в колебательное движение с постоянной частотой и амплитудой. Переменное магнитное поле колеблющегося образца, согласно закону электромагнитной индукции, создает в измерительных катушках переменный ток, пропорциональный магнитному моменту образца. Сигнал измерительных катушек усиливается и регистрируется синхронным детектором. Полученное значение умножается на калибровочный коэффициент прибора для представления в единицах измерения магнитного момента m (эрг/Гс). Изменяя величину внешнего магнитного поля H , можно измерить зависимость $m = f(H)$, что позволяет исследовать процессы намагничивания. Основным результатом измерений на

таких приборах обычно являются петли магнитного гистерезиса и кривые намагничивания, по которым можно определить набор магнитных параметров, таких как, намагниченность насыщения M_s , коэрцитивная сила H_c , отношение остаточного магнитного момента к магнитному моменту в насыщении m_r/m_s и начальную и дифференциальную магнитную восприимчивость. Особенностью этого метода является интегральный характер измеренных параметров. Это значит, что массивы нанопроволок, могут быть исследованы только как единая система, а значит параметры одной нанопроволоки определить с помощью вибромагнитометра затруднительно. Также вибрационный магнитометр является удобной платформой для реализации различных дополнительных методов исследований наноструктур, таких как четырёх-зондовый метод исследования магнитосопротивления, температурные исследования, FORC-метод и диаграммы Прейзаха.

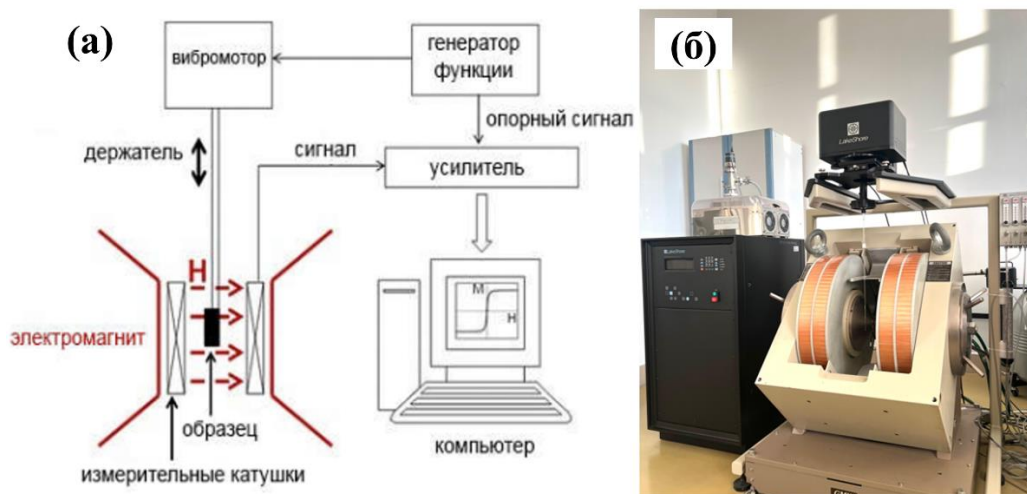


Рисунок 2.5. – (а) Принципиальная схема вибрационного магнитометра и (б) вибромагнитометр, использованный в данной работе

Измерения методом FORC (First order reversal curves) также проводились с помощью вибрационного магнитометра LakeShore VSM7400 для всех образцов. Метод FORC диаграмм представляет собой полезный инструмент для анализа массивов магнитостатически связанных магнитных наноструктур. В последнее время этот метод становится всё более популярным среди исследователей в области наномagnetизма, поскольку позволяет получить важную информацию о распределении коэрцитивных сил и полей взаимодействия в образцах. Модель

Прейзаха [114], описывающая магнитные материалы как совокупность независимых доменов, чье магнитное поведение можно представить как комбинацию простейших гистерезисных петель, известных как гистероны, является основой для данного метода. Сам FORC-метод был предложен Майергойцем [115] как усовершенствование модели Прейзаха, позволяющее преодолеть её ограничения и анализировать скачки Баркгаузена, связанные с необратимым изменением намагниченности в системе, принимая во внимание неоднородное распределение коэрцитивных сил и полей взаимодействия. Для получения FORC-диаграмм необходимо измерить набор кривых перемангничивания, каждая из которых начинается с определенного значения поля H_r .

$$H_r = H_s - (H_{step} \cdot n) \quad (2.1)$$

где H_s – поле насыщения, H_{step} – величина шага, n – номер кривой. Величина шага H_{step} выбирается такой, чтобы соотношение разрешения итоговой FORC диаграммы и затраченного на эксперимент времени было оптимальным.

После достижения H_s , H уменьшается до значения поля старта H_r и увеличивается с постоянным шагом H_{step} обратно до H_s . Для следующей кривой семейства H_r задаётся в соответствии с формулой 2.1, и кривая снимается с тем же шагом опять вплоть до поля насыщения H_s . Эксперимент заканчивается, когда снято всё семейство кривых и H_s последней кривой равняется полю насыщения образца в обратном направлении $H_R = -H_s$ (рисунок 2.6).

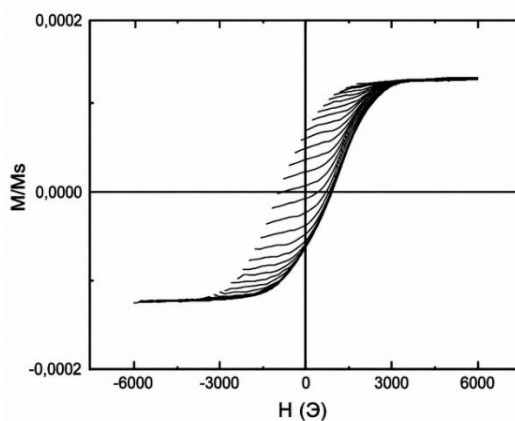


Рисунок 2.6. – Типичное семейство кривых перемангничивания первого порядка для системы сильно взаимодействующих Fe нанопроволок. Количество кривых $n=60$

В результате каждая точка полученного семейства будет определена тремя параметрами: предысторией системы, определённой полем старта H_i , внешним магнитным полем H и соответствующей этим двум параметрам намагниченностью M . С помощью смешанной производной второго порядка можно получить распределение плотностей состояния ρ такой системы:

$$\rho(H_R, H) = -\frac{1}{2} \frac{\partial [M(H_R, H) - M(H_R)]}{\partial H_R \partial H} \quad (2.2)$$

Итоговая диаграмма может принимать вид, представленный на рисунке 2.7.

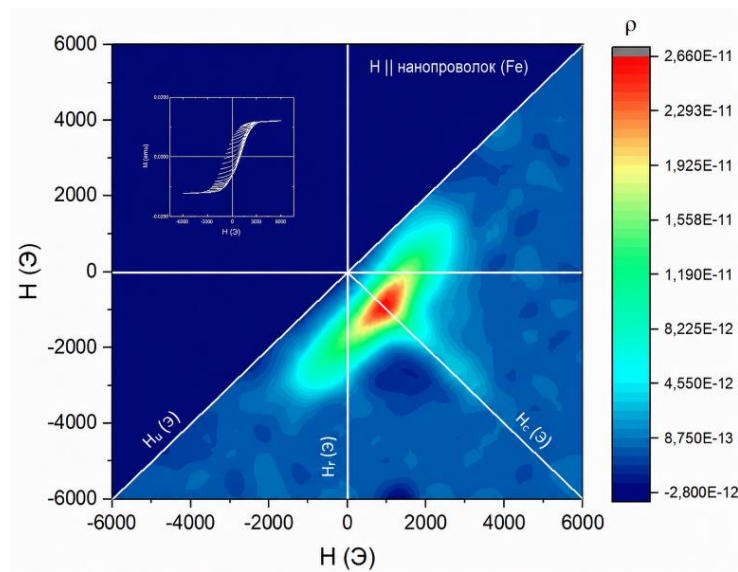


Рисунок 2.7. – Пример FORC–диаграммы и семейств кривых (во вставке) массива Fe нанопроволок, в котором преобладают необратимые процессы перемагничивания

Согласно работе [116], поле взаимодействия H_u в массивах наноструктур можно разбить на две составляющие – локальное H_l и общее (глобальное) H_g поля взаимодействия:

$$H_u = 2H_l - H_g \quad (2.3)$$

Локальное поле H_l , характерное для магнитостатических взаимодействий в одной наноструктуре, обычно характеризуется меньшими полями H_u . Общее же поле H_g , описывающее взаимодействие между структурами в массиве, требует больших H_u из-за больших расстояний между взаимодействующими структурами. В различных системах эти взаимодействия могут проявляться на FORC-диаграмме

как в виде их суперпозиции, так и с существенным преобладанием одного типа взаимодействий над другим.

От координат H_r и H можно перейти к более наглядным координатам коэрцитивной силы H_c и полей взаимодействия H_u :

$$H_c = \frac{(H - H_R)}{2} \quad (2.4)$$

$$H_u = \frac{(H + H_R)}{2} \quad (2.5)$$

Переход к таким координатам позволяет принимать каждую горизонтальную строку в полученной матрице соответственно снятым кривым, что упрощает анализ диаграмм. Для проведения качественного анализа возможно получение значений H_c и H_u из профилей FORC-диаграммы. Профили снимаются параллельно соответствующим осям на пиковых значениях распределения плотности состояний ρ . Минимальные и максимальные значения H_c в системе находятся на полувысоте профиля распределения вдоль соответствующей оси, H_u находится как сумма модулей положительных и отрицательных значений, разделённая на два.

2.6. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ (РСА) является одним из основных методов исследования структуры материалов на атомном уровне. Этот метод основан на взаимодействии рентгеновских лучей с веществом, что позволяет получить информацию о расположении атомов в кристаллической решетке, а также о фазовом составе и других структурных характеристиках образцов. РСА широко используется в различных областях науки и техники, включая материаловедение, химию, физику и биологию. Основы рентгеноструктурного анализа заключаются в принципе дифракции рентгеновских лучей. Когда рентгеновские лучи падают на кристаллический материал, они рассеиваются на атомах, что приводит к образованию дифракционной картины. Угол и интенсивность рассеянных лучей зависят от структуры кристаллической решетки. Процесс РСА включает несколько ключевых этапов. Подготовка образца: он должен быть кристаллическим и,

желательно, однородным, поскольку для аморфных материалов применяются другие методы анализа. Измерение дифракционных данных: рентгеновский аппарат генерирует рентгеновские лучи, которые направляются на образец, а дифракционные лучи фиксируются детектором. Анализ данных: полученные данные обрабатываются с помощью специализированного программного обеспечения для определения параметров кристаллической решетки, фазового состава и других характеристик.

Преимущества рентгеноструктурного анализа включают высокую точность и разрешение, возможность анализа различных типов материалов и широкий спектр информации о структуре. Однако существуют и ограничения этого метода. Например, для успешного применения РСА необходимо наличие кристаллической структуры; интерпретация данных может быть сложной для многокомпонентных систем; также существует ограниченная возможность изучения аморфных или поликристаллических материалов.

В данной работе была охарактеризована структура нанопроволок, встроенных в пористую матрицу из оксида алюминия, с помощью порошкового дифрактометра Kolibri (НКЦ «Буревестник») при комнатной температуре. Анодом рентгеновской трубки в данной установке является медь (излучение $\text{Cu-K}\alpha$), соединенная с линейным детектором Muthen2 в геометрии Брэгга–Брентано. С помощью РСА были определены фазовый состав и текстура кристаллической структуры нанопроволок, что критично для анализа магнитокристаллической анизотропии. Кристаллическая структура была уточнена методом Ритвельда с использованием программного обеспечения TOPAS 4.2. Экспериментальные дифракционные картины были аппроксимированы с помощью программного обеспечения Fityk. Размер кристаллов был рассчитан с использованием формулы Шеррера. Подробности методики РСА для каждого типа образцов изложены в экспериментах в главах 3–5.

2.7. Микромагнитное моделирование

Понимание не только интегрального магнитного поведения массивов наноструктур на макроуровне, но и частного поведения единичных нанопроволок на микроуровне требует привлечения дополнительных методик, в том числе расчётных. Так, в данной работе было использовано микромагнитное моделирование процессов перемагничивания как отдельных нанопроволок, так и их массивов. Микромагнитное моделирование позволяет довольно точно описать магнитное поведение наноструктур и обширно используется в научных работах [117,118]. Правильно построенная модель позволяет интерпретировать полученные экспериментальные данные, а также может давать информацию о свойствах образцов, которые сложно или невозможно измерить практически. Микромагнитное моделирование заключается в числовом решении уравнения Ландау–Лифшица–Гилберта [119], описывающего взаимодействие макроспинов и изменение намагниченности в однородно намагниченных областях:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma_0 \left(\vec{M} \times \vec{H}_{eff} - \alpha \vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt} \right) \quad (2.6)$$

где $\vec{M}$ – намагниченность некоторой области образца, $\vec{H}_{eff}$ – эффективное внешнее магнитное поле, α – параметр затухания, γ_0 – электронное гиромагнитное соотношение: $\gamma_0 = \frac{ge}{2m_e c}$, g – множитель Ланде, e и m_e – заряд и масса электрона, c – скорость света в среде.

Основное отличие данного метода от атомистического заключается в том, что намагниченность в микромагнитном моделировании присваивается не отдельному атому, а определённому объёму образца. Этот объём представляет собой упрощённую модель группы связанных ферромагнитной обменной связью магнитных спинов. Размеры такой ячейки должны быть достаточно малыми, чтобы описывать мелкие микромагнитные структуры, такие как доменные стенки, но при этом не слишком малыми, чтобы не игнорировать кристаллическую структуру исследуемого материала. Поэтому обычно выбирается размер ячейки, который по

всем трём осям не превышает Δd для данного материала. Эта величина вычисляется по формуле:

$$\Delta d = \sqrt{\frac{2A_{ex}}{(4\pi M_s)^2}} \quad (2.7)$$

Размеры ячейки в микромагнитном моделировании обычно выбираются в диапазоне от 3 до 10 нм, где A_{ex} – обменная энергия, а M_s – намагниченность насыщения материала. Однако для ускорения расчетов, расширения исследуемых областей или решения специфических задач возможно увеличение размера ячейки. Это может привести к возникновению расчетных артефактов и потере информации о мелких микромагнитных структурах.

Уравнение 2.6 описывает прецессионное движение намагниченности M , принимая во внимание, в наиболее простом случае, обменную энергию A_{ex} , энергию Зеемана E_{Zeem} и энергию размагничивающего поля E_{demag} . Эти компоненты в совокупности формируют полную магнитную энергию простой магнитной системы E_{tot} :

$$E_{tot} = A_{ex} + E_{Zeem} + E_{demag} \quad (2.8)$$

В зависимости от исследуемого образца дополнительно могут учитываться энергия магнитной анизотропии системы E_{anis} , энергия взаимодействия Дзялошинского – Мория E_{DMI} , энергия взаимодействия со спин-поляризованным током E_j , энергии тепловых флуктуаций E_{therm} , энергия взаимодействия Рудермана–Киттеля – Касуя – Иосиды E_{RKKY} . Тогда уравнение полной энергии такой системы будет выглядеть как:

$$E_{tot} = A_{ex} + E_{Zeem} + E_{demag} + E_{anis} + E_{therm} + E_{DMI} + E_j + E_{RKKY} \quad (2.9)$$

Таким образом, распределение намагниченности в состоянии с минимальной энергией E_{tot} находится численным методом разностей конечных элементов. При каждой итерации магнитные моменты в ячейках будут изменять своё направление таким образом, чтобы итоговая энергия системы уменьшилась, т. е. $\frac{\partial E_{tot}}{\partial t} < 0$. Этот процесс будет продолжаться, пока вся система не достигнет состояния, при котором $\frac{\partial E_{tot}}{\partial t} = 0$ или близкого к нулю значения.

В данной работе микромагнитное моделирование проводилось с использованием программной среды MuMax³ [120]. В MuMax³ используется метод разностей конечных элементов, который представляет геометрию в виде кубической сетки. Этот подход обеспечивает простоту в создании геометрии, однако может приводить к неточностям при моделировании объектов с высокой пространственной кривизной. Геометрические параметры нанопроволок задавались на основании данных синтеза или сканирующей электронной микроскопии. Из-за наличия локальных минимумов энергии результаты микромагнитного моделирования могут быть ненадежными, поэтому их необходимо сопоставлять с экспериментальными данными, такими как петли магнитного гистерезиса или изображения доменной структуры, полученные с помощью методов магнитной силовой микроскопии.

Микромагнитное моделирование позволило проследить эволюцию доменной структуры под действием внешнего поля и выявить вклад различных энергий в процессы перемагничивания. В частности, была получена информация о распределении размагничивающих полей индивидуальных нанопроволок, что недоступно для прямого экспериментального наблюдения. Микромагнитные расчёты для полученных нанопроволок подтвердили экспериментальные выводы: для образцов с малыми диаметрами наблюдается преобладание анизотропии формы и однодоменное состояние, в то время как в Co наноструктурах с высоким показателем магнитокристаллической анизотропии моделирование выявило наличие неоднородных магнитных состояний, обусловленных конкуренцией анизотропий. Эти результаты детально обсуждаются в главах 4–5.

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ НАНОПРОВОЛОК Fe, Co, Ni, CoW

Магнитные свойства наноструктур в значительной степени зависят от их геометрических характеристик и кристаллической структуры, в связи с чем первый этап работ в рамках данной диссертации был посвящён изучению взаимосвязи этих параметров на примере массивов одномерных нанопроволок с простой цилиндрической геометрией, но с разным составом и кристаллической структурой.

Сильная анизотропия формы обычно определяет магнитное поведение ферромагнитных наноструктур, если их размеры меньше 100 нм хотя бы в одном измерении. Нанопроволоки, относящиеся к так называемым одномерным ферромагнитным наноструктурам с высоким соотношением сторон, обладают выраженной анизотропией формы вытянутого эллипсоида, что обычно определяет ориентацию о.л.н. параллельно их длинной оси и приводит к образованию однодоменного состояния [121] в отсутствие внешнего магнитного поля, с направлением намагниченности приоритетно вдоль длинной оси наноструктуры. Такое магнитное поведение уникально по сравнению с 0D, 2D и 3D наноструктурами и во многом определяет широкий спектр потенциальных применений ферромагнитных нанопроволок в нанoeлектронике и биомедицине [18]. Возможность управления эффективной анизотропией таких наноструктур без изменения их формы открывает дополнительные перспективы для создания устройств, основанных на сложных физических явлениях.

Плотное расположение наноструктур в массиве приводит к возникновению нового типа анизотропии, который обусловлен сильными магнитостатическими взаимодействиями между соседними объектами и создаёт эффект саморазмагничивания. В системе плотноупакованных нанопроволок это может существенно изменить их коллективное магнитное поведение, что приводит к переключению отдельных наноструктур при более высоких внешних магнитных полях, изменяет наклон петли гистерезиса и снижает эффективную анизотропию образца [77]. Этот тип анизотропии особенно важен для массивов наноструктур из

материалов с высокой намагниченностью насыщения, таких как Fe и его сплавы, и определяется морфологией нанопроволок и расстояниями между ними в матрице [36]. Хотя такие взаимодействия часто рассматриваются как нежелательные из-за эффектов саморазмагничивания или агломерации [118,122], их можно использовать для снижения коэрцитивной силы [123] или возбуждения спиновых волн [124].

Еще одним аспектом, влияющим на эффективную анизотропию массивов нанопроволок, является кристаллическая структура используемого материала. Магнитокристаллическая анизотропия часто незначительна для поликристаллических материалов с кубической решеткой из-за их многоосных легких направлений и низкой величины константы анизотропии. Напротив, материалы с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой, такие как Co, могут обладать сильной одноосной магнитокристаллической анизотропией даже в поликристаллических наноматериалах, которая значительно влияет на магнитные свойства образца и в отдельных случаях может переориентировать о.л.н. с параллельного направления относительно длинной стороны наноструктур на перпендикулярное [125]. В научной литературе описана возможность эффективного управления магнитокристаллической анизотропией Co нанопроволок, полученных методом электроосаждения, путём изменения ориентации текстурирования поликристалла в процессе его роста. Для этого были предложены различные подходы, включая управление потенциалом электроосаждения [87], составом электролита и уровнем его pH, а также приложение внешнего магнитного поля во время синтеза наноструктур [126,127]. Способность управлять магнитокристаллической анизотропией Co может позволить контролировать доменную структуру и общее магнитное поведение нанопроволок с сохранением их формы, что откроет новые возможности для создания мультибитных запоминающих устройств или устройств памяти на «беговых дорожках» [101].

В этой главе описано исследование влияния разных морфологических и структурных свойств электроосажденных ферромагнитных нанопроволок Fe, Co и

Ni на их эффективную магнитную анизотропию и магнитное поведение, в частности на магнитостатические взаимодействия в массиве и доменную структуру. Также в главе описан подход для управления магнитокристаллической анизотропией цилиндрических нанопроволок посредством градиентного легирования Co немагнитным W, определяющий нетривиальное магнитное поведение таких систем. В п. 3.1. описан синтез пористых матриц оксида алюминия и электроосаждение Fe, Co и Ni нанопроволок. Исследованы морфологические параметры пористых матриц и электроосажденных наноструктур. Чтобы пренебречь влиянием разных геометрических параметров пористых матриц, в работе использовались шаблоны, полученные с одинаковыми параметрами анодирования для всех образцов нанопроволок Fe, Co и Ni. В главе 3.2. приведены исследования кристаллической структуры нанопроволок Fe, Co, Ni методом рентгеновской дифракции. Результаты исследований магнитных свойств и FORC диаграмм, которые позволяют изучать поле эффективной макроскопической магнитной анизотропии приведены в п. 3.3. Было выявлено необычное поведение полей взаимодействий в массиве, связанное с неравномерной длиной нанопроволок или магнитокристаллической анизотропией. Показано, что стандартная теория среднего поля в исходной формулировке не описывает эффекты сильной магнитокристаллической анизотропии и неравномерной длины, поэтому её необходимо дополнить членами, учитывающими эти факторы. На основе полученных экспериментальных данных о морфологии, кристаллической структуре и магнитных свойствах была реализована микромагнитная модель для качественного анализа магнитного поведения подготовленных образцов, которые приведены в п. 3.4. Влияние доли W на магнитокристаллическую анизотропию и магнитные свойства исследованы в п. 3.5. Выводы по главе приведены в п. 3.6.

3.1. Синтез пористых матриц Al_2O_3 и электроосаждение Fe, Co, Ni нанопроволок

Три пористых матрицы были синтезированы в общей электрохимической ячейке одновременно и при одинаковых условиях роста для минимизации влияния

геометрических параметров шаблонов на магнитное поведение синтезированных с их использованием нанопроволок различного состава.

Пористые шаблоны оксида алюминия были синтезированы двухступенчатым анодированием алюминия [65]. Перед анодированием пластины алюминия (99,995%, «Гирмет») размерами $20 \times 12 \times 0,5$ мм³ были электрохимически отполированы в растворе HClO_4 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:4) при плотности тока 500 мА/см² в течение 60 с использованием лабораторного источника тока Agilent 6030A. Анодирование проводилось в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при 0–1 °С и потенциале 31 В с медным противоэлектродом. После первого этапа оксид алюминия стравливался в течение 30 мин в смеси кислот H_2CrO_4 и 5% H_3PO_4 при 60 °С, после чего проводилось второе анодирование в течение 4 ч при тех же условиях. После образования пористой матрицы нужной длины неокисленный алюминий с её обратной стороны стравливался в растворе 0,08 М CuCl_2 и 8% HCl . Для получения сквозных пор путём удаления барьерного слоя на дне пор образцы дополнительно травились в смеси кислот H_2CrO_4 + 5% H_3PO_4 (60 °С, 5 мин). Микроскопические изображения со стороны дна пор приведены на рисунке 3.1 (а–в).

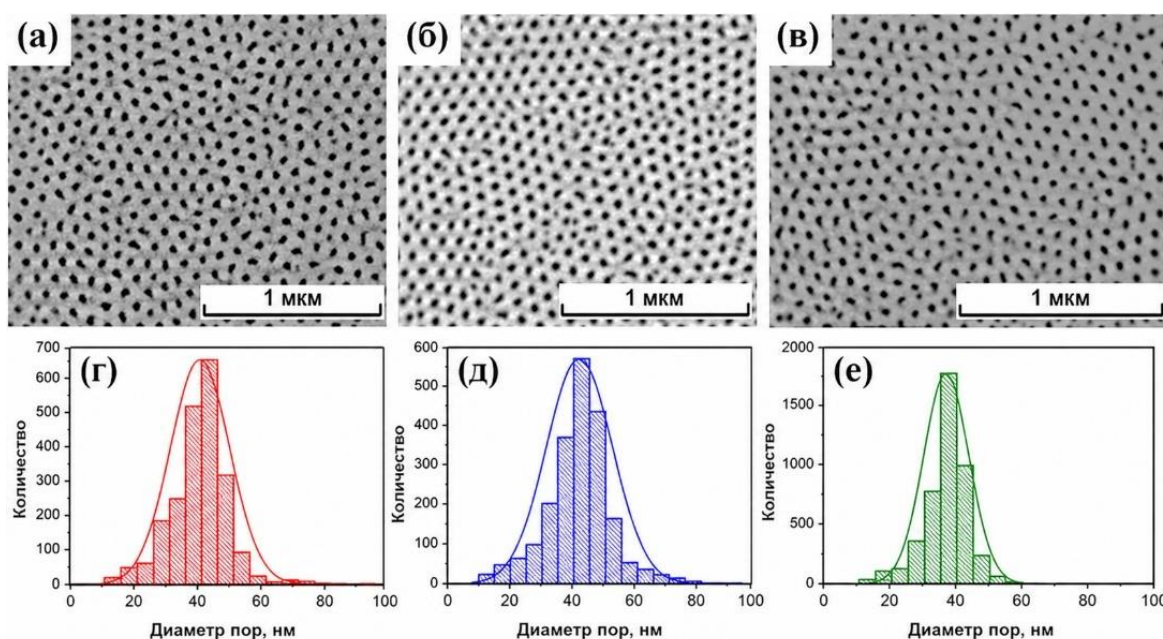


Рисунок 3.1. – Микроизображения пористых матриц оксида алюминия со стороны дна пор, использованных для получения (а) нанопроволок Fe, (б) Co и (в) Ni, а также (г-е) распределение размеров их пор

Геометрические характеристики пор рассчитаны из данных растровой микроскопии с помощью программного обеспечения FIJI [128]. Диаметры пор составили 37 ± 7 , 39 ± 9 и 43 ± 7 нм, расстояния между центрами 89 ± 12 , 86 ± 11 и 83 ± 14 нм для пористых матриц Fe, Co и Ni соответственно. Нормальное распределение диаметров пор показано на рисунке 3.1 (г–е). Коэффициент пропорциональности между диаметром пор и напряжением анодирования составил 1,25, что соответствует литературным значениям [60].

Нанопроволоки Fe, Co и Ni были осаждены в полученные шаблоны методом электроосаждения, подробно описанным в п. 2.2. Для создания проводящего слоя лицевая сторона шаблонов из оксида алюминия была покрыта слоем Ag толщиной 500 нм, нанесённым с помощью самодельной системы термического испарения. Напыление поддерживалось под углом 45° между нормалью к поверхности шаблона и источником испарения для достижения эффекта самозатемнения с целью предотвращения попадания материала в поры и формирования сплошной пленки. Каждый из образцов был помещен в электрохимическую ячейку в качестве катода с соответствующим электролитом при комнатной температуре: $\text{FeCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ с противоэлектродом из Fe; $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ с противоэлектродом из Co; $\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O} + \text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$ с противоэлектродом из Ni для получения нанопроволок Fe, Co и Ni, соответственно. Нанопроволоки выращивались с использованием источника Keithley SourceMeter 2460 путем подачи напряжения 1 В в потенциостатическом режиме в течение 15 минут.

Морфология синтезированных наноструктур была исследована на поперечном сечении шаблона с помощью РЭМ, как показано на Рисунке 3.2. Диаметр нанопроволок, измеренный с такой перспективы, был немного больше диаметра пор в шаблоне и составлял около 45 ± 7 нм для всех образцов. Эта разница может быть обусловлена немного меньшим диаметром пор на поверхности из-за неравномерного травления их куполообразного дна. Расстояние между соседними нанопроволоками совпадало с измеренным расстоянием между центрами соседних пор и составляло 85 нм (рисунок 3.1). Анализ снимков РЭМ показал, что, несмотря на одинаковое время роста, нанопроволоки Fe имели крайне неравномерное

распределение длины, тогда как длины других образцов были гораздо более равномерными (рисунок 3.2): $l_{\text{Fe}} = 2,3 \pm 0,8$ мкм, $l_{\text{Co}} = 2,9 \pm 0,3$ мкм, $l_{\text{Ni}} = 2,0 \pm 0,2$ мкм. Как показал анализ литературы, различная длина не должна радикально влиять на анизотропию формы и магнитное поведение отдельных нанопроволок [118], поскольку увеличение соотношения сторон выше 10 не приводит к изменению размагничивающего фактора, а в работе [120] соотношение сторон полученных нанопроволок составляло около 1 к 50–100. Тем не менее, значительная неоднородность длин в массиве, наблюдаемая в массиве нанопроволок Fe, могла изменить пространственное распределение магнитных зарядов на одном конце нанопроволок, вызывая серьезные изменения магнитных свойств массива.

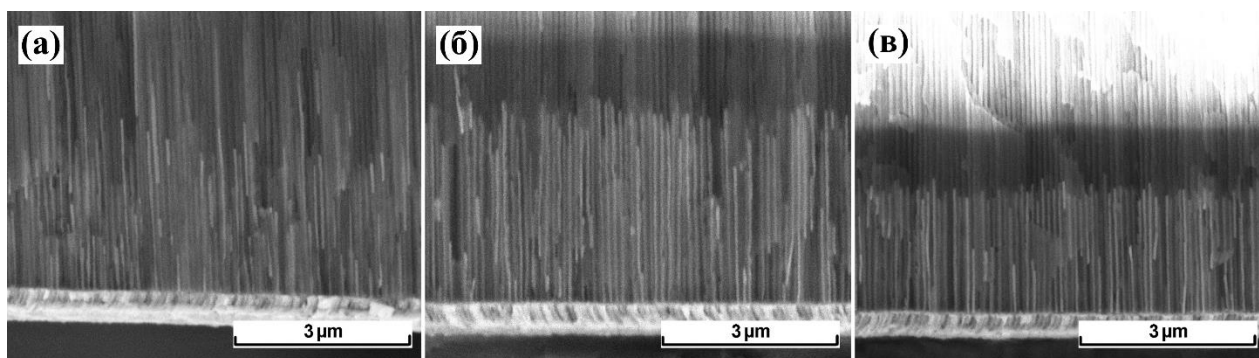


Рисунок 3.2. – Микроизображения массивов нанопроволок (а) Fe, (б) Co и (в) Ni на поперечном сечении пористой матрицы оксида алюминия

3.2. Рентгеноструктурный анализ Fe, Co, Ni нанопроволок

Для анализа кристаллической структуры полученных образцов была использована рентгеновская дифракция. Кристаллическую структуру нанопроволок, встроенных в пористую матрицу оксида алюминия, характеризовали при комнатной температуре с помощью порошкового дифрактометра Kolibri (ИЦ «Буревестник»). Анод рентгеновской трубки – медь (излучение Cu-K α), сопряженная с линейным детектором Muthen2 в геометрии Брэгга-Брентано. Уточнение кристаллической структуры проводилось методом Ритвельда с использованием программного обеспечения TOPAS 4.2. Весовой коэффициент отклонения (R2) при расчетах не превышал 7%. Аппроксимация экспериментальных дифракционных картин проводилась с помощью

программного обеспечения Fityk. Размер кристаллов рассчитывался по формуле Шеррера.

Дифракционные картины показаны на рисунке 3.3 и обобщены в таблице 3.1. Отражений шаблона Al_2O_3 не обнаружено, что предполагает его аморфную структуру. Фазовый состав образцов представлен в виде чистых Fe, Co и Ni в соответствующих образцах и плотноупакованного гранецентрированного (ГЦК) Ag из проводящего слоя. Сигнал от Ag находится в избытке и перекрывает некоторые отражения металлов, поэтому расчет областей когерентного рассеяния проводился по отражениям, которые не перекрываются отражениями серебра. Средние размеры кристаллов для всех образцов были рассчитаны как 40–50 нм.

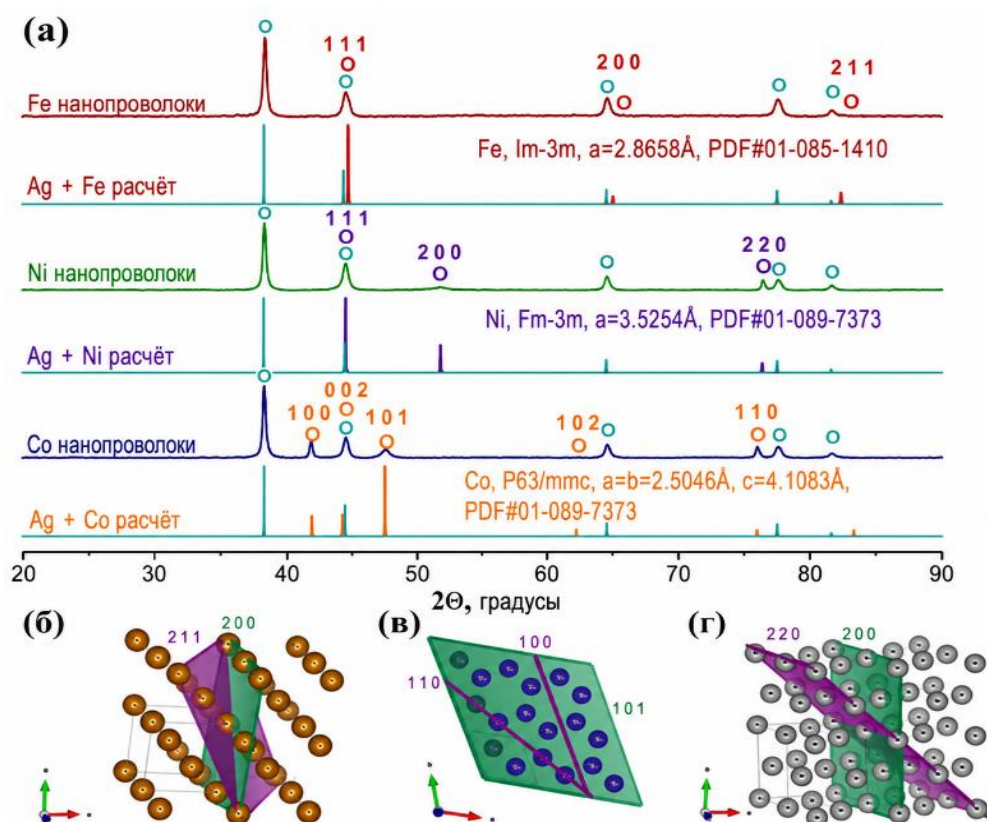


Рисунок 3.3. – (а) Дифракционные картины полученных нанопроволок в сравнении с теоретическими дифракционными картинами металлов. Атомные структуры (б) Fe, (в) Co и (г) Ni с отмеченными плоскостями преимущественной ориентации

Fe в образцах представлено в виде объёмно-центрированной (ОЦК) фазы. Предпочтительную ориентацию определить из полученных данных было проблематично из-за сильного перекрытия отражений. Отражение $(2\ 0\ 0)$ также

крайне слабое, а значения областей когерентного рассеяния (таблица 3.1) находятся в диапазоне 20 нанометров. Рефлекс (2 1 1) слабо выражен из-за малого массового отношения Fe к Ag и также расположен под большими углами. Co присутствует в виде единственной ГПУ-фазы. Интенсивности отражений в ГПУ-фазе Co могут указывать на наличие некоторой текстуры, приводящей к предпочтительной ориентации оси *c* поперек направления нанопроволоки, что ожидается для Co, выращенного при $U = 1$ В [10]. Ni присутствует в виде кубической фазы, ориентацию в направлении [1 1 1] трудно обнаружить из-за перекрытия отражений, но заметна четкая ориентация в плоскости (2 2 0).

Исходя из массового соотношения металлов к Ag, можно заметить, что кинетика роста нанопроволок более благоприятна для Co. Стоит отметить, что полученные значения размеров нанопроволок на основе РЭМ нельзя сравнивать с данными о размерах кристаллитов, так как значения обычно согласуются лишь в ориентировочном виде, в то время как значения, полученные с помощью РД, приводятся лишь как дополнительное доказательство полученной структуры нанопроволок [129].

Таблица 3.1. – Наблюдаемая кристаллическая структура и плоскости в соответствующих образцах

Материал	Кристаллическая структура	Массовое отношение к серебру, wt. %	Плоскость
Fe	Кубическая, $Im-3m$ (229), $a=b=c=2,8658$ Å	11	(200)
			(211)
Co	Гексагональная, $P6_3/mmc$ (194), $a=b=2,5046$ Å, $c=4,1083$ Å	40	(100)
			(101)
			(220)
Ni	Кубическая, $Fm-3m$ (225), $a=b=c=3,5454$ Å	22	(200)
			(220)

В описанных расчетах не учитывался фактор анизотропии напряжений в материале, который из-за перекрытия рефлексов должен рассчитываться с использованием таких моделей как неформальная модель деформации напряжений.

3.3. Магнитные свойства и FORC-исследование Fe, Co, Ni нанопроволок

Для детального анализа магнитных свойств измерения петель гистерезиса, угловых зависимостей и FORC-диаграмм для массивов нанопроволок, встроенных в пористую матрицу оксида алюминия, проводились с использованием вибрационного магнитометра LakeShore VSM 7400. Угловые зависимости исследовались в зависимости от угла θ между **H** и длинной стороной нанопроволок в диапазоне от 0° до 180° с шагом 20° . Диаграммы FORC измерялись при максимальном $H = \pm 6$ кЭ с шагом изменения $H_{\text{step}} = 200$ Э, что позволило получить набор из 60 минорных петель для каждой диаграммы. Полученные петли гистерезиса и угловые зависимости m_r/m_s и H_c показаны на рисунке 3.4.

Во всех исследованных образцах было обнаружено, что легкая ось намагничивания ориентирована параллельно длинной оси нанопроволок. При **H**, направленном параллельно длинной оси нанопроволок, коэрцитивная сила была определена как $H_c = 985, 555$ и 905 Э для образцов Fe, Co и Ni соответственно. При перпендикулярной ориентации **H** она была определена как $H_c = 88, 569$ и 66 Э для нанопроволок Fe, Co и Ni соответственно. Отношения остаточной намагниченности к насыщению оказались равными $m_r/m_s = 0,56, 0,24$ и $0,83$ в параллельном **H** и $m_r/m_s = 0,01, 0,13$ и $0,04$ в перпендикулярном **H**. Поля насыщения были определены как $H_s = 1678, 3882$ и 714 Э в параллельном **H** и $H_s = 11265, 8466$ и 3989 Э в перпендикулярном **H**. Более низкое значение M_r нанопроволок Fe по сравнению с нанопроволоками Ni (рисунки 3.4 (а) и (в) соответственно) при намагничивании в параллельном **H** можно объяснить гораздо более высокой намагниченностью насыщения M_s у Fe, что приводит к сильным магнитостатическим взаимодействиям в массиве, вызывающим эффект саморазмагничивания, который снижает общую намагниченность образца в отсутствие **H**. Величина m_r нанопроволок Co (рисунок 3.4 (б)) в параллельном **H** значительно ниже, чем у других образцов, что не может быть связано только с магнитостатическими взаимодействиями в массиве, так как намагниченность насыщения M_s Co выше чем у Ni. Такое поведение может быть следствием наличия магнитокристаллической анизотропии, направленной преимущественно

перпендикулярно длинной оси нанопроволок и вызванной образованием ГПУ фазы Co с текстурированием в направлении, перпендикулярном их длинной стороне, которое было описано в п. п. 3.2. Как было показано в главе 1, при низком потенциале электроосаждения Co возможно образования поликристалла, текстурированного в направлении, перпендикулярном длинной оси нанопроволок, обуславливающего направление одноосной магнитокристаллической анизотропии, ориентированной перпендикулярно анизотропии формы. Как было показано в других работах [87], такое текстурирование может существенно уменьшать остаточную намагниченность в массивах Co нанопроволок.

Как показали угловые измерения, зависимость H_c от θ достаточно уникальна для каждого из исследованных образцов (рисунок 3.4 (г)). Так, H_c для нанопроволок Fe остается в основном неизменным в диапазоне углов θ от 0 до 60° , после чего резко уменьшается до значений, близких к нулю при 90° . В отличие от других образцов, нанопроволоки Co демонстрируют практически изотропное поведение H_c , показывая отсутствие сильных изменений при различных углах приложенного $\mathbf{H}$. Нанопроволоки Ni характеризуются плавным уменьшением H_c при увеличении θ от 0 до 60° , за которым следует резкое уменьшение при θ , близком к 90° . Причиной такого поведения может являться, прежде всего, комбинация анизотропии формы и магнитостатических взаимодействий в массивах нанопроволок Fe и Ni , к которым добавляется одноосная магнитокристаллическая анизотропия в Co , которая напрямую влияет на их H_c .

Отношение m_r/m_s (рисунок 3.4 (д)) показывает схожую картину изменения в зависимости от направления $\mathbf{H}$ для нанопроволок Fe и Ni . В таких системах наблюдается плавное уменьшение этой величины в диапазоне от 0 до 60° , после чего при приближении к $\theta = 90^\circ$ уменьшение становится значительно более явным. Это свидетельствует о сильной одноосной магнитной анизотропии нанопроволок Fe и Ni , обусловленной их формой и направленной вдоль их длинной стороны. В нанопроволоках Co величина m_r/m_s остается на одном уровне, демонстрируя почти изотропное поведение массива в $\mathbf{H}$, направленном под разными углами. Это также свидетельствует о возможном присутствии дополнительной анизотропии,

направленной перпендикулярно анизотропии формы, которая может быть магнитокристаллической анизотропией текстурированной фазы ГПУ Co.

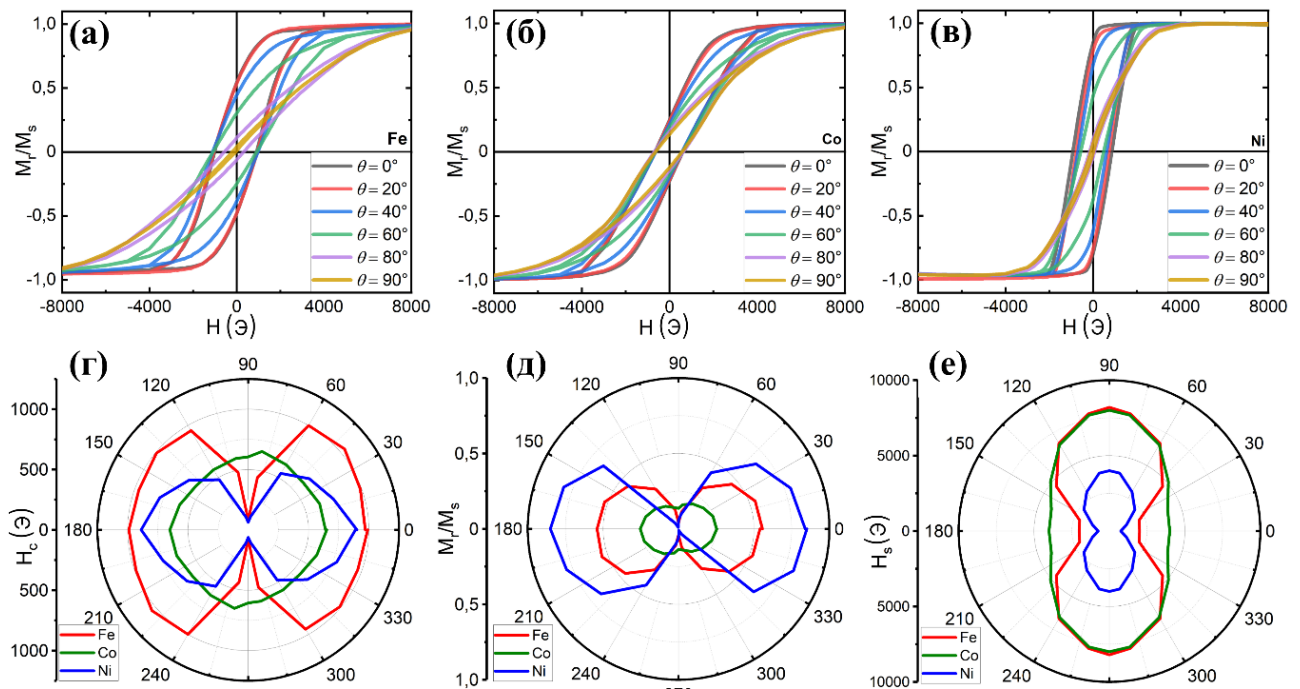


Рисунок 3.4. – Петли магнитного гистерезиса массивов нанопроволок из (а) Fe, (б) Co и (в) Ni, полученные при разных углах θ между $\mathbf{H}$ и длинной стороной нанопроволок. Угловые зависимости (г) коэрцитивной силы H_c , (д) отношения остаточной намагниченности к намагниченности насыщения M_r/M_s и (е) поля насыщения H_s . При $\theta = 0^\circ$ $\mathbf{H}$ направлено параллельно длинной оси нанопроволок, $\theta = 90^\circ$ $\mathbf{H}$ – перпендикулярно

Хотя по значениям m_r/m_s и H_c нанопроволоки Co выглядят почти изотропными, значения поля насыщения H_s резко изменяются при изменении направления $\mathbf{H}$ (рисунок 3.4 б). Это указывает на то, что анизотропия формы по-прежнему доминирует в системе, несмотря на сильное магнитостатическое взаимодействие и магнитокристаллическую анизотропию, при этом о.л.н. направлена параллельно длинной стороне нанопроволок, как и в других образцах.

Для более детального изучения магнитных свойств были проведены исследования массивов ферромагнитных нанопроволок с использованием метода FORC-диаграмм [130,131]. FORC является мощным инструментом исследования массивов магнитостатически связанных наноструктур, позволяющий определять поле эффективной макроскопической магнитной анизотропии H_u и распределение

коэрцитивных сил H_c . Диаграммы FORC в $\mathbf{H}$, направленном параллельно длинной оси нанопроволок, показаны на рисунке 3.5. Распределение плотности состояний ρ , полученное для каждого образца, имело уникальные особенности, однако его общая форма имела схожие свойства для всех образцов - основной пик высокой интенсивности был вытянут вдоль поля эффективной макроскопической магнитной анизотропии оси H_u , и довольно узкий и однородный вдоль оси H_c . Каждый из образцов также имел второй пик меньшей интенсивности, который наиболее сильно проявил себя в массивах Co нанопроволок. Так как H_c особенно чувствительна к любым отклонениям формы в нанопроволоках с диаметром около 50 нм, довольно узкое распределение H_c является прямым следствием однородной морфологии нанопроволок в исследованных образцах.

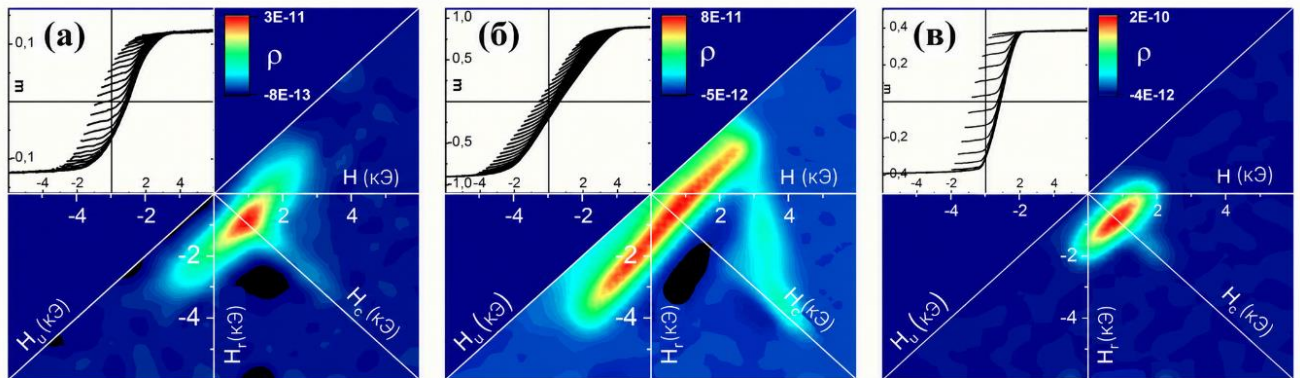


Рисунок 3.5. – FORC диаграммы массивов нанопроволок (а) Fe, (б) Co и (в) Ni во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}$, направленном вдоль их длинной оси. Вставки показывают соответствующие наборы минорных кривых намагничивания

Основной пик FORC-диаграммы, отражающий магнитное поведение массива цилиндрических нанопроволок Fe, характеризуется распределением H_c от 549 до 1388 Э, при этом H_u достигает 2042 Э. Второй пик ρ с интенсивностью около 1/13 от основного, со значительно более высоким значением H_c от 2318 до 3289 Э, но с незначительным $H_u = 300$ Э, может представлять наличие паразитных магнитных наноструктур с морфологией, отличной от нанопроволок и не связанных магнитостатически с остальной частью массива. В отличие от других образцов, максимальная интенсивность основного пика на FORC- диаграммах для

нанопроволок Fe имеет куполообразную форму вдоль оси H_u , что может отражать неравномерную длину нанопроволок в этом образце. Разброс длин в образце приводит к неравномерному распределению H_u из-за сильно отличных расстояний между полюсами на концах соседних нанопроволок.

FORC-диаграмма Co нанопроволок резко отличается от диаграмм для Fe и Ni образцов. Основной пик на диаграммах представлен со сдвигом в сторону более низких коэрцитивных сил, с диапазоном H_c от 69 до 938 Э. Такой сдвиг может быть связан с наличием сильной магнитокристаллической анизотропии, которая может снижать коэрцитивную силу нанопроволок. Нанопроволоки Co характеризуются более высоким максимальным H_u , чем у Fe, достигая $H_u = 2500$ Э, что довольно нетипично если принимать во внимание тот факт, что намагниченность насыщения M_s у Co заметно меньше, чем у Fe ($M_s \approx 1400$ и 1700 кА/м соответственно), а расстояния между нанопроволоками в массиве у этих образцов одинаковы. Исходя из этого можно было ожидать, что наблюдаемая величина H_u в нанопроволоках Co будет существенно меньше, чем в образце Fe, если бы эта величина была обусловлена только диполь-дипольным взаимодействием между соседними структурами. Поэтому можно еще раз предположить большой вклад в наблюдаемую величину H_u магнитокристаллической анизотропии, которая может изменять доменную структуру нанопроволок, а затем и характер магнитостатических взаимодействий в массиве. Нанопроволоки Co имеют значительно более выраженный, по сравнению с другими образцами, второй пик распределения ρ с интенсивностью около $1/3$ от основного, смещенный в область высоких коэрцитивных сил. Распределение коэрцитивных сил этого пика находится в диапазоне H_c от 2707 до 4250 Э, а поле взаимодействия также незначительно – $H_u = 200$ Э. Наличие этого пика также может указывать на наличие в системе паразитных магнитных наноструктур.

Форма диаграммы распределения FORC нанопроволок Ni похожа на таковую у Fe, с основным пиком с коэрцитивными силами в диапазоне H_c от 507 до 1147 Э и более чем в два раза меньшим максимальным полем $H_u = 860$ Э, что обусловлено меньшей намагниченностью насыщения Ni и отсутствием

магнитокристаллических эффектов как в Co. На FORC-диаграмме, как и у остальных образцов, присутствует второй пик, интенсивностью около $1/7 \rho$ от основного, распределение коэрцитивных сил H_c которого находится в диапазоне от 1366 до 2075 Э, а поле эффективной макроскопической магнитной анизотропии близко к нулю $H_u = 250$ Э. Наличие второго пика во всех исследованных образцах, скорее всего, обусловлено особенностями используемых пористых шаблонов или самого процесса электроосаждения, допускающего рост паразитных магнитных наноструктур.

3.4. Оценка эффективного поля магнитной анизотропии

Теория среднего поля позволяет оценить размагничивающее поле системы магнитных нанопроволок следующим образом [132]:

$$H_{d\perp} = 2\pi \cdot M_s \cdot (1 - 3 \cdot p) \quad (3.1)$$

$$H_{d\parallel} = 4\pi \cdot M_s \cdot p, \quad (3.2)$$

где p — доля объема, занимаемая нанопроволоками, M_s — намагниченность насыщения, $H_{d\perp}$ — размагничивающее поле для перпендикулярного и параллельного $H_{d\parallel}$ направления внешнего магнитного поля относительно длинной оси нанопроволоки. Это поле вносит основной вклад в эффективное поле макроскопической магнитной анизотропии, обуславливающее магнитостатические взаимодействия H_u в массиве, и измеряется либо методом ферромагнитного резонанса [90,133,134], FORC-методом [130,131], либо как величина, обратно пропорциональная тангенсу угла наклона петли гистерезиса [19,135]. В то время как ансамбль нанопроволок одинаковой длины можно рассматривать как плоскопараллельную пластину, фактор размагничивания которой проявляется в уравнениях (3.1), (3.2), ансамбль нанопроволок разной длины, наблюдаемый в образце Fe, следует рассматривать как пластину с шероховатым рельефом. Поправки к размагничивающему полю, связанные с такой шероховатостью, были изучены в [136] и введены в уравнения (3.3), (3.4) в виде соответствующих модификаций:

$$H_{d\perp} = 2\pi \cdot M_s \cdot \left(1 - \left(1 + 2 \cdot \left(1 - 2\pi\Delta^2/\lambda \cdot l\right)\right) \cdot p\right) \quad (3.3)$$

$$H_{d\parallel} = 4\pi \cdot M_s \cdot p \cdot \left(1 - 2\pi\Delta^2/\lambda \cdot l\right) \quad (3.4)$$

где l — средняя длина нанопроволоки, Δ — амплитуда отклонений от средней длины нанопроволоки, λ — характерная длина волны неоднородности рельефа ансамбля нанопроволок. Оставшиеся вклады в H_u можно выразить как:

$$H_{u\perp} = H_{d\perp} + (H_{text} + H_{surface} + H_{me}) \quad (3.5)$$

$$H_{u\parallel} = H_{d\parallel} - (H_{text} + H_{surface} + H_{me}) \quad (3.6)$$

где H_{text} — вклад магнитокристаллической анизотропии, связанной с текстурой в системе кристаллитов, составляющих нанопроволоку [84,134,137], $H_{surface}$ — вклад поверхностной анизотропии [138], H_{me} — вклад магнитоупругой анизотропии [139]. Значения, рассчитанные с использованием уравнений (3.3–3.6), представлены в таблице 3.2 для всех образцов.

Таблица 3.2. – Поле эффективной макроскопической магнитной анизотропии H_u и оценка полевых вкладов различной природы

Образец	$H_{u\perp}$, кОе (экспер.)	$H_{u\parallel}$, кОе (экспер.)	$H_{d\perp}$, кОе (ур. 3.3)	$H_{d\parallel}$, кОе (ур. 3.4)	$H_{text} + H_{surface} + H_{me}$, кОе	
					(ур. 3.5)	(ур. 3.6)
Fe	6,5±0,5	1,5±0,2	6,5	2,1	0	0,6
Co	4,3±0,5	2,3±0,2	3,7	3,3	0,6	1,0
Ni	2,3±0,4	0,82±0,06	1,3	1,2	1,0	0,4

Близость значений $H_{u\parallel}$, определенных из наклона кривых намагничивания, и значений, характеризующих амплитуду поля взаимодействия на FORC-диаграммах, является аргументом в пользу применимости теории среднего поля к исследуемым ансамблям нанопроволок. Расчеты H_d с использованием уравнений (3), (4), учитывающие только разброс длин нанопроволок, показывают согласие с экспериментальным значением в случае $H_{d\perp}$ в нанопроволоках Fe. В остальных случаях наблюдаются различия между $H_{u\perp}$ и $H_{u\parallel}$, определенными из наклона петли гистерезиса, и $H_{d\perp}$ и $H_{d\parallel}$, рассчитанными по уравнениям (3.3), (3.4). Эта оценка качественно объясняет, что наблюдаемое значение $H_{u\parallel}$ в нанопроволоках Fe меньше, чем в нанопроволоках Co именно из-за большей неоднородности длины нанопроволок Fe (раздел 3.1). Согласно уравнениям (3.5), (3.6), различие между H_u

и H_d может быть связано с дополнительным вкладом, который является суммой магнитокристаллической, магнитоупругой и поверхностной магнитной анизотропии. Разделение этих вкладов представляется слишком сложной задачей, поэтому в таблице 3.2 представлена оценка полного вклада $H_{\text{text}} + H_{\text{surface}} + H_{\text{me}}$.

Согласно [138] вклад поверхностной анизотропии можно оценить как $2k_s/(DM_s)$, где D – диаметр нанопроволоки, а k_s – константа поверхностной анизотропии. При $k_s \approx 0,1$ эрг/см³, можно вычислить $H_{\text{surface}} = 0,026, 0,032$ и $0,089$ кЭ для Fe, Co и Ni соответственно. Таким образом, поверхностный вклад в эффективное поле анизотропии можно считать пренебрежимо малым. Константа магнитострикции Co существенно ниже констант Fe и Ni, тогда как локальная магнитная анизотропия Co существенно выше. Это дает основание связать наблюдаемые значения дополнительного вклада в эффективное поле магнитной анизотропии с магнитоупругим эффектом в нанопроволоках Fe и Ni. Поскольку этот эффект должен зависеть от геометрии измерения образца, то становятся понятными различия в значениях H_{me} , измеренных для разных ориентаций поля относительно длинной оси нанопроволок.

Для Co нанопроволок следует учитывать важный вклад магнитокристаллической анизотропии, усредненной в системе текстурированных кристаллитов. Однако, по-видимому, этот вклад не единственный, в противном случае можно было бы ожидать совпадения значений H_{text} , оцененных для разных ориентаций H относительно длинной оси нанопроволок. Происхождение этого различия можно понять, принимая во внимание эффект выхода магнитного потока с боковых поверхностей в нанопроволоках Co, упомянутый при FORC измерениях (раздел 3.3) и более подробно рассмотренный в следующем разделе 3.5. Это явление означает, что условия, необходимые для справедливости теории среднего поля, выполняются существенно хуже, и поэтому анализ оценок, полученных на основе уравнений (3.5), (3.6), вряд ли можно считать корректным.

3.5. Микромагнитное моделирование доменной структуры и полей рассеяния нанопроволок Fe, Co, Ni

Для получения более полной картины магнитного поведения массивов одномерных наноструктур на микроуровне было использовано микромагнитное моделирование в программной среде MuMax³ [120]. Основные понятия микромагнитного моделирования представлены в главе 2.7.

Размер ячейки в модели был выбран равным 3 нм, чтобы корректно задать массив нанопроволок и разрешить размеры кристаллитов в модели. Общие размеры моделирования были заданы как 330×300 нм² с высотой пространства моделирования, установленной как 3000, 3100 и 2250 нм для массивов нанопроволок Fe Co и Ni соответственно, согласно длинам, определённым из РЭМ анализа. На границах моделируемой области в плоскости, перпендикулярной длинной оси нанопроволок, были заданы периодические граничные условия для нивелирования граничных эффектов. По результатам анализа морфологии (раздел 3.1) в полученное моделируемое пространство было помещено 16 нанопроволок диаметром 40-50 нм и длиной от 1700 до 3000 нм для Fe, от 2900 до 3100 нм для Co и от 1950 до 2250 нм для Ni. Расстояние между нанопроволоками r_{int} варьировалось в диапазоне от 70 до 85 нм. За исключением длины, никакие другие геометрические параметры нанопроволок и их массива не менялись от образца к образцу, в соответствии с использованием шаблонов из оксида алюминия с одинаковой морфологией. Намагниченность насыщения M_s материала изменялась в диапазоне $\pm 10\%$ от табличного значения для соответственных материалов, что обусловлено поликристаллической структурой полученных нанопроволок, а также повышенным наличием примесей и дефектов, характерных для метода электрохимического осаждения [120]. Так, значение M_s было установлено равным 1,6, 1,4 и 0,4 МА/м, а константа обменной жесткости A_{ex} была определена как 21, 30 и 9 пДж/м для Fe, Co и Ni нанопроволок, соответственно. Для Fe и Ni нанопроволок кубическая магнитокристаллическая анизотропия была задана с использованием константы первого порядка $K_{c1} = 48,0$ и $5,7$ кДж/м³, соответственно. Для образца Co устанавливалась одноосная

магнитокристаллическая анизотропия $K_{u1} = 520$ кДж/м³. Все образцы были разделены на кристаллиты размером 40 нм в соответствии с результатами структурного анализа (раздел 3.2) с использованием функции трёхмерного разбиения Вороного. В нанопроволоках Co в каждом зерне задавалось случайное направление оси магнитокристаллической анизотропии, в основном в плоскости, перпендикулярной длинной стороне образца. Длина вектора, определяющего направление анизотропии, была задана случайным образом в диапазоне 0–30% вдоль длинной оси нанопроволоки, тогда как в плоскости, перпендикулярной длинной стороне нанопроволок, его длина была задана равной 0–100%, что позволило имитировать текстурирование поликристалла, наблюдающееся в Co нанопроволоках.

Сравнение смоделированных и экспериментально полученных петель магнитного гистерезиса для каждого из образцов представлено на рисунке 3.6.

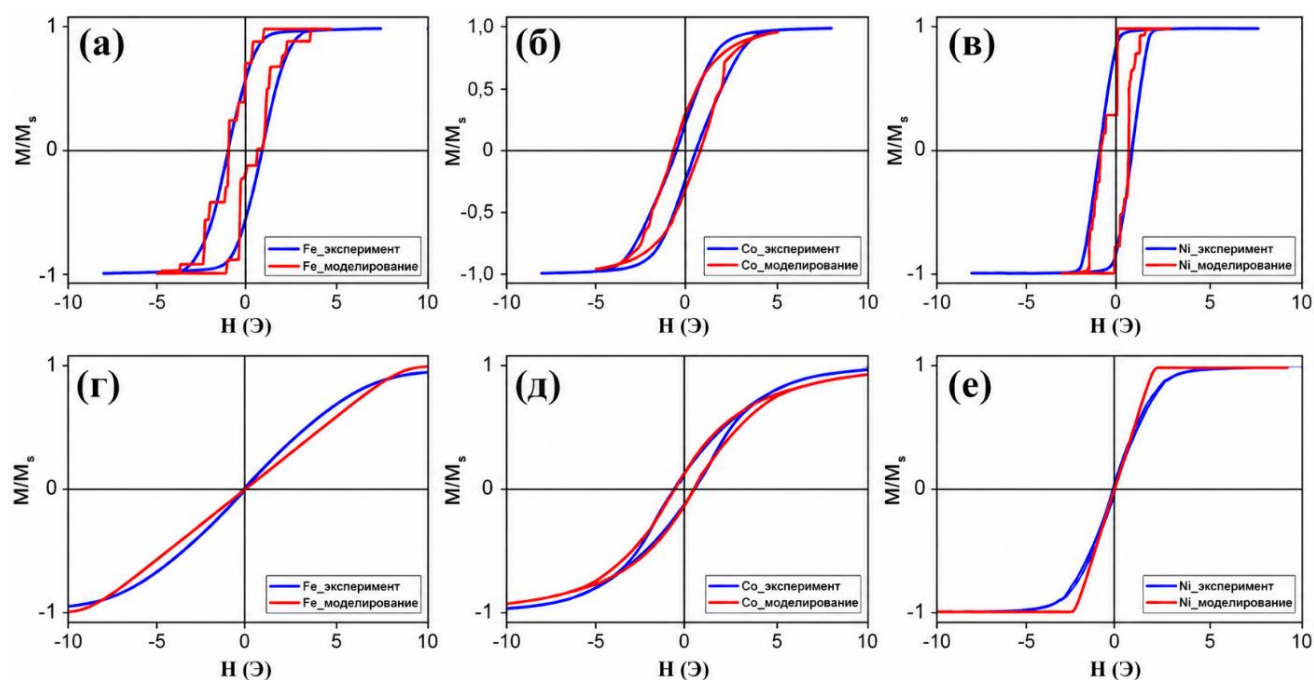


Рисунок 3.6. – Сравнение экспериментальных (синяя линия) и смоделированных (красная линия) петель магнитного гистерезиса во внешнем магнитном поле, приложенном (а-в) параллельно и (г-е) перпендикулярно длинной оси нанопроволок (а, г) Fe, (б, д) Co и (в, е) Ni

Для получения петель гистерезиса был смоделирован массив, состоящий из 16 нанопроволок. Полученные петли гистерезиса показали хорошее перекрытие

для всех образцов в обоих направлениях **H**, с небольшими различиями из-за невозможности точного воспроизведения всех свойств экспериментального образца. Для получения представления о микромагнитной конфигурации и магнитостатических взаимодействиях в массивах исследуемых нанопроволок их размагниченное состояние было смоделировано в MuMax³ и визуализировано с помощью программного обеспечения ParaView. Как показало моделирование, нанопроволоки Fe сохраняли однодоменное состояние с локализованными на их концах магнитными полюсами (рисунок 3.7). Распределение поля рассеяния B_{demag} показало, что из-за неравномерной длины замыкание магнитного потока в массиве происходило не только на соседних нанопроволоках, но и на наноструктурах, имеющих сопоставимую длину и расположенных гораздо дальше в массиве. Такое поведение B_{demag} можно объяснить существенной разницей в длине соседних нанопроволок, достигающей микрометрового масштаба. Расстояние до соседней нанопроволоки может быть не самым близким, а ближайший полюс в ансамбле может находиться на нанопроволоке сопоставимой длины, но гораздо дальше ближайших соседей. На другом конце нанопроволок, контактирующих с проводящим слоем Ag, магнитные полюса выровнены в одной плоскости, поэтому с этой стороны массива межструктурная связь должна быть намного сильнее. Высокое значение намагниченности насыщения Fe позволяет поддерживать интенсивные взаимодействия в массиве даже в условиях сильной неравномерности длин нанопроволок, что приводит к интенсивному наклону экспериментальной петли гистерезиса.

В отличие от других образцов, размагниченное состояние нанопроволок Co (рисунок 3.7) представляло собой сложную неоднородную микромагнитную структуру. Ориентация намагниченности в определенных областях была перпендикулярна длинной оси нанопроволок. Такая микромагнитная конфигурация является прямым следствием конкуренции между сильной анизотропией формы, направленной параллельно длинной оси нанопроволоки, и магнитокристаллической анизотропией, направленной преимущественно поперек её длинной оси. Как показывает распределение полей рассеяния B_{demag} (рисунок

3.7), сложная доменная структура является источником магнитного потока, выходящего за границы нанопроволоки и замыкающегося на ближайшем соседе в массиве. Хотя нанопроволоки Fe и Ni имеют локализованные полюса на концах нанопроволоки и пространство между ними, характеризующееся $B_{\text{demag}} \sim 0$, нанопроволоки Co, по-видимому, взаимодействуют между несколькими магнитными полюсами, расположенными по их длине, заполняя межпроволочное пространство ненулевым B_{demag} . Такое распределение магнитных полюсов может быть причиной повышенного значения полей взаимодействия в нанопроволоках Co, экспериментально наблюдаемого на FORC-диаграммах, по сравнению с нанопроволоками других составов (раздел 3.3), и расхождения между экспериментальными и расчетными данными в подходе среднего поля (раздел 3.4).

Нанопроволоки Ni также сохранили однодоменную конфигурацию по всей своей длине с магнитными полюсами, локализованными на концах нанопроволок. В отличие от нанопроволок Fe, их длина была гораздо более однородной, однако более низкое значение M_s приводило к наиболее слабому магнитостатическому взаимодействию в их массиве.

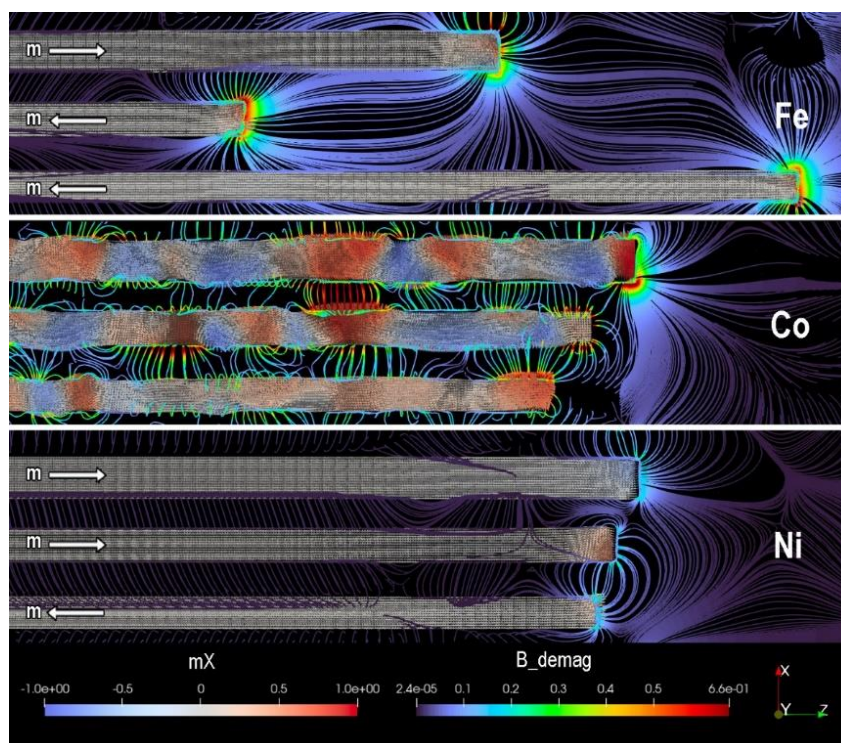


Рисунок 3.7. – Конфигурация намагниченности M и распределение поля рассеяния B_{demag} в размагниченных массивах нанопроволок Fe, Co и Ni

3.6. Влияние доли W на магнитокристаллическую анизотропию и магнитные свойства CoW нанопроволок

В предыдущих разделах рассмотрены системы, где магнитокристаллическая анизотропия либо мала (Fe, Ni), либо конкурирует с анизотропией формы (Co). В данном разделе описан способ управления магнитокристаллической анизотропией посредством градиентного изменения соотношения Co и W в процессе роста нанопроволок, приводящего в конечном счёте к аморфизации сплава CoW [140,141]. Описанная система сочетает в себе сегменты кристаллического Co с сегментами неупорядоченного сплава CoW, что открывает возможность комбинировать «жесткие» и «мягкие» магнитные свойства в одной наноструктуре. Основной целью исследования системы CoW является установление закономерностей формирования магнитной анизотропии при переходе от кристаллической ГПУ-фазы Co к аморфной фазе CoW в условиях выраженной анизотропии формы нанопроволок.

Градиентные нанопроволоки были синтезированы с использованием пористых анодных оксидных матриц Al_2O_3 с условиями, близкими к описанным в п.п. 3.1. Анодирование алюминия для получения пористых матриц осуществлялось в 5% водном растворе ортофосфорной кислоты H_3PO_4 при постоянном напряжении 140В в течение 6 часов, поддерживая температуру электролита на уровне $2 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Синтез градиентных нанопроволок Co-CoW был выполнен методом капельного электроосаждения. В качестве катодов в электрохимической ячейке использовались пористые матрицы с нанесённым проводящим медным слоем.

Для осаждения кристаллического кобальта первоначальный электролит содержал соли кобальта ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 5 г/л, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 30 г/л) и борную кислоту (H_3BO_3 - 19 г/л) в качестве буферного агента. Градиентный состав формировали путём постепенного добавления в электролит вольфрамата натрия ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 80 г/л) и цитрата натрия ($\text{Na}_3\text{Cit} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - 360 г/л) в качестве комплексообразователя. В качестве анода использовали кобальтовую пластину. Потенциал осаждения ($U = 0,6$ В) поддерживали с помощью прецизионного источника Keithley SourceMeter 2460, с постепенным изменением согласно кинетике процесса. Изменение

концентраций химических реагентов привело к формированию продольной градиентной структуры в нанопроволоках, которая представляет собой последовательность однородных сегментов (~ 200 нм по высоте) с плавным пространственным изменением химического состава CoW и кристаллической структуры (изменение от ГПУ-фазы Co к аморфному состоянию CoW) [140,142,143].

Морфологию полученных градиентных нанопроволок Co-CoW исследовали методами РЭМ, результаты которой представлены на рисунке 3.8 (а). Анализ изображений показал, что длина нанопроволок составляет порядка 5,0 мкм. Элементный состав вдоль оси нанопроволок анализировали ЭДРС с линейным сканированием, результаты которого представлены на рисунке 3.8 (б). Анализ элементного состава методом ЭДРС продемонстрировал выраженный градиент концентраций вдоль оси нанопроволок: в основании преобладает кристаллический (чистый) Co, тогда как на противоположном конце наблюдается равномерное распределение компонентов с составом $\text{Co}_{78}\text{W}_{22}$.

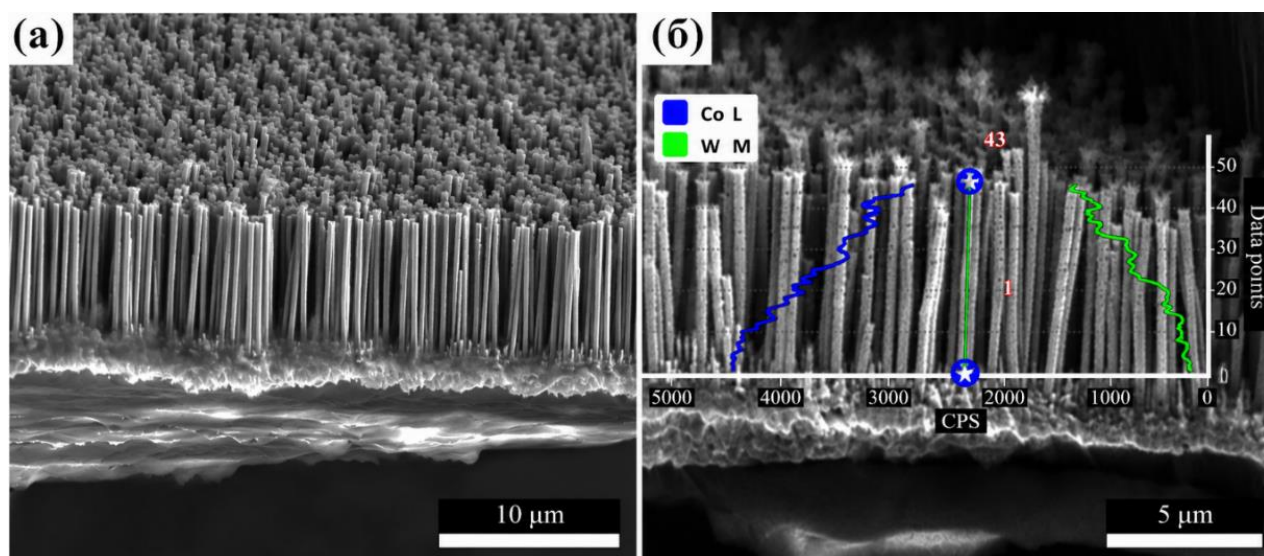


Рисунок 3.8. – (а) Микрофотографии РЭМ градиентных нанопроволок Co-CoW на сколе пористой матрицы оксида алюминия; (б) результаты ЭДРС-анализа

Для исследования влияния градиентной структуры на магнитные свойства нанопроволок были синтезированы дополнительно два типа нанопроволок с однородным составом: нанопроволоки кристаллического Co и аморфные

нанопроволоки сплава $\text{Co}_{78}\text{W}_{22}$ (ат. %). Оба типа нанопроволок обладали идентичными геометрическими параметрами: диаметр 200 ± 10 нм, длина 5 мкм. Магнитные свойства массивов нанопроволок встроенных в пористую матрицу исследовали на вибромагнитометре LakeShore VSM 7410.

Петли гистерезиса, полученные при ориентации магнитного поля параллельно и перпендикулярно длинной оси градиентных нанопроволок Co-CoW, рисунок 3.9 (а), имеют очень близкую форму, что свидетельствует об их практически изотропном магнитном поведении, что является следствием слабой эффективной (макроскопической) магнитной анизотропии. Тем не менее, несмотря на практически повторяющуюся форму петель, расчет эффективного поля магнитной анизотропии $H_{a_{eff}} = 540$ Э, выполненный на основе сравнения площадей под кривыми намагничивания, выявил что ось лёгкого намагничивания направлена перпендикулярно длинной стороны нанопроволок, в то время как трудная ось направлена вдоль их длинной стороны. В отличие от этого, массивы нанопроволок кристаллического Co, рисунок 3.9 (б), и аморфного $\text{Co}_{78}\text{W}_{22}$, рисунок 3.9 (в), проявляют характерное поведение: легкая ось ориентирована вдоль оси проволоки с $H_{a_{eff}}^{\text{Co}} = 1560$ Э и $H_{a_{eff}}^{\text{CoW}} = 660$ Э, соответственно.

Подобное отличительное поведение градиентных нанопроволок Co-CoW может быть обусловлено наличием поликристалла с сильной магнитокристаллической анизотропией фаз ГПУ Co и CoW, текстурированного в плоскости, перпендикулярной длинной оси нанопроволок. Таким образом в системе наблюдается конкуренция двух видов магнитной анизотропии: анизотропии формы, для которой легкая оси направлена вдоль длинной оси проволоки, и магнитокристаллической анизотропии, связанной с особенностями ориентации кристаллографических осей (текстурирования), а также наличия механических напряжений в деформированных решетках.

Отношения остаточного магнитного момента к магнитному моменту в насыщении m_r/m_s для градиентных нанопроволок Co-CoW составляют $\sim 0,035$ для продольного и $\sim 0,087$ для поперечного направлений, что свидетельствует о

практически полном размагничивании образца после снятия внешнего поля. Эти значения являются достаточно близкими к значениям m_r/m_s для массива нанопроволок кристаллического Co, но в соответствующих направлениях легкого намагничивания. Наблюдается значительная разница в коэрцитивных силах: $H_C^{\parallel} \approx 150$ Э для продольного направления и $H_C^{\perp} \approx 250$ Э для поперечного.

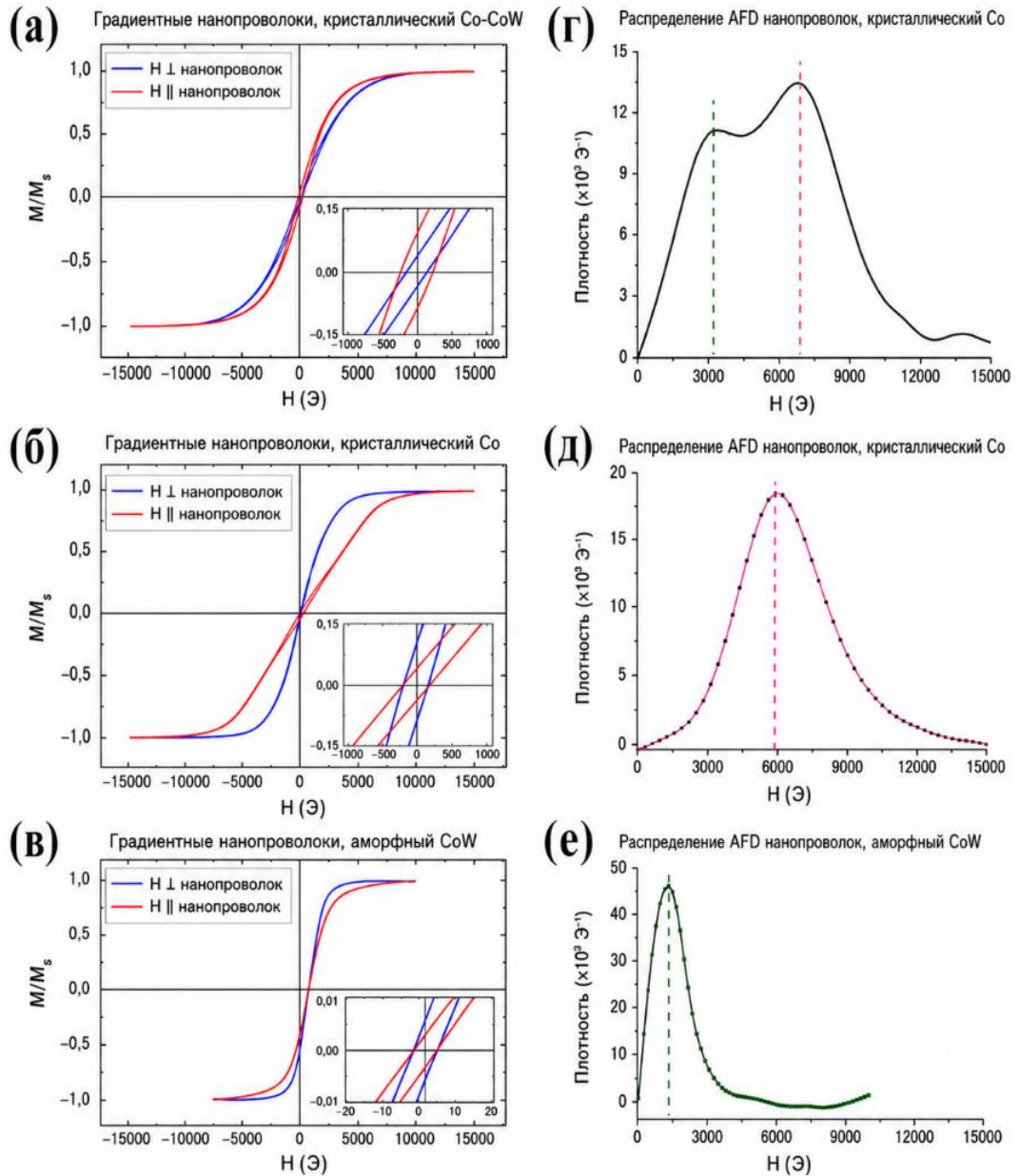


Рисунок 3.9. – Петли гистерезиса и распределение полей анизотропии массивов нанопроволок: (а), (г) – для градиентных нанопроволок Co-CoW; (б), (д) – для нанопроволок кристаллического Co; (в), (е) – для аморфных нанопроволок $\text{Co}_{78}\text{W}_{22}$

Данные значения превосходят данные, полученные для массивов нанопроволок кристаллического Co: $H_C^{\parallel} \approx 190$ Э и $H_C^{\perp} \approx 210$ Э, и значительно превосходят значение коэрцитивной силы для аморфных нанопроволок $\text{Co}_{78}\text{W}_{22}$ $H_C^{\parallel} \approx 3$ Э. Такую разницу можно связать с наличием большого числа неоднородностей, которые затрудняют движение доменных границ – дефекты кристаллической решётки на границе материалов различной концентрацией W, а также наличия механических напряжений как следствие непрерывного изменения кристаллической решетки.

Для анализа сложной магнитной системы, содержащей различные фазы с разными типами анизотропии вследствие градиентного изменения кристаллической структуры, был использован метод распределения полей анизотропии (РПА) от (англ. Anisotropy Field Distribution – AFD) [144]. Этот метод позволяет исследовать магнитное поведение системы на основе анализа второй производной кривой намагничивания, измеренной вдоль трудного направления намагничивания - в данном случае параллельно длинной оси градиентных нанопроволок.

Как видно из рисунка 3.9 (г), в распределении полей анизотропии для градиентных нанопроволок Co-CoW четко выделяются два максимума $H_{a1} = 3305$ Э и $H_{a2} = 6863$ Э. Для сравнения приведены распределения полей анизотропии для массива аморфных нанопроволок CoW с единственным пиком с максимумом при 1405 ± 15 Э, рисунок 3.9 (е), и массива нанопроволок кристаллического Co с максимумом при 5900 ± 12 Э, рисунок 3.10 (д). Можно предположить, что первый пик в распределении полей анизотропии для градиентных нанопроволок соответствует магнитомягкой аморфной фазе CoW, однако наблюдается его сдвиг в область более высоких значений, при этом разница составляет порядка 1800 Э. Аналогичная тенденция характерна и для кристаллической фазы Co: пик, соответствующий кристаллическому Co, также демонстрирует смещение полей анизотропии в сторону увеличения на 960 Э. Можно предположить, что такие сдвиги обусловлены градиентным изменением

кристаллической решётки вдоль оси нанопроволок, что приводит к возникновению внутренних механических напряжений и усилению магнитной анизотропии для всех фаз.

Для анализа распределений коэрцитивной силы H_C и поля взаимодействия H_u использовали метод FORC, результаты которого представлены на рисунке 3.10. FORC-диаграммы выявили, что необратимые процессы переключения происходят исключительно в малых прикладываемых полях до 500 Э, в то время как наклон гистерезисных петель обусловлен не скачками Баркгаузена, а обратимыми процессами когерентного вращения намагниченности, что проявляется в виде пикообразного распределения плотности $\rho(H_C, H_u)$ при высокой интенсивности магнитного сигнала образца.

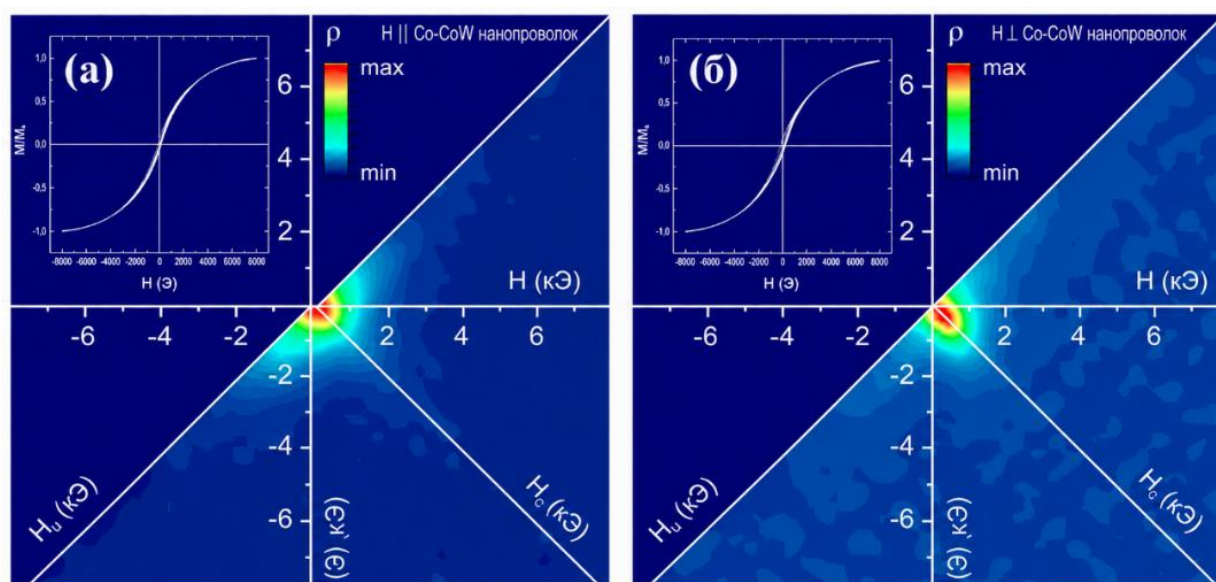


Рисунок 3.10. – FORC-диаграммы массивов градиентных нанопроволок Co-CoW в направлении внешнего магнитного поля: (а) – вдоль, (б) – перпендикулярно длинной стороны нанопроволок

При намагничивании вдоль оси (0° , рисунок 3.10 (а)) плотность $\rho(H_C, H_u)$ сосредоточена в единственном узком пике вблизи начала координат. В этом направлении поля наблюдаются межструктурные магнитостатические взаимодействия небольшой интенсивности (широкое распределение по оси H_u до ~ 3 кЭ) и довольно однородное распределение коэрцитивных сил в системе (узкое распределение по оси H_C). При намагничивании перпендикулярно оси (90° , рисунок

3.10 (б)) наблюдается во многом противоположная картина. Распределение H_u практически отсутствует ($\rho(H_c, H_u)$ локализована вдоль оси $H_u = 0$), что свидетельствует о несущественных магнитостатических взаимодействиях в массиве, несмотря их плотную упаковку в оксидной матрице. В этом направлении поля наблюдается более широкое распределение по коэрцитивной силе H_c . Это указывает на то, что необратимое переключение намагниченности происходит в отдельных сегментах проволок при различных полях. Данная неоднородность может быть обусловлена градиентом состава вдоль нанопроволок, приводящему к вариациям магнитных свойств, таких как константа магнитострикции λ_s и намагниченность насыщения M_s , а также локальными механическими напряжениями на границах сегментов, модулирующими эффективную магнитную анизотропию через магнитоупругую связь, которая также может отличаться от сегмента к сегменту.

3.7. Выводы к главе

В этой главе систематически изучено влияние материала и неравномерности длины на магнитные свойства нанопроволок. Для обеспечения единообразия морфологии пористые матрицы для всех нанопроволок изготавливались в идентичных условиях. Нанопроволоки Fe, Co и Ni, синтезированные в одинаковых условиях, но с разными электролитами, были охарактеризованы как имеющие различный разброс длин. Нанопроволоки Co имели текстурированную ГПУ-фазу, в то время как железные и никелевые нанопроволоки имели кубическую решётку. Нанопроволоки Fe и Ni демонстрировали классические петли гистерезиса для массивов взаимодействующих наноструктур с сильной одноосной анизотропией, нанопроволоки Co показали нетипичные свойства: почти изотропное поведение коэрцитивной силы и остаточного магнитного момента. FORC-анализ выявил у них более высокое распределение полей магнитостатического взаимодействия по сравнению с железными нанопроволоками, несмотря на их меньшую намагниченность насыщения. Микромагнитное моделирование показало, что сильная магнитокристаллическая анизотропия Co является причиной образования

необычного распределения магнитных полюсов по длине нанопроволоки, что объясняет большее поле взаимодействия в этом образце, наблюдаемое методом FORC. Также показано, что разброс длин нанопроволок существенно снижает магнитостатические взаимодействия из-за замыкания магнитного потока на более удаленных структурах.

Во второй части исследования разработан метод синтеза градиентных Co-CoW нанопроволок с контролируемым переходом от кристаллической ГПУ-фазы чистого Co к аморфному сплаву CoW. Как показало исследование, формирование градиентной структуры сопровождается внутренними напряжениями, определяющими нетривиальные магнитные свойства. В результате магнитных исследований было обнаружено необычное поведение магнитной анизотропии в образцах: так, ось легкого намагничивания была ориентирована перпендикулярно длинной оси нанопроволок, что может быть связано с конкуренцией магнитокристаллической анизотропии, анизотропии формы и магнитоупругой анизотропии. Коэрцитивная сила градиентных нанопроволок в исследованных образцах достигала 250 Э в поперечном направлении, превышая значения для однородных аналогов.

Таким образом, результаты главы 3 не только подтвердили фундаментальные различия в поведении нанопроволок с различной кристаллической структурой, но и продемонстрировали возможность целенаправленного управления магнитными свойствами через изменение их состава и сохранение цилиндрической формы. Эти выводы стали методологической и экспериментальной основой для исследований глав 4 и 5, где подходы, выработанные на однородных системах, применяются к более сложным объектам с геометрической модуляцией и сегментацией по материалу.

ГЛАВА 4. СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА Ni НАНОПРОВОЛОК С НЕТРИВИАЛЬНОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ ТИПА «МЕДУЗА»

Вторым этапом данной работы было создание одномерных ферромагнитных наноструктур с нетривиальной морфологией, но с отсутствием значимой магнитокристаллической анизотропии, для анализа эффектов, наводимых исключительно анизотропией формы.

Потенциал производства наноструктур сложной формы в больших количествах является многообещающим для ряда приложений в области нанoeлектроники и биомедицины. В результате проведённой работы в исследуемых структурах были обнаружены нетривиальные микромагнитные конфигурации, включая состояние магнитного «штопора», наведённые несимметричной формой наноструктур, а также показана возможность создания запоминающей ячейки устройства памяти на «беговых дорожках» на их основе.

4.1. Синтез двухслойных пористых матриц оксида алюминия

В рамках второй главы была предложена и разработана новая методика получения двухслойных пористых матриц оксида алюминия (ДПМА) с разными диаметрами пор в соответствующих слоях. При электроосаждении металла в такие шаблоны возможен синтез массивов одномерных наноструктур с нетривиальной формой, напоминающей медузу, откуда таким наноструктурам и было дано название.

ДПМА были синтезированы с использованием анодирования алюминия в слабокислых электролитах [65]. На протяжении всего процесса анодирования, диаметр пор, обозначаемый как D_p , зависит от приложенного напряжения U , как

$$D_p = \lambda_p \cdot U \quad (4.1)$$

где λ_p — константа пропорциональности, равная приблизительно 1,29 нм/В [112]. Согласно уравнению 4.1, управление диаметром пор возможно путём изменения напряжения в процессе анодирования, однако увеличение напряжения выше определённого предела, разного для каждого из электролитов, приводит к переходу

от «мягкого» режима к «жесткому» режиму. «Мягкий» режим характеризуется низкой плотностью тока (до 50 мА/см^2), небольшой скоростью роста пористого оксида и минимальным тепловыделением, которое можно контролировать с помощью простой ледяной ванны и перемешиванием электролита. «Жесткий» режим, в свою очередь, сопровождается более высокой плотностью тока (выше 50 мА/см^2 , обычно до 300 мА/см^2), значительным выделением Джоулева тепла и увеличенной скоростью роста пористого оксида [145]. Дальнейшее усиление напряжения приводит к увеличению плотности протекающего через систему тока и соответствующему увеличению интенсивности тепловыделения, что может привести к изменению процесса роста пористого оксида алюминия на процесс травления алюминия вдоль кристаллографических осей [146]. Поэтому анодирование в «жестком» режиме является сложно контролируемым процессом без эффективного отвода тепла со дна пор. Следовательно, для получения определенных диаметров пор требуется определенный диапазон напряжений для каждого электролита, как описано в главе 2 (рисунок 2.1).

Таким образом, при анодировании в диапазоне рабочего напряжения от 20 до 150 В, в «мягком» режиме в растворе 0,3 М щавелевой кислоты возможно получение диаметров пор от 30 до 60 нм, а в «жестком» режиме до 200 нм. Анодирование в 5% растворе ортофосфорной кислоты позволяет использовать более высокие напряжения, от 160 до 300 В, оставаясь при этом в «мягком» режиме и позволяя достичь диаметров пор от 150 до 300 нм. Поэтому в процессе работ по этой главе анодирование каждого слоя ДПМА проводилось с использованием разных электролитов, что облегчило синтез пористых матриц в «мягком» режиме анодирования, тем самым избежав недостатков, связанных с «жестким» режимом. Это позволило получить ДПМА со значительной разницей в диаметрах пор в соответствующих слоях без специального оборудования.

Чтобы получить форму «медузы», а именно обеспечить соединение пор большого диаметра из первого слоя с многочисленными порами меньшего диаметра второго слоя в ДПМА, крайне важно проводить анодирование с существенно разными потенциалами. В частности, потенциал анодирования

второго слоя (U_2) в работе устанавливался на уровне ниже 60% от потенциала анодирования первого слоя (U_1). Как показали исследования, если напряжение анодирования U_2 превышает этот порог, образование двухслойной структуры типа «медуза» невозможно, и вместо этого происходит плавный переход между слоями, в которых поры с большим диаметром переходят в пору с малым диаметром [38,70], образуя одну единственную пору с варьирующимся по длине диаметром. В проведённой работе напряжение первого анодирования было установлено равным $U_1 = 150$ В, в то время как U_2 варьировалось как 50, 60 и 70 В для трех различных образцов, соответственно.

Процесс синтеза ДПМА и Ni нанопроволок типа «медуза» можно разбить на несколько этапов, как схематически показано на рисунке 4.1. Сперва пластины из алюминия высокой чистоты (99,995%, ООО «Гирмет») размером $15 \times 15 \times 0,5$ мм³ подвергаются отжигу в кварцевой печи в вакууме при температуре 500 °С в течение 5 часов. Этот процесс направлен на увеличение размера зерна и снятие механических напряжений для получения более упорядоченной структуры пор. Затем образцы подвергаются последовательной процедуре очистки с использованием ацетона, изопропилового спирта и дистиллированной воды в ультразвуковой ванне. После этого этапа образцы химически полируются в растворе, состоящем из 50% азотной кислоты (HNO_3) и 40% фтористого водорода (HF), при температуре 100 °С в течение 60 секунд. После этого образцы подвергаются электрохимической полировке в смеси 1:4 хлорной кислоты (HClO_4) и этилена (C_2H_4) в течение 60 секунд при плотности тока 500 мА/см² с использованием лабораторного источника питания (Agilent 6030A). В результате описанных шагов алюминиевая пластина приобретала зеркальную поверхность, пригодную для дальнейшего процесса синтеза ДПМА (рисунок. 4.1(a)).

Первое анодирование проводилось одновременно на всех образцах для получения различных систем с одинаковыми параметрами пор в первом слое. Для этого 5% раствор ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) охлаждался до температурного диапазона 0–1 °С с помощью ледяной ванны и перемешивался для обеспечения эффективного отвода тепла от основания пор, после чего пластины алюминия

устанавливались в качестве анода, а медная пластина служила катодом. Анодирование первого слоя проводилось в потенциостатическом режиме при напряжении $U_1 = 150$ В с использованием лабораторного источника питания (Agilent 6030A) в течение 30 минут. Первоначально ток, проходящий через систему, имел низкое значение $I_1 = 9$ мА, и стабилизировался через 10 минут на значении $I_1 = 34$ мА. Это свидетельствовало о том, что пористая структура достигла состояния равновесного роста. Такой ток типичен для мягкого режима анодирования с малым выделением Джоулева тепла, который легко контролировать с помощью охлаждения ледяной ванной и постоянного перемешивания электролита магнитной мешалкой. В результате этого этапа на образцах была получена структура с большим диаметром пор и толстыми межпоровыми стенками (рисунок. 4.1(б)).

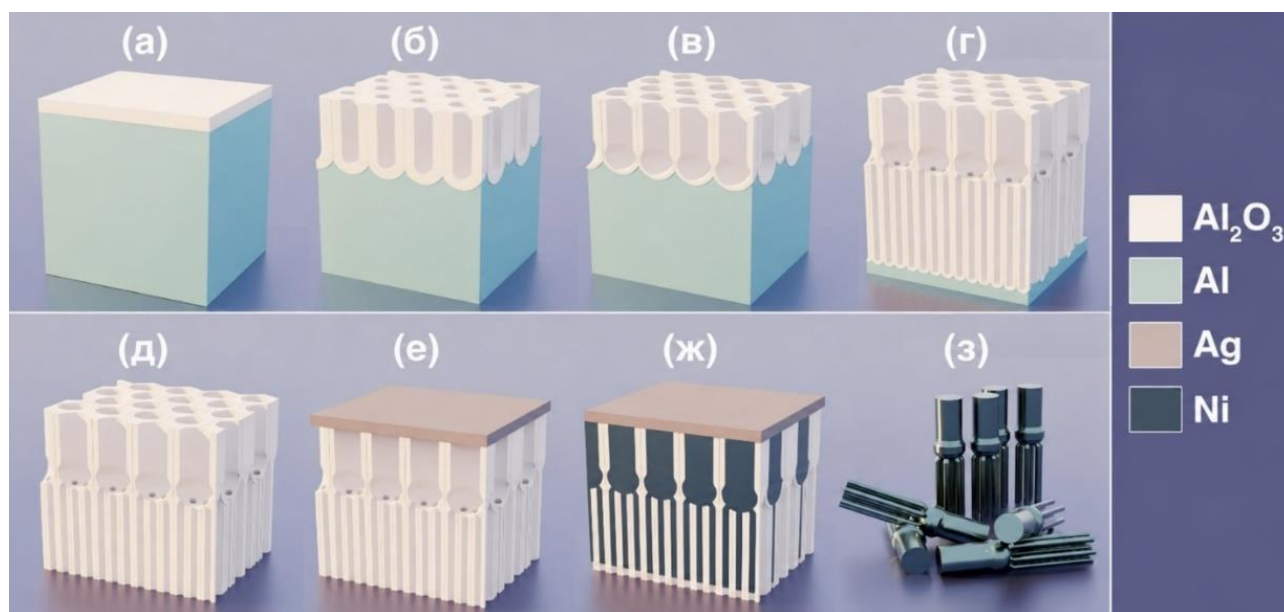


Рисунок 4.1. – Схематическое изображение синтеза ДПМА и Ni нанопроволок типа «медуза»: (а) подготовленная алюминиевая пластина, (б) образец после анодирования первого слоя, (в) пористая структура после утончения барьерного слоя путем снижения напряжения и расширения пор путем травления оксида алюминия, (г) образец после анодирования второго слоя, (д) ДПМА после удаления алюминия и барьерного слоя оксида алюминия, (е) ДПМА с проводящим слоем Ag на поверхности первого слоя, (ж) образец после электроосаждения Ni нанопроволок типа «медуза», встроенными в ДПМА, и (з) отдельно стоящие Ni нанопроволоки типа «медуза» после удаления ДПМА

Следующий шаг был одним из важнейших в описанном методе синтеза ДПМА. После первоначального анодирования барьерный слой, расположенный у основания пор, слишком толстый для того, чтобы электрический ток мог через него протекать во время последующей стадии анодирования при значительно более низком напряжении ($U_2 = 50$ В). Чтобы обеспечить течение тока и образование пористой структуры во втором слое, необходимо, чтобы толщина барьерного слоя была существенно уменьшена. Использование изотропного травления полученного оксида алюминия привело бы к опасному истончению стенок между порами, а также к случайному разрушению пористой структуры в начальном слое [147]. Поэтому для уменьшения толщины барьерного слоя на дне пор и сохранения толщины стенок было использовано постепенное снижение напряжения во время первого анодирования. Такое прямолинейное снижение напряжения в конце процесса анодирования является широко используемой методикой, которая в основном применяется для создания проводящих путей между пористой структурой и алюминием с целью выращивания нанопроволок без травления барьерного слоя и неокисленного алюминия [148]. Однако снижение напряжения до уровня ниже 75% от начального значения может потенциально привести к деформации пор и образованию дендритных разветвлений у их основания. Чтобы решить эту проблему и сохранить цилиндрическую форму пор, мы использовали комбинацию снижения напряжения анодирования со 150 до 120 В с последующим травлением пористой матрицы в кислоте. Для этого после 30 минут первого анодирования источник питания был переключён из потенциостатического режима в гальваностатический, с предельным значением величины тока, установленным на уровне величины, наблюдающейся в процессе первого анодирования ($I_1 = 34$ мА). После переключения режимов электролит медленно нагревался с помощью печи с магнитным перемешиванием. Этот процесс нагрева привел к увеличению скорости травления оксида алюминия на дне пор, что привело к уменьшению толщины барьерного слоя и его электрического сопротивления, что в свою очередь, согласно закону Ома, привело к уменьшению напряжения на источнике питания при постоянном значении тока. Примерно через 5 минут температура раствора

поднялась до 7–8 °С, что привело к постепенному снижению напряжения со 150 до 120 В, завершив тем самым процесс анодирования первого пористого слоя.

Истончение барьерного слоя на предыдущем этапе оказалось недостаточным для проведения анодирования второго слоя, поэтому дальнейшее уменьшение его толщины было достигнуто путем химического травления полученной пористой матрицы в смеси 1,8% хромовой кислоты (H_2CrO_4) и 6% ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) в течение 5 минут при температуре 60 °С. Этот этап травления затронул всю оксидную матрицу, что привело не только к уменьшению толщины барьерного слоя на дне пор, но и к значительному увеличению их среднего диаметра и уменьшению толщины стенки между порами (рисунок. 4.1 (в)).

Анодирование второго слоя проводилось отдельно для каждого образца. Образцы погружались в 3% раствор щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), охлаждались до 1 °С и анодировались в потенциостатическом режиме с использованием лабораторного источника питания (Agilent 6030A) при разных напряжениях: $U_2 = 50, 60$ и 70 В для образцов JFS1, JFS2 и JFS3, соответственно. Разное напряжение при анодировании обеспечивало различную скорость роста пористого шаблона, поэтому время второго анодирования корректировалось соответствующим образом для каждого образца, чтобы получить шаблоны со сравнимой длиной пор. Таким образом, второе анодирование проводилось в течение 300, 140 и 60 минут для образцов JFS1, JFS2 и JFS3, соответственно. Второе анодирование также проводилось в мягком режиме, а температура поддерживалась так же, как и при анодировании первого слоя. В результате этого шага были получены три образца ДПМА на поверхности неокисленного алюминия (рисунок. 4.1 (г)).

Для получения сквозной матрицы требовалось травление неокисленного алюминиевого слоя, для чего образцы погружали в смесь 0,08 М хлорида меди (CuCl_2) и 8% соляной кислоты (HCl) на 1 час. После этого барьерный слой на дне пор полностью удаляли погружением образцов в смесь хромовой кислоты (H_2CrO_4) и ортофосфорной кислоты (H_3PO_4), нагретую до 60 °С на 3–5 минут в зависимости от напряжения, используемого во время второго анодирования образца.

На заключительном этапе ДПМА со сквозными порами (изображенные на рисунке 4.1 (д)) подвергали тщательному процессу очистки с использованием ацетона, изопропилового спирта и дистиллированной воды. После этого образцы исследовались на РЭМ ThermoScientific SCIOS2 для получения изображений лицевой и обратной поверхности пористого шаблона, а также поперечного сечения ДПМА, которые представлены на рисунке 4.2. Учитывая, что первоначальное анодирование проводилось одновременно для всех образцов, можно ожидать, что геометрические характеристики пор в первом слое идентичны для всех образцов. Как показал анализ микроснимков, поры первого слоя имели диаметр в диапазоне $D = 260\text{--}280$ нм и межпоровое расстояние $d_{\text{int}} = 290\text{--}310$ нм (как показано на рисунках 4.2 (а), (в) и (д)). Как описано в п.п 1.2.2, первая стадия анодирования начинается с неравновесного процесса, включающего неупорядоченное образование и рост пор, в результате чего поверхность пористой матрицы не имеет как дальнего, так и ближнего порядков и характеризуется неомогенным диаметром пор. Однако, как показано на рисунке 4.2 (ж), на глубине нескольких сотен нанометров поры упорядочиваются и трансформируются в однородные цилиндрические каналы, перпендикулярные поверхности образца, поэтому в данной работе геометрические параметры пор были измерены по микроизображениям, полученным на сколе ДПМА.

Диаметры пор в первом слое были определены как $D_1 = 262 \pm 30$, 279 ± 28 и 273 ± 26 нм, межпоровое расстояние $r_1 = 305 \pm 31$, 308 ± 44 и 304 ± 36 нм, а их длина $l_1 = 1934 \pm 71$, 1982 ± 51 и 1954 ± 39 нм для образцов JFS1, JFS2 и JFS3, соответственно. Скорость роста первого слоя составила 66 нм/мин. Пористость всех образцов была приблизительно рассчитана как 70% в первом слое и 20% во втором слое. Изображение на рисунке 4.2 (ж) показывает, что дно пор в первом слое имеет немного больший диаметр по сравнению с остальной частью цилиндрической поры. Это несоответствие можно объяснить снижением напряжения в конце первого этапа анодирования (рисунок 4.1 (в)). Микроснимок обратной поверхности ДПМА (рисунки 4.2 (г), (д) и (е)) представляют поры с заметно меньшим диаметром и значительно более организованным распределением по сравнению с

порами на лицевой поверхности. Во втором слое геометрические параметры пористой матрицы приняли следующие значения: диаметр $D_2 = 53 \pm 9$, 79 ± 19 и 99 ± 17 нм, расстояние между центрами пор $r_2 = 118 \pm 18$, 141 ± 19 и 151 ± 17 нм, длина пор $l_2 = 13,8$, $18,1$ и $14,7$ мкм, и скорость роста 46 , 129 и 245 нм/мин для образцов JFS1, JFS2 и JFS3, соответственно. Толщина стенки между соседними порами во втором слое также уменьшалась по мере увеличения потенциала анодирования, и составила $D_{\text{wall}} = 65 \pm 13$, 62 ± 19 и 52 ± 17 нм для образцов JFS1, JFS2 и JFS3, соответственно.

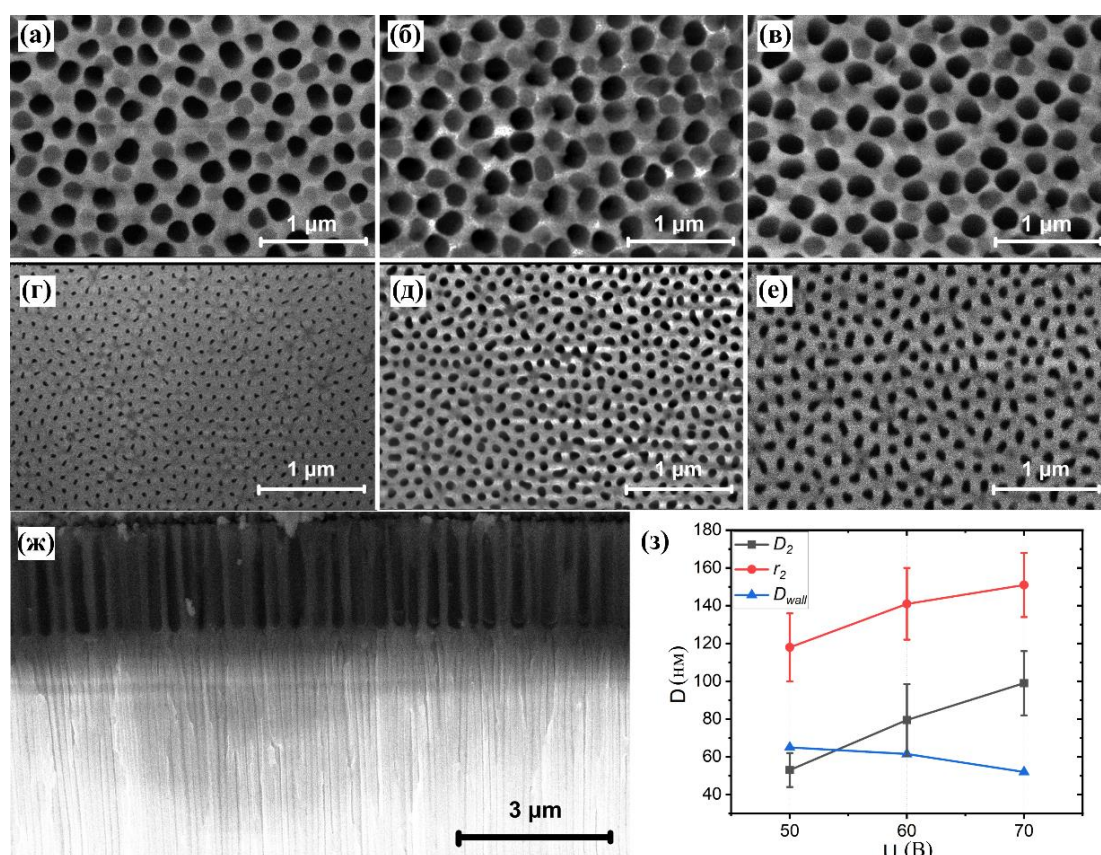


Рисунок 4.2. – Микроизображения образцов (а, г, ж) JFS1, (б, д) JFS2 и (в, е) JFS3. (а-в) Лицевые поверхности ДПМА, анодированных при $U_1 = 150$ В. Обратные поверхности ДПМА, анодированных при (г) $U_2 = 50$ В, (д) 60 В и (е) 70 В. (ж) Поперечное сечение ДПМА для образца JFS1. (з) Зависимость геометрических параметров второго слоя ДПМА от потенциала анодирования

4.2. Электрохимическое осаждение Ni нанопроволок типа «медуза»

Чтобы использовать полученные ДПМА для электрохимического осаждения Ni нанопроволок типа «медуза», на их лицевую поверхность был нанесён слой Ag толщиной 600 нм с помощью самодельной системы термического напыления

(рисунок 4.1 (е)). Большой диаметр пор на лицевой поверхности ДПМА препятствовал образованию на ней сплошной пленки, поскольку распыляемое серебро попадало внутрь пор и оседало на их стенках. Эта проблема была решена путем напыления проводящего слоя в три этапа, с изменением угла между плоскостью ДПМА и нормалью к источнику распыления с 20° до 80° в два последовательных шага по 30° . Распыление под малым углом создавало эффект самозатемнения, что способствовало росту сплошной пленки Ag и предотвращало осаждение материала на дне пор в первом слое. ДПМА, обладающим проводящим слоем, были размещены в качестве катодов внутри электрохимической ячейки, содержащей раствор Уоттса ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 300 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 50 г/л и H_3BO_3 - 40 г/л), нагретый до температуры 35°C . Пластина Ni служила в качестве противоиэлектрода. Прецизионный измеритель источника питания (Keithley SourceMeter 2460) использовался для подачи тока $I = 2$ мА в электрохимическую ячейку в гальваностатическом режиме, который был выбран вместо потенциостатического режима для поддержания равномерной скорости осаждения Ni. На протяжении всего процесса роста записывалась зависимость напряжения от времени, которая представлена на рисунке 4.3. Полученный график показал наличие областей с разным наклоном, каждая из которых была соотнесена с отдельным процессом, происходящем во время заполнения ДПМА осаждаемым материалом. Область (I) в начале процесса электроосаждения соответствует покрытию пленки Ag никелем, что характеризуется быстрым увеличением сопротивления внутри системы из-за худших проводящих свойств Ni по сравнению с Ag. Область (II) на графике начинается, когда напряжение достигает насыщения в результате полного покрытия проводящего слоя осажденным материалом. В этой области наблюдается плато с почти постоянным напряжением, что указывает на равномерный рост электроосажденного материала внутри пор первого слоя ДПМА. Постепенное увеличение напряжения в области (III) означает заполнение пор в первом слое и начало роста во втором слое, так как площадь контакта между осажденным Ni и электролитом сильно различается в разных слоях ДПМА из-за значительной разницы в диаметрах пор. Следовательно, уменьшение диаметра пор

во втором слое приводит к увеличению напряжения, необходимого для поддержания постоянного тока в системе. После того, как поры в первом слое полностью заполнены, напряжение снова достигает насыщения и остается на том же уровне в области (IV), что соответствует процессу заполнения пор во втором слое. Область (V) может возникнуть из-за полного заполнения ДПМА и роста осажденного материала на поверхности образца в виде кристаллов, и не наблюдалась при синтезе образцов JFS1, JFS2 и JFS3.

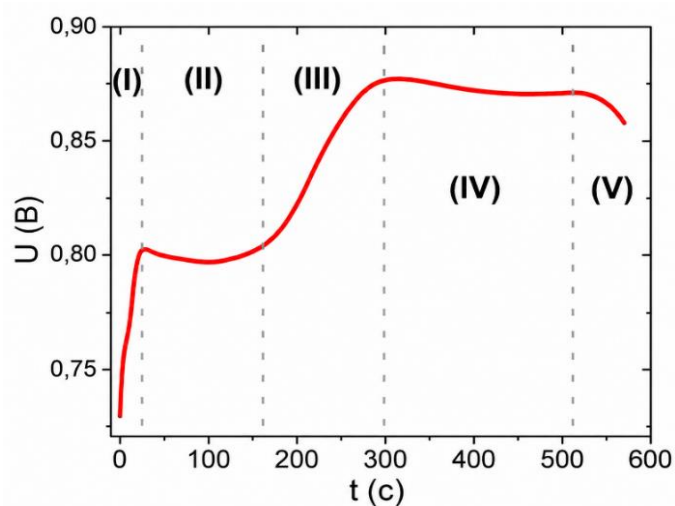


Рисунок 4.3. – Зависимость напряжения U от времени t при электроосаждении Ni в ДПМА в гальваностатическом режиме при токе $I = 2$ мА. (I) – покрытие слоя Ag никелем, (II) – рост Ni внутри первого слоя ДПМА, (III) – частичное заполнение первого слоя и начало роста во втором слое ДПМА, (IV) – полное заполнение первого слоя и рост во втором слое ДПМА, (V) – полное заполнение второго слоя, рост Ni на поверхности ДПМА

Общий наклон диаграммы, характеризующийся постепенным уменьшением напряжения, можно объяснить паразитным ростом Ni на проводящих поверхностях вне ДПМА. Эта четко определенная связь между напряжением и временем, характеризующаяся отдельными областями, указывает на момент заполнения пор в первом слое и облегчает манипуляцию электроосажденным материалом внутри соответствующих слоев ДПМА, а также позволяет контролировать длину нанопроволок во втором слое. Благодаря этой зависимости стал возможен синтез образцов с заполнением первого и второго слоя ДПМА различными материалами, что позволило получить образцы, описанные в главе 5.

Полученные в результате электроосаждения массивы нанопроволок типа «медуза» были проанализированы с помощью РЭМ на сколе ДПМА. На рисунке 4.4 показаны изображения всех образцов. Для упрощения часть нанопроволоки с большим диаметром в первом слое ДПМА будет в дальнейшем именоваться как «голова» [23], а меньшего диаметра во втором слое ДПМА – как «ноги».

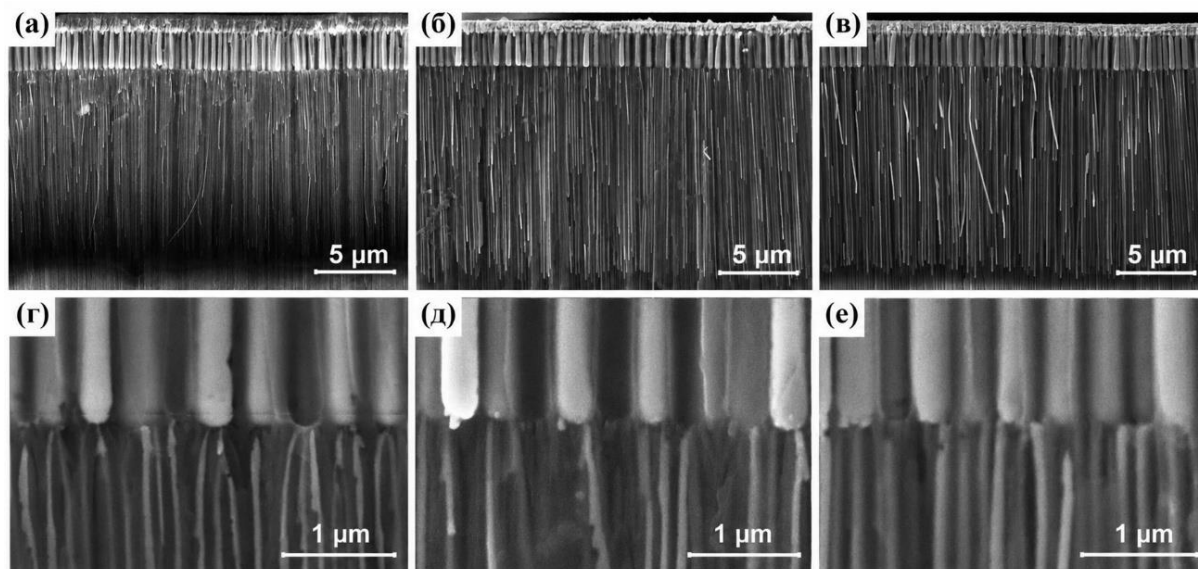


Рисунок 4.4. – Микроизображения нанопроволок типа «медуза» на поперечном сечении ДПМА: (а), (б) и (в) общий вид, (г), (д) и (е) переходные области между «головами» и «ногами» для образцов (а, г) JFS1, (б, д) JFS2 и (в, е) JFS3

Анализ снимков РЭМ показал, что геометрические характеристики нанопроволок типа «медуза» были идентичны характеристикам ДПМА, однако поры во втором слое не были полностью заполнены. Длина «ног» (l_{legs}) была измерена и составила 9327 ± 750 , 10240 ± 525 и 10324 ± 640 нм для образцов JFS1, JFS2 и JFS3, соответственно. Стоит отметить, что длина «ног» может немного варьироваться из-за различных форм каждой поры. Тем не менее, предыдущие исследования показали, что такое изменение длины нанопроволок с соотношением сторон выше 10 оказывает незначительное влияние на их магнитное поведение [118]. Геометрические параметры образцов, включая диаметр «голов» (D_{heads}), длину «голов» (l_{heads}), расстояние между центрами «голов» (r_{heads}), диаметр «ног» (D_{legs}), длину «ног» (l_{legs}), расстояние между центрами «ног» (r_{legs}) и толщину стенки между соседними «ногами» (D_{wall}), представлены в Таблице 4.1 для всех образцов.

Таблица 4.1. – Геометрические параметры Ni нанопроволок типа «медуза»

Образец	U_1, B	$D_{heads}, \text{ нм}$	$l_{heads}, \text{ нм}$	$r_{heads}, \text{ нм}$	U_2, B	$D_{legs}, \text{ нм}$	$l_{legs}, \text{ нм}$	$r_{legs}, \text{ нм}$	$D_{wall}, \text{ нм}$
JFS1	150	262±30	1934±71	305±31	50	53±9	9327±750	118±18	65±13
JFS2		279±28	1982±51	308±44	60	79±19	10240±525	141±19	62±19
JFS3		273±26	1954±39	304±36	70	99±17	10324±640	151±17	52±17

Нанопроволоки типа «медуза» были вытравлены из ДПМА с целью исследования их геометрических свойств и для последующего исследования с использованием АСМ и МСМ. Часть образца была погружена в смесь 1,8% раствора хромовой кислоты (H_2CrO_4) и 6% раствора ортофосфорной кислоты (H_3PO_4), нагретую до 60 °С на 1 час. После растворения ДПМА, нанопроволоки типа «медуза» были извлечены с помощью постоянного магнита и многократно промыты дистиллированной водой. После того как травильный раствор был полностью удален, капля дистиллированной воды содержащей нанопроволоки, была помещена на кремниевую пластину, которая затем была подвергнута сушке и затем помещена в камеру сканирующего электронного микроскопа. Полученные изображения показаны на рисунке 4.5. Из-за сбора нанопроволок типа «медуза» из раствора с помощью постоянного магнита, наводящего остаточное магнитное состояние, нанопроволоки проявляли тенденцию к образованию агломераций под воздействием сильных магнитостатических полей. Более того, некоторые нанопроволоки типа «медуза» были соединены между собой слоем Ag (рисунок 4.5 (г)). Образец JFS1 часто характеризовался изогнутыми и деформированными «ногами», которые были отделены от «голов», в то время как сломанные или деформированные нанопроволоки наблюдались гораздо реже в других образцах.

Для проведения структурного анализа нанопроволок типа «медуза», встроенных в ДПМА, использовался настольный рентгеновский дифрактометр Bourevestnik COLIBRI. Параметры эксперимента аналогичны описанным в главе 3.2. Полученные спектры представлены на рисунке 4.5 (д). Результаты этого

анализа показали, что нанопроволоки типа «медуза» представлены в виде ГЦК решетки Ni с размером кристалла приблизительно 27 нм.

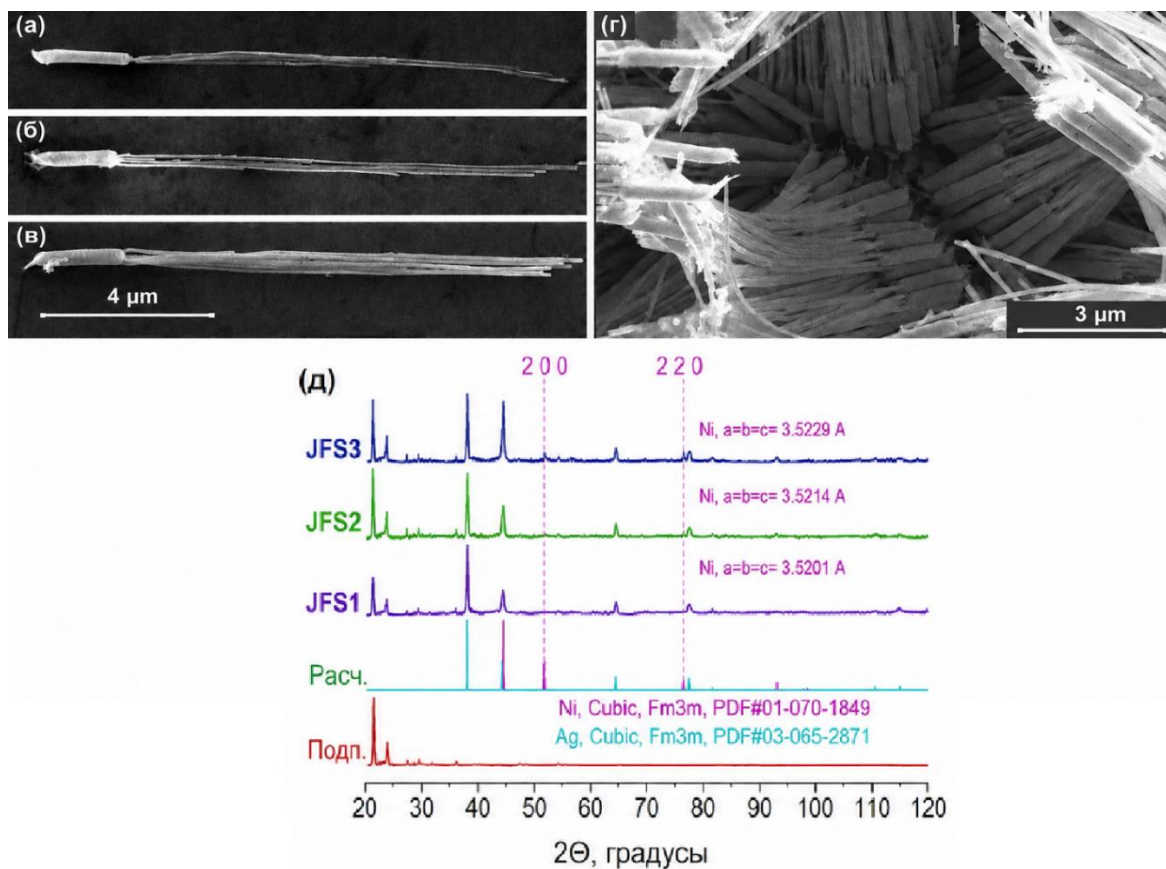


Рисунок 4.5. – Микроизображения нанопроволок типа «медуза», вытравленных из ДПМА. Отдельные нанопроволоки типа «медуза» для образцов (а) JFS1, (б) JFS2 и (в) JFS3. (г) Нанолес из нанопроволок типа «медуза», соединенных друг с другом слоем Ag в нижней части образца JFS3. (д) Спектры рентгеновской дифракции для всех образцов.

4.3. Магнитные свойства Ni нанопроволок типа «медуза»

Массивы нанопроволок типа «медуза», встроенные в ДПМА, были исследованы с помощью вибрационного магнитометра для анализа их основных магнитных свойств. Полученные интегральные петли гистерезиса на рисунке 4.6 (а-в) отображают магнитное поведение массивов нанопроволок типа «медуза» при воздействии внешнего магнитного поля $\mathbf{H}$, как параллельного, так и перпендикулярного их длинной оси.

В результате исследований было обнаружено, что о.л.н. была ориентирована параллельно длинной оси нанопроволок во всех исследованных образцах. Когда

магнитное поле $\mathbf{H}$ было направлено параллельно длинной оси нанопроволок, петли гистерезиса для всех образцов демонстрировали характерную форму с двумя областями различного наклона кривой, что указывает на комбинацию двух магнитных фаз с различным магнитным поведением [36]. Существенная разница в диаметре «голов» и «ног» обуславливает их разную анизотропию формы, которая в свою очередь определяет их микромагнитную конфигурацию и общее магнитное поведение. Как показали другие исследования массивов нанопроволок диаметром 200–300 нм, в отсутствие магнитокристаллической анизотропии в них зачастую наблюдается вихревая микромагнитная конфигурация, характеризующаяся низкой коэрцитивной силой и остаточной намагниченностью. Нанопроволоки диаметром 50–100 нм же напротив, часто демонстрируют однодоменную конфигурацию с более высокой коэрцитивной силой и остаточной намагниченностью [99] как показано в главе 3 данной диссертационной работы.

Форма петли гистерезиса в направлении $\mathbf{H}$, параллельном длинной оси нанопроволок, претерпевает значительные изменения по мере увеличения напряжения второго анодирования. Коэрцитивная сила H_c (таблица 4.2) показывает линейное уменьшение со значениями 625, 520 и 397 Э для образцов JFS1, JFS2 и JFS3 (рисунок 4.6 (г)), соответственно. Это уменьшение H_c является общей тенденцией, наблюдаемой в отношении диаметра нанопроволок. Поле насыщения H_{sat} , с другой стороны, показывает значительное увеличение со значениями 2681, 2765 и 3433 Э для JFS1, JFS2 и JFS3, соответственно. Эти изменения H_c и H_{sat} сопровождаются изменениями в общей форме петли гистерезиса, в частности изменением её наклона. Увеличение напряжения анодирования второго слоя приводит к неколлинеарному росту как расстояния между нанопроволоками, так их диаметра, что в свою очередь приводит к утончению стенок между соседними нанопроволоками со значениями D_{wall} , равными 65 ± 13 , 62 ± 19 и 52 ± 17 нм для JFS1, JFS2 и JFS3, соответственно. Уменьшение расстояния между нанопроволоками приводит к более сильным магнитостатическим взаимодействиям, что может привести к уменьшению H_c , увеличению H_{sat} и увеличению наклона петли гистерезиса [36]. Таким образом, на основе петель магнитного гистерезиса, можно

сделать предположение что образец JFS1 демонстрирует слабые магнитостатические взаимодействия внутри массива, в то время как JFS3 демонстрирует гораздо более сильную диполь-дипольную связь между «ногами». JFS2 можно рассматривать как переходный образец между этими двумя крайностями. В перпендикулярном направлении $\mathbf{H}$ относительно длинной оси нанопроволок все образцы демонстрируют относительно меньшие значения H_c , со значениями 106, 144 и 88 Э для образцов JFS1, JFS2 и JFS3, соответственно. Поле насыщения H_{sat} также отличалось для каждого из образцов со значениями 3809, 4654 и 3933 Э, соответственно.

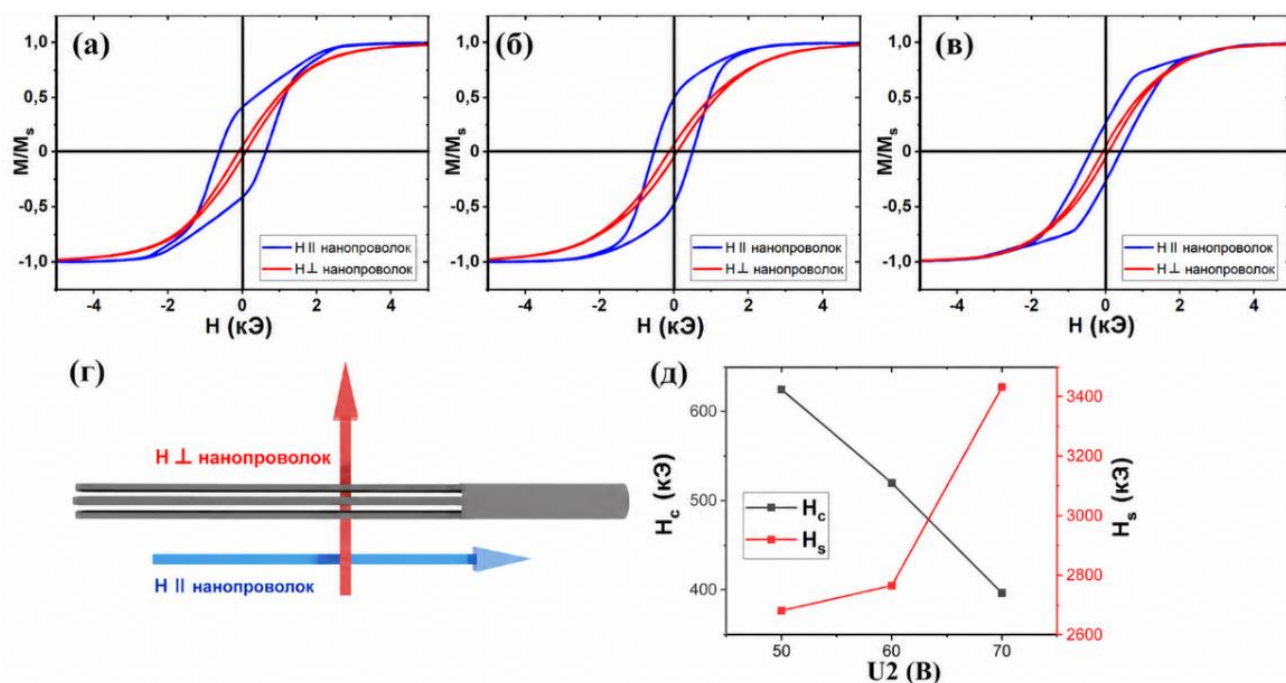


Рисунок 4.6. – Петли магнитного гистерезиса для образцов (а) JFS1, (б) JFS2 и (в) JFS3 во внешнем магнитном поле $\mathbf{H}$, направленном параллельно (синяя линия) и перпендикулярно (красная линия) длинной оси нанопроволок (г). (д) Зависимость H_c и H_s в $\mathbf{H}$ параллельном длинной оси нанопроволок типа «медуза» от напряжения второго анодирования

4.4. Исследование Ni нанопроволок типа «медуза» методом FORC-диаграмм

Для лучшего понимания наблюдаемого магнитного поведения, нанопроволоки типа «медуза» были исследованы с использованием метода FORC-диаграмм [130,131], который является мощным инструментом характеристики массивов магнитостатически связанных наноструктур (глава 2.5). Этот метод

позволяет определять поля взаимодействия H_u и распределение коэрцитивных сил H_c в исследуемых образцах. Диаграммы FORC, полученные при $\mathbf{H}$, направленном вдоль длинной оси нанопроволок, представлены на рисунке 4.7.

Результаты измерений образца JFS1 выявили наличие двух отдельных областей на FORC диаграмме, обозначенных как (A) и (B) на рисунке 4.7 (а), со значительными различиями величин H_{cd} , H_u и плотности переключения ρ . Изменение интенсивности ρ можно объяснить неравным объемом ферромагнитного материала в соответственных областях из-за разного объема «голов» и «ног». Наличие этих двух регионов на FORC-диаграмме подтверждает предположение, сделанное на основе измерений петли гистерезиса, о том, что образец состоит из двух магнитных фаз с различным магнитным поведением. Так фаза, обозначенная как область (A) на рисунке 4.7 и характеризующаяся относительно более высоким значением ρ по сравнению с областью (B), характеризуется формой «ската», типичной для FORC-диаграмм, полученных для взаимодействующих нанопроволок малого диаметра [84], и может описывать процессы перемагничивания в массиве «ног». В этой области поля взаимодействия $H_u^{(A)}$ относительно малы (1050 Э), как предполагается из-за низкой намагниченности насыщения M_s Ni и большого значения D_{wall} между соседними «ногами» (таблица 4.1). Кроме того, область (A) демонстрирует широкое распределение коэрцитивных сил $H_{cd}^{(A)}$ в диапазоне от 500 до 1200 Э, что указывает на значительное влияние неоднородностей формы и диаметра «ног» на их коэрцитивную силу. С другой стороны, область (B), которую можно соотнести с процессами, происходящими в «головах», демонстрирует значительно более широкое распределение $H_u^{(B)}$ (2384 Э) и более узкое распределение $H_{cd}^{(B)}$ (245–339 Э), что говорит о том, что эта «головы» сильно взаимодействуют друг с другом, и определяются относительно однородным распределением малых коэрцитивных сил. Область (B) характеризуется гораздо меньшим значением ρ , возможно, из-за ожидаемого присутствия вихревой микромагнитной конфигурации в «головах». В такой микромагнитной конфигурации необратимо переключается только ядро вихря, в то время как остальная часть вихря когерентно вращается под действием

Н, что делает её необнаружимой для метода FORC. Форма распределения FORC в области (В) типична для сильно взаимодействующих нанопроволок с диаметрами более 100 нм [21], что указывает на то, что эта область может представлять магнитное поведение плотно упакованных «голов» с большими диаметрами (таблица 4.1).

Для образца JFS2 при увеличении напряжения анодирования второго слоя до $U_2 = 60$ В происходит уменьшение толщины стенки (D_{wall}), приводящее к расширению области (А) вдоль оси H_u на FORC-диаграмме, с увеличением максимальных полей взаимодействия до $H_u^{(A)} = 2765$ Э. Распределение коэрцитивной силы (H_{cd}) же, напротив, сужается до $H_{\text{cd}}^{(A)} = 398-747$ Э из-за увеличения диаметра «ног» и усиления силы магнитостатических взаимодействий внутри массива. Общая форма области (А) на распределении FORC образца JFS2 представляется как переходная между образцами JFS1 и JFS3. Увеличение напряжения анодирования приводит к уменьшению объема «голов» по сравнению с объемом «ног», поскольку диаметр последних увеличивается, а их длина остается практически неизменной, что приводит к почти полному исчезновению области (В) на FORC-диаграмме для образца JFS2. Снизив на полученной диаграмме предел максимального ρ , мы смогли проанализировать эту область и грубо определить её параметры как $H_{\text{cd}}^{(B)} = 209-300$ Э и $H_u^{(B)} = 2044$ Э.

Форма «ската» на FORC-диаграмме для образца JFS3 полностью исчезает, при этом область (А) становится сильно вытянутой вдоль оси H_u , с равномерным распределением $H_{\text{cd}}^{(A)}$ (рисунок 4.7(в)), что является типичным для массивов сильно магнитостатически связанных нанопроволок [21]. Поле взаимодействия в этом образце значительно увеличивается до $H_u^{(A)} = 1107$ Э, опять же из-за увеличения диаметра «ног» и уменьшения толщины стенки между ними в образце. Из-за увеличения диаметра «ног» распределение FORC смещается ближе к нулю с $H_{\text{cd}}^{(A)} = 260-540$ Э и перекрывается с областью (В), параметры которой можно приблизительно оценить как $H_{\text{cd}}^{(B)} = 329-397$ Э и $H_u^{(B)} = 3215$ Э. Магнитные параметры Ni нанопроволок типа «медуза» представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2. – Магнитные параметры Ni нанопроволок типа «медуза»

Образец	H_c , Э	H_{sat} , Э	$H_{cd}^{(A)}$, Э	$H_u^{(A)}$, Э	$H_{cd}^{(B)}$, Э	$H_u^{(B)}$, Э
JFS1	625	2681	514–1132	359	245–339	2384
JFS2	439	2765	398–747	512	209–300	2244
JFS3	397	3433	260–540	1107	329–397	3215

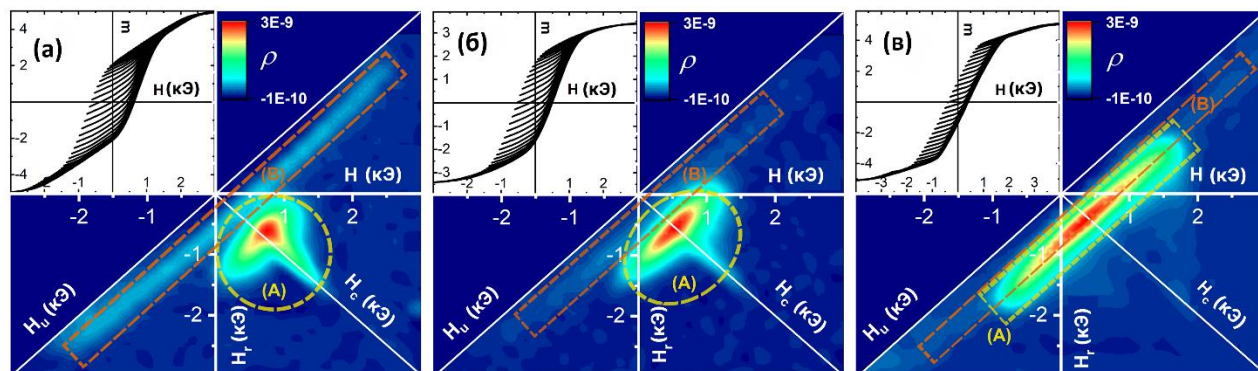


Рисунок 4.7. – FORC диаграммы для образцов (а) JFS1, (б) JFS2 и (в) JFS3 в поле $\mathbf{H}$, параллельном длинной оси нанопроволок, с областью (А), отмеченной желтой пунктирной линией, и областью (В) – красной

FORC-диаграммы в $\mathbf{H}$, направленном перпендикулярно длинной оси нанопроволок, для всех образцов показали плотность переключения ρ вблизи уровня шума, что свидетельствует о практически полном отсутствии необратимых процессов переключения. Это говорит о том, что перемангничивание массива нанопроволок типа «медуза» в таком направлении $\mathbf{H}$ происходит посредством когерентного вращения, что является характерной особенностью нанопроволок как с большим (более 100 нм) [21,39], так и с малым (менее 100 нм) [149] диаметром.

4.5. Микромагнитный анализ доменной структуры Ni нанопроволок типа «медуза»

Образец JFS3 был выбран для исследования методами ACM и MCM (NT-MDT NTEGRA Aura) из-за наличия «ног» с самым большим диаметром, что должно обуславливать его наибольший магнитный отклик по сравнению с другими образцами. Кроме того, этот образец чаще остальных встречается в целом виде после травления из ДПМА, без отделения «ног» от «голов» (рисунок 4.5). Процесс травления нанопроволок типа «медуза» из ДПМА проводился таким же образом,

что и для исследования методом РЭМ (раздел 4.2). После нахождения подходящей одиночной нанопроволоки типа «медуза» с помощью РЭМ (рисунок 4.8(а)), на кремниевую пластину была нанесена серия меток с помощью электронно-лучевого осаждения для облегчения последующего поиска конкретной нанопроволоки на АСМ.

Сканирование АСМ (рисунок 4.8(б)) и МСМ (рисунок 4.8(в)) проводилось с использованием кантилевера CoCr (NT-MDT), работающего на резонансной частоте 56 кГц. Полученное изображение без приложенного внешнего магнитного поля имело три отдельные области с различным контрастом: вытянутую белую на одном конце «головы», черную на противоположном конце, и ещё одну черную, расположенную на конце «ног». Исходя из того, что нанопроволоки типа «медуза» были собраны постоянным магнитом из раствора после травления ДПМА, предполагается, что они находились в остаточном магнитном состоянии до исследования МСМ. Следовательно, обнаруженные области представляют собой магнитные полюса, генерируемые определенной конфигурацией намагничивания образца.

Для расшифровки результатов МСМ и анализа микромагнитной конфигурации и процессов переключения нанопроволок типа «медуза» было проведено микромагнитное моделирование с использованием MuMax³ [120]. Параметры модели были определены на основе экспериментальных данных, полученных из анализа исследуемых образцов методами РЭМ, вибрационной магнитометрии и МСМ. Таким образом, геометрические характеристики «голов» были одинаковыми во всех образцах с $D_{\text{heads}} = 270$ нм, $l_{\text{heads}} = 2$ мкм и $r_{\text{heads}} = 300$ нм. Размеры «ног» варьировались от образца к образцу с $D_{\text{legs}} = 50, 80$ и 100 нм и $r_{\text{legs}} = 120, 140$ и 150 нм для образцов JFS1, JFS2 и JFS3, соответственно. Значение l_{legs} было установлено равным 10 мкм для всех образцов. Значения M_s и A_{ex} были установлены близкими к табличным значениям для Ni с $M_s = 500$ кА/м и $A_{\text{ex}} = 9$ пДж/м [150] для всех образцов. Размер ячейки был выбран $5 \times 5 \times 5$ нм³, что немного меньше длины ферромагнитной корреляции для Ni $l_{\text{ex}} = 7,7$ нм [151] для уменьшения возможной ошибки дискретизации.

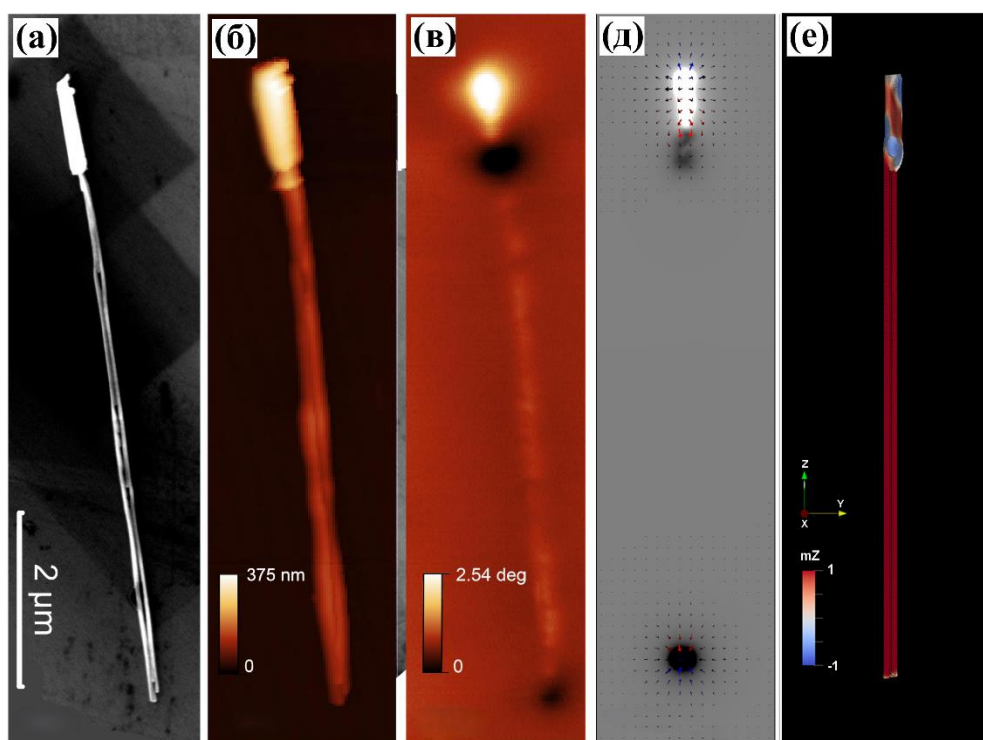


Рисунок 4.8. – Изображения, полученные методами (а) РЭМ, (б) АСМ и (в) МСМ с одиночной нанопроволоки типа «медуза» из образца JFS3. (г) Моделирование магнитоэлектрических полей B_{demag} и (д) соответствующая таким полям конфигурации намагниченности

Для интерпретации результатов МСМ была смоделирована одна нанопроволока типа «медуза» с геометрическими параметрами образца JFS3 в остаточном состоянии после насыщения в $\mathbf{H}$, приложенном параллельно её длинной оси. В результате моделирования было получено распределение полей рассеивания B_{demag} , визуализированное с помощью OOMMF [152] (рисунок 4.8 (г)). Полученная картина была почти идентична экспериментальному МСМ-изображению, с удлинённым белым полюсом расположенным в верхней части «головы» и черными полюсами на концах «головы» и «ног», что подтвердило близость магнитных свойств построенной модели к свойствам реального объекта. Силовые линии, построенные из смоделированного B_{demag} , показали, что магнитный поток от белого полюса, который занимает почти половину «головы», частично замыкается на противоположной стороне «головы», а частично на конце «ног». Такое нетривиальное распределение поля рассеяния может возникать из-за асимметричной формы нанопроволоки типа «медуза», причем удлинение белого

полюса может являться следствием необходимости замыкания магнитного потока с обоих концов «головы» и «ног». Магнитостатические взаимодействия в сочетании с прямым обменным взаимодействием между «головой» и «ногами» приводят к довольно сложной микромагнитной конфигурации в «голове» (рисунок 4.8 (д)), в том числе наблюдаемое в других работах в нанопроволоках с модулированным диаметром состояние магнитного «штопора» [25]. «Ноги» в данной системе остаются в однодоменной конфигурации, причем ориентация намагниченности в них сохраняется в том направлении, в котором она была направлена в состоянии насыщения.

Чтобы убедиться, что наблюдаемое изображение МСМ было создано полями рассеяния и исследовать влияние на конфигурацию полюсов **H**, был проведён анализ другой отдельной нанопроволоки типа «медуза» из образца JFS3 с **H**, прикладываемым вдоль его длинной оси (рисунок 4.9). При отсутствии внешнего магнитного поля (рисунок 4.9 (в)) нанопроволока типа «медуза» демонстрирует сходство с изображенной на рисунке 4.8, хотя и в перевернутой ориентации, тем самым указывая на то, что эта нанопроволока была намагничена в противоположном направлении при сборе из раствора постоянным магнитом. При приложении $H = 170$ Э (рисунок 4.9 (г)) белые и черные области «головы» меняются местами, в то время как область на конце «ног» остаётся неизменной. Это наблюдение предполагает, что намагниченность в области «головы» подвергается переключению под влиянием значительно меньшего **H** по сравнению с тем, что требуется для переключения в области «ног». После увеличения поля до $H = 265$ Э (рисунок 4.9 (д)) на конце «ног» рядом с белой областью образуется черная, сигнализируя о переключении одной или нескольких «ног», возможно, из-за эффекта саморазмагничивания под действием магнитостатических взаимодействий. Дальнейшее увеличение до $H = 365$ Э (рисунок 4.9 (е)) привело к исчезновению белой области на конце «ног», что свидетельствует о полном их переключении. Достичь полного насыщения образца не удалось из-за ограниченных магнитных полей, которые может создать установка МСМ, имеющаяся в нашем распоряжении.

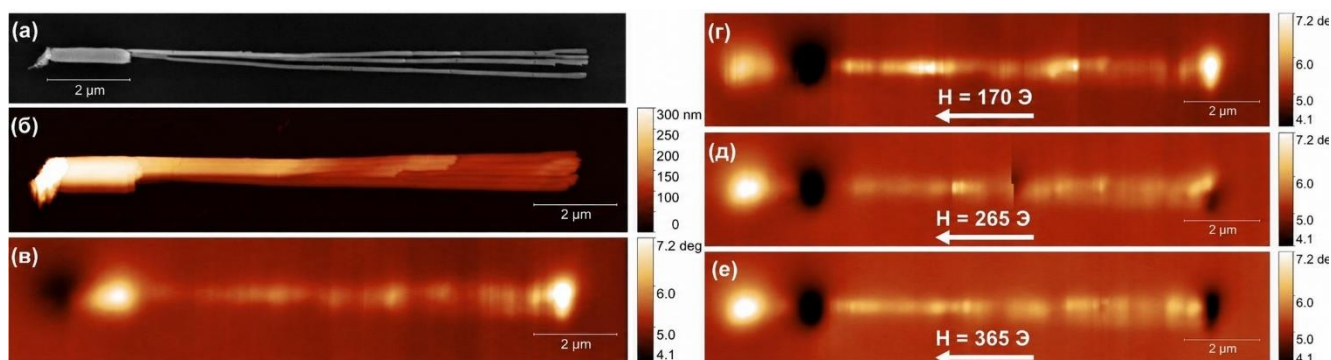


Рисунок 4.9. – Изображения, полученные методами (а) РЭМ, (б) АСМ и (в) МСМ с одиночной нанопроволоки типа «медуза» из образца JFS3 в отсутствие поля. МСМ изображения при (г) $H = 170$ Э, (д) $H = 265$ Э и (е) $H = 365$ Э. Белая стрелка указывает направление внешнего поля

Для более детального исследования магнитного поведения массивов нанопроволок типа «медуза» было реализовано микромагнитное моделирование пространства с размерами $0,98 \times 1,12 \times 12,5$ мкм³, заполненного 12 гексагонально упорядоченными нанопроволоками. На границах пространства по осям X и Y были применены периодические граничные условия для нейтрализации граничных эффектов. Моделирование петель гистерезиса проводилось с магнитным полем $H = \pm 5$ кЭ, которое было ориентировано параллельно и перпендикулярно длинной оси нанопроволок для всех образцов. Полученные в результате моделирования петли гистерезиса сравнивались с экспериментальными, представленными на рисунке 4.10, что дополнительно доказало близость построенной микромагнитной модели к реальному объекту.

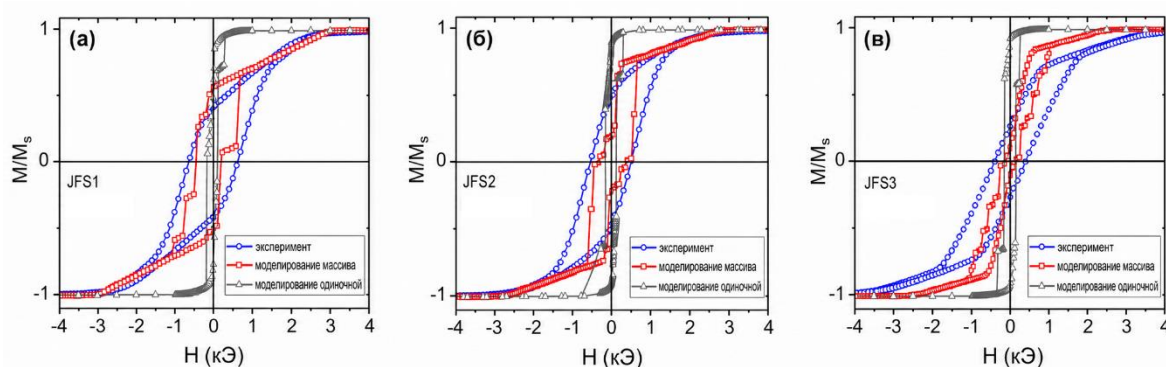


Рисунок 4.10. – Экспериментальные (синяя линия) и смоделированные (красная линия для массива и черная линия для одиночной наноструктуры) петли гистерезиса для образцов (а) JFS1, (б) JFS2 и (в) JFS3 в H , параллельном длинной оси нанопроволок типа «медуза»

Различия между смоделированными и экспериментальными данными можно объяснить сложностью точного воспроизведения в модели всех структурных и геометрических характеристик реального образца.

Для исследования процесса перемагничивания была смоделирована одна нанопроволока типа «медуза» с четырьмя «ногами» для всех образцов. Приложенное H устанавливалось на уровне ± 5 кЭ параллельно длинной оси нанопроволоки типа «медуза». Равновесное состояние намагниченности m регистрировалось и визуализировалось при $H = \pm 300$ Э, изменяясь с шагом 5 Э. На рисунке 4.11 показано переключение намагниченности для образца JFS2. В результате проведённого моделирования было обнаружено, что переключение «голов» происходит по схожему сценарию во всех образцах. Как показало моделирование, на противоположных концах «головы» зарождаются два вихря, с однодоменным состоянием намагниченности между ними. По мере уменьшения H вихри распространяются к центру «головы», а домен между ними исчезает. Намагниченность в ядрах вихрей была ориентирована в том же направлении, что и в нанопроволоках в состоянии насыщения.

Киральность двух «вихрей» на противоположных концах «головы» могла как совпадать, так и иметь противоположный знак. Так, в образце JFS1 киральность противоположных вихрей была одинаковой, тогда как в двух других образцах вихрь с намагниченностью, направленной по часовой стрелке, располагался на одном конце «головы», а вихрь с намагниченностью против часовой стрелки — на другом конце. В остаточном состоянии две трети «головы» образца JFS2 занимали два вихря с разной киральностью, а между ними находился домен с намагниченностью, ориентированной в направлении при насыщении (рисунок 4.11 (a)).

Дальнейшее моделирование показало, что остаточное состояние «голов» сильно зависело от расположения, количества и диаметра «ног». Увеличение магнитного поля H до -50 Э в противоположном направлении от насыщения приводит к слиянию вихрей и аннигиляции домена между ними. В результате ядра вихрей закручиваются внутри цилиндра, смещаясь от своего обычного положения

на центральной оси к границам «головы», образуя форму, напоминающую штопор (рисунок 4.11 (б)). Как показало моделирование полей рассеивания, такая конфигурация может проявляться как удлинение черных или белых областей на картинах МСМ (рисунки 4.8 и 4.9).

Для образцов JFS2 и JFS3 наблюдалась переходная область между вихрями с разной киральностью, тогда как в образце JFS1 такая область отсутствовала из-за слияния вихрей с одинаковой киральностью. Дальнейшее увеличение поля до $H = -100$ Э вызывало изменение положения ядра «штопора» вследствие смещения переходной области между вихрями противоположной киральности ближе к центру «голов» (рисунок 4.11 (с)).

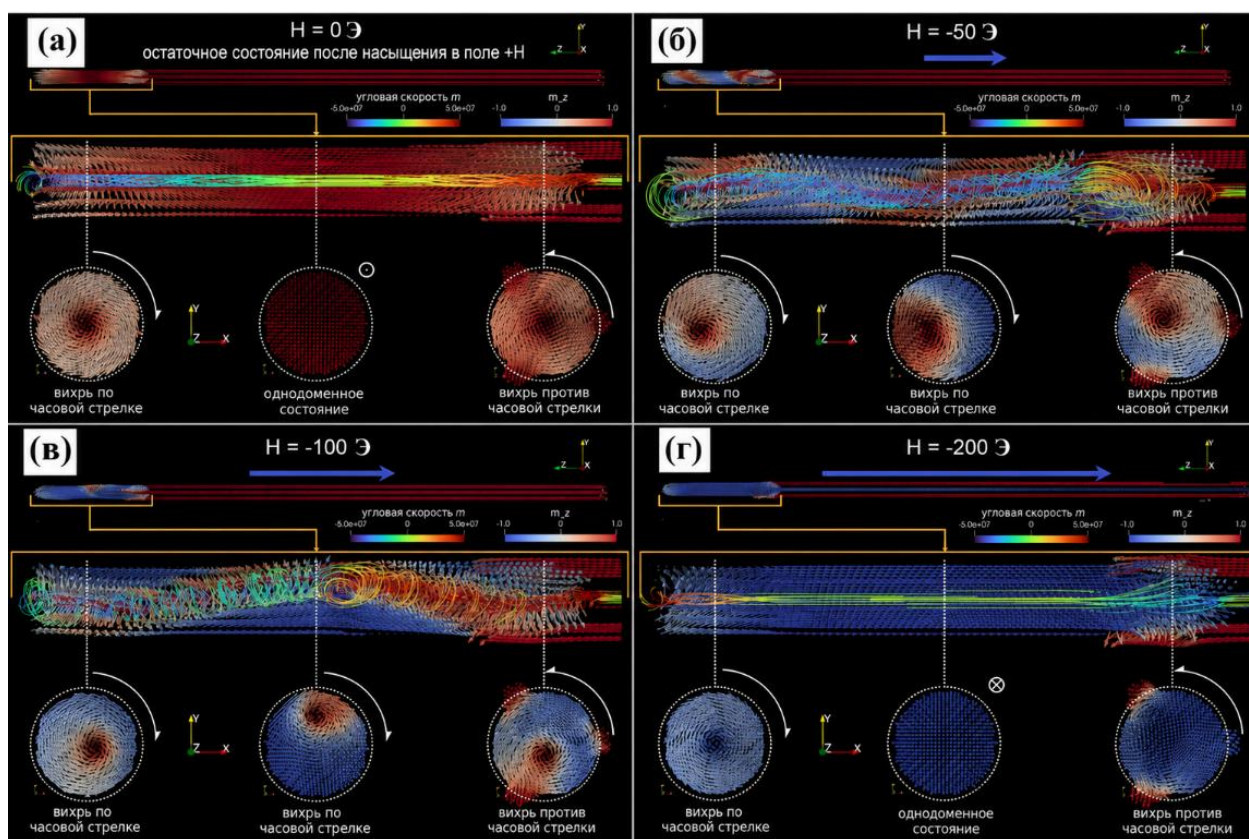


Рисунок 4.11. – Моделирование процесса переключения намагниченности при изменении H в одиночной нанопроволоке типа «медуза» с параметрами образца JFS2: (а) конфигурация намагниченности в остаточном состоянии после насыщения, и в полях (б) $H = -50$ Э, (в) -100 Э и (г) -200 Э. Стрелки представляют ориентацию намагниченности, закодированную цветом от красного до синего относительно длинной оси нанопроволоки (ось Z). Радужные линии представляют угловую скорость намагниченности в центре нанопроволоки

Увеличение поля до -200 Э привело к исчезновению магнитного «штопора», со скачкообразным образованием однодоменной конфигурации, с намагниченностью ориентированной в направлении внешнего магнитного поля, и концевых вихревых доменов, сохраняющих свою хиральность. Результаты моделирования показывают, что этот механизм переключения является общим для нанопроволок с различными геометрическими параметрами «голов» и «ног», хотя изменения этих параметров могут смещать критические поля, при которых происходит каждый процесс.

Переключение намагниченности в «ногах» не могло быть корректно смоделировано путем реализации расчета энергетически равновесного состояния системы, поскольку однодоменная конфигурация переключается скачкообразно между двумя основными состояниями. Поэтому для надлежащего анализа процесса переключения «ног» и получения дальнейшего понимания поведения полученных образцов на микромагнитном уровне было выполнено моделирование динамики изменения намагниченности во внешнем поле, с проведением расчётов не по общей энергии системы, а по времени. Для этого к одиночной нанопроволоке типа «медуза», насыщенной вдоль длинной оси, прикладывалось внешнее магнитное поле, ориентированное в противоположном направлении. Величина магнитного поля была установлена как $H = 400$ Э, и система была смоделирована в течение 20 наносекунд при температуре $T = 300$ К. Коэффициент затухания α был установлен на уровне 0,5.

Результаты проведённого моделирования позволили проанализировать процесс зарождения и распространения доменных стенок в «ногах» для всех образцов. Было обнаружено, что после приложения внешнего магнитного поля «голова» переключается через 1 наносекунду из-за ее низкой коэрцитивной силы, после чего намагниченность в «голове» служит в качестве области зарождения и запускает движение доменной стенки от одного конца «ног», соединенных с «головой», к противоположному, пока намагниченность в нанопроволоке не будет полностью переключена согласно направлению поля. Хотя все образцы переключались по одному и тому же механизму, в «ногах» наблюдались разные

типы доменных стенок в зависимости от диаметра. Так, в образце JFS1 в «ногах» наблюдалось образование и движение поперечных доменных стенок (рисунок 4.12 (а)), причем только часть их длины была переключена по полю к концу моделирования через 20 наносекунд. В образце JFS2 переключение «ног» происходило гораздо быстрее за счет зарождения и движения уже вихревых доменных стенок (рисунок 4.12 (б)), однако времени моделирования всё также было недостаточно для полного переключения системы. Образец JFS3 полностью переключался за 20 наносекунд, причем зарождение вихревых доменных стенок (рисунок 4.12 (в)) начиналось не только с интерфейса с «головой», но и на обоих концах некоторых «ног», что можно связать с близостью величины прикладываемого поля к их коэрцитивной силе. В результате моделирования было показано, как скорость доменных стенок и скорость переключения нанопроволок зависит от диаметра «ног» — в нанопроволоках с маленьким диаметром переключение намагниченности было самым медленным, но стабильным, в то время как в нанопроволоках с большим диаметром «ног» скорость была значительно выше, но доменные стенки зарождались не только на конце «ног», граничащем с «головой».

Наблюдение за механизмами переключения подвело нас к идее моделирования процесса пропускания спин-поляризованного тока через нанопроволоку типа «медуза», одновременно с приложением к ней внешнего магнитного поля разной полярности, переключающего намагниченность в «головках». Плотность спин-поляризованного тока была установлена как $j = 5 \text{ TA/m}^2$, с направлением вдоль длинной оси нанопроволоки от одного её конца с «головой» к противоположному концу «ног». Внешнее магнитное поле $H = 100 \text{ Э}$ было ориентировано так же, как и ток, и его знак менялся каждые 5 нс в течение 40 нс. В результате наблюдалась генерация ряда магнитных доменов, разделенных доменными стенками, движущихся от одного конца «ног» к противоположному, как показано на рисунке 4.12 (г). Скорость движения доменных стенок под действием спин-поляризованного тока была оценена как 826, 952 и 570 м/с для образцов JFS1, JFS2 и JFS3, соответственно. Такое поведение исследуемого

образца открывает пути использования нанопроволок типа «медуза» в качестве элементов устройств магнитной памяти на беговых дорожках [103] (п.п. 1.4), где генерация доменных стенок будет происходить на интерфейсе с «головой» с низкой коэрцитивной силой, в то время как «ноги» с гораздо более высокой коэрцитивной силой можно использовать в качестве дорожек для запоминания и перемещения битов информации.

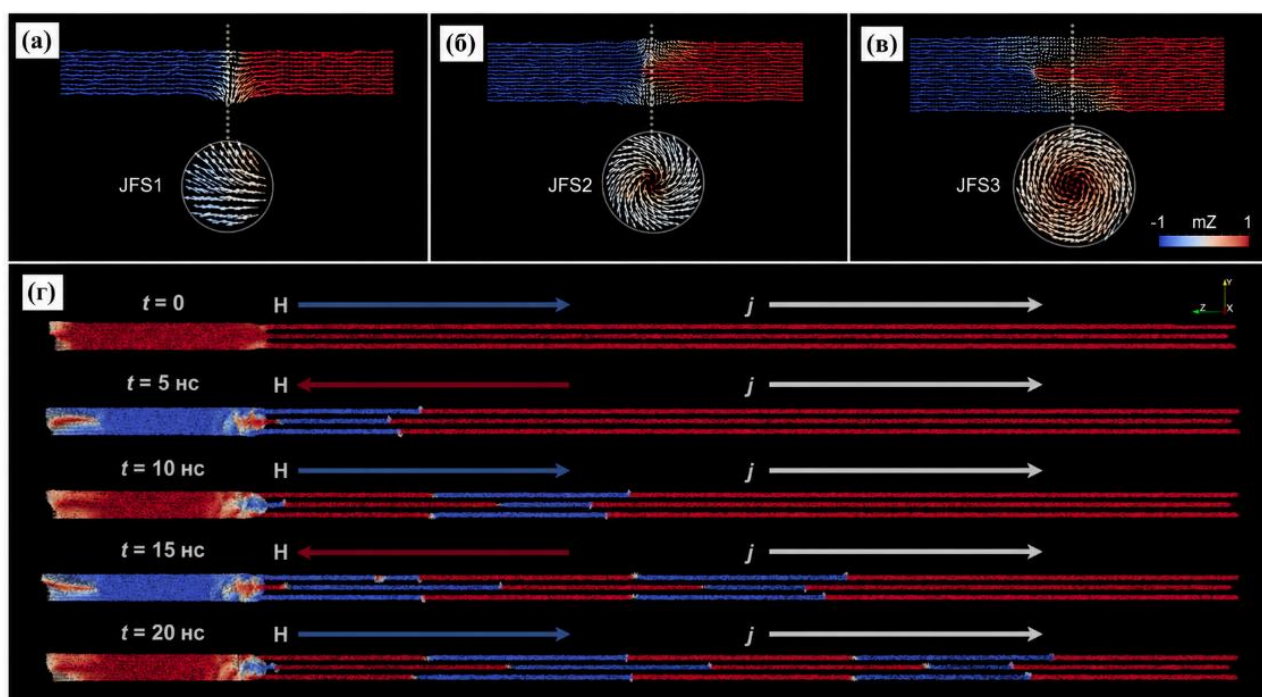


Рисунок 4.12. – Типы доменных стенок, наблюдаемых в «ногах»: (а) перпендикулярная доменная стенка в JFS1, (б) вихревая доменная стенка в JFS2 и (в) вихревая доменная стенка в JFS3. (г) Моделирование образования доменных стенок и их движения в образце JFS1

4.6. Выводы к главе

В 4 главе были синтезированы и исследованы наноструктуры с нетривиальной геометрией, необычное магнитное поведение которых было определено влиянием анизотропии формы наноструктур в массиве. Для этого была разработана и реализована методика многоступенчатого анодирования, позволившая получить двухслойные пористые матрицы и вырастить массивы Ni-нанопроволок типа «медуза» с нетривиальной формой. Подтверждено, что лёгкая ось намагничивания совпадает с длинной осью нанопроволок, что свидетельствует о доминирующем влиянии анизотропии формы. Это согласуется с результатами

предыдущей главы, где была показана решающая роль анизотропии формы в отсутствии сильной магнитокристаллической анизотропии.

Установлено, что нанопроволоки типа «медуза» представляют собой систему из двух магнитных фаз – «голов» и «ног», обладающих различными магнитными свойствами и коэрцитивными силами. Это обуславливает двухступенчатый процесс перемагничивания массивов, наблюдающийся на полученных петлях гистерезиса и FORC-диаграммах. В частности, анализ методом FORC показал наличие двух областей на диаграмме, отвечающих за разные процессы переключения, происходящие в исследованных системах: «ноги» характеризуются более высокой коэрцитивностью и небольшими магнитостатическими взаимодействиями между соседями, тогда как «головы» обладают меньшей коэрцитивностью, но взаимодействия между ними гораздо более значительны.

Микромагнитное моделирование выявило нетривиальные конфигурации намагниченности: зарождение и слияние вихрей в «головах» с образованием структуры типа «штопор», а также переключение в «ногах» посредством зарождения и движения поперечных и вихревых доменных стенок. Совокупность результатов метода FORC, магнитно-силовой микроскопии и моделирования указывает на согласованность экспериментальных и теоретических данных и подтверждает достоверность полученных выводов.

С помощью микромагнитного моделирования установлено, что зарождение и движение доменных стенок в «ногах» под действием спин-поляризованного тока можно использовать в качестве механизма хранения и перемещения информации, что функционально соответствует принципу памяти на «беговых дорожках». В результате работы показана возможность целенаправленного управления магнитными свойствами одномерных наноструктур за счёт модуляции их геометрических параметров. Полученные результаты открывают перспективы применения нанопроволок типа «медуза» в устройствах памяти нового поколения, а также в биомедицинских и нейроморфных технологиях.

ГЛАВА 5. КОМБИНАЦИЯ НЕТРИВИАЛЬНОЙ АНИЗОТРОПИИ ФОРМЫ И МАГНИТОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ В ДВУХСЕГМЕНТНЫХ Co/Ni НАНОПРОВОЛОКАХ ТИПА «МЕДУЗА»

На третьем, заключительном этапе данной работы проводились исследования комбинации нетривиальной геометрии и сильной магнитокристаллической анизотропии в единой системе на примере двухсегментных Co/Ni нанопроволок типа «медуза» с различным порядком сегментов. Данная глава диссертации развивает положения, содержащиеся в предыдущих главах, посвященных получению и исследованию магнитных свойств Co, Ni и Fe нанопроволок, а также Ni нанопроволок типа «медуза».

Как было описано в главе 3, сильная магнитокристаллическая анизотропия ГПУ Co является одноосной и ориентирована в соответствии с *c*-осью в элементарной ячейке. В поликристаллических наноматериалах ориентацией зерен можно сравнительно легко манипулировать путем изменения текстуры поликристалла, что может быть достигнуто путем управления условиями электроосаждения различными способами, включая изменение pH электролита [27,126], напряжения электроосаждения [87], изменение температуры электроосаждения, концентрации ионов Co^{2+} и приложения внешнего магнитного поля [153]. Возникающая в результате магнитокристаллическая анизотропия, в зависимости от ее направления, может быть как сонаправленной с анизотропией формы, способствуя ориентации намагниченности вдоль длинной оси нанопроволок, либо конкурировать с ней, создавая сложную микромагнитную конфигурацию, вызванную сложной локальной анизотропией. В последнем случае это может изменить характер магнитостатических взаимодействий в массиве или даже преодолеть анизотропию формы, что может быть полезно, если индуцированная анизотропия формы доменной структуры не подходит для конкретных применений [29].

Во время подготовки образцов для этого этапа исследований применялся предложенный в главе 4 метод точного контроля материала, электроосаждаемого в «головы» и «ноги», в результате чего были получены двухсегментные

нанопроволоки типа «медуза» с Co и Ni в соответствующих слоях. Со использовался в качестве материала для нанопроволок типа «медуза» и двухсегментных нанопроволок типа «медуза», чтобы исследовать влияние его магнитокристаллической анизотропии и её различных комбинаций с анизотропией формы на магнитные свойства наноструктур. Благодаря сочетанию экспериментально проанализированных морфологических, структурных и магнитных свойств была определена роль магнитокристаллической анизотропии и анизотропии формы в определении эффективной анизотропии различных сегментов полученных наноструктур, в то время как микромагнитное моделирование позволило подтвердить наши предположения и связать наблюдаемые магнитные явления с доменной структурой образцов и доминирующим типом анизотропии в соответствующих сегментах.

5.1. Синтез двухсегментных Co/Ni нанопроволок типа «медуза»

ДПМА, которые использовались как шаблон для получения нанопроволок типа «медуза», были синтезированы в электрохимической ячейке при одинаковых условиях роста для минимизации влияния геометрических параметров пористых матриц на магнитное поведение электроосажденных нанопроволок различного состава. Условия синтеза ДПМА были аналогичны условиям, описанным в главе 4 данной диссертации.

Изображения поверхности образца с помощью РЭМ с обеих сторон матрицы приведены на рисунке 5.1 (а-б). Программное обеспечение FIJI [128] использовалось для расчета характеристик пористых матриц по полученным микроизображениям. Так как все ДПМА были получены в идентичных условиях, оценка параметров производилась по снимкам одного из образцов. Диаметры были определены как $D = 173 \pm 23$ нм, расстояние между центрами пор $d_{int} = 245 \pm 31$ нм с лицевой стороны ДПМА и $D = 87 \pm 11$ нм, расстояние между центрами пор $d_{int} = 120 \pm 16$ нм с обратной стороны ДПМА, используемых для синтеза образцов Co, Co/Ni и Ni/Co. Нормальное распределение диаметров пор показано на рисунке 5.1 (в-г).

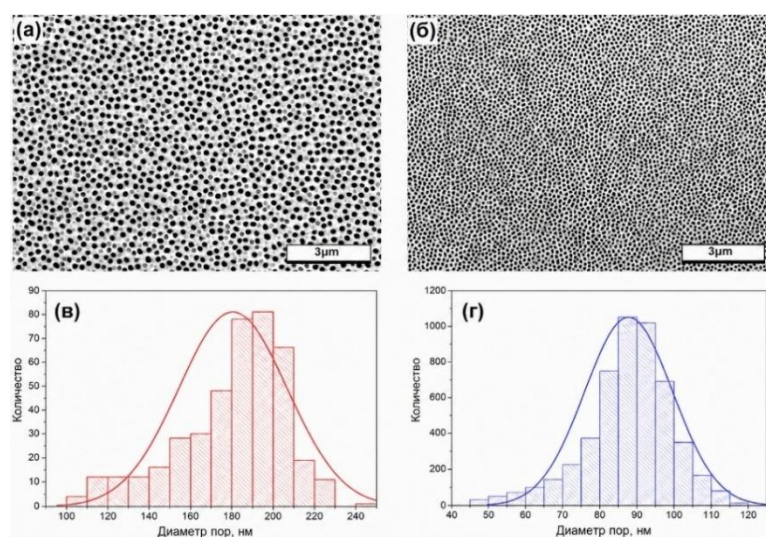


Рисунок 5.1. – Микроизображения ДПМА (а) с лицевой стороны матрицы, (б) с обратной стороны матрицы, (в) и (г) распределение по диаметрам больших и маленьких пор соответственно

Для создания проводящего слоя лицевая сторона ДПМА покрывалась медным слоем толщиной 500 нм с помощью метода термического испарения. Для улучшения проводимости толщина полученного проводящего слоя была увеличена электрохимическим осаждением дополнительного слоя меди из раствора CuSO_4 (20 гр/100 мл) + H_2SO_4 (6 гр/100 мл) с потенциалом 0,3 В в течение 10 минут.

Каждый из образцов помещали в электрохимическую ячейку в качестве катода с соответствующим электролитом при комнатной температуре: $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ + H_3BO_3 с Со противoeлектродом; $\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ + H_3BO_3 с Ni противoeлектродом для осаждения Со и Ni сегментов нанопроволок соответственно.

Как было предложено в разделе 4.2, момент заполнения пор и перехода между слоями контролировался по зависимости величины тока, проходящего через электрохимическую ячейку, от времени. Такой подход позволил выборочно заполнять поры разными материалами за счёт использования различных растворов и потенциалов осаждения. При обнаружении резкого изменения значения тока, свидетельствующего о завершении осаждения первого слоя, процесс останавливался и образец перемещался в электрохимическую ячейку с другим раствором. Это позволило синтезировать двухсегментные нанопроволоки типа «медуза» с различным составом сегментов.

Таким образом Co/Ni нанопроволоки электрохимически осаждались 26 минут при потенциале 0,6 В для осаждения первого слоя и заполнения «голов» Co и 200 минут при потенциале 0,9 В для осаждения второго слоя и заполнения «ног» Ni. Нанопроволоки Ni/Co электрохимически осаждались 75 минут при потенциале 0,9 В для заполнения «голов» никелем и 30 минут при потенциале 0,6 В для заполнения «ног» кобальтом. Цельные Co нанопроволоки типа «медуза» были электрохимически осажжены в течение 70 минут используя потенциостатический режим при $U = 0,6$ В.

После электроосаждения Co и двухсегментных Co/Ni, Ni/Co нанопроволок, их морфологические параметры были исследованы на сколе ДПМА с помощью РЭМ, как показано на рисунке 5.2. Диаметры нанопроволок, определённые с этой перспективы, немного отличались от диаметра пор, определённых из микроснимков с лицевой поверхности ДПМА. Анализ изображений также показал небольшое различие в длинах «голов» и в длинах «ног» между Co, Co/Ni и Ni/Co нанопроволоками типа «медуза» (рисунок 5.2). Эти небольшие отличия не должны существенно влиять на магнитные свойства массива нанопроволок из-за сильной анизотропии формы наноструктур с высоким соотношением сторон [118]. Геометрические параметры полученных образцов представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1. – Геометрические параметры полученных образцов

Образец	Материал		D , нм		l , мкм	
	«Головы»	«Ноги»	«Головы»	«Ноги»	«Головы»	«Ноги»
Co	Co	Co	292 ± 11	91 ± 7	$1,99 \pm 0,03$	$10,89 \pm 0,28$
Co/Ni	Co	Ni	296 ± 20	104 ± 9	$2,18 \pm 0,05$	$10,55 \pm 0,42$
Ni/Co	Ni	Co	298 ± 8	95 ± 7	$1,95 \pm 0,04$	$10,96 \pm 0,18$
Ni	Ni	Ni	273 ± 26	99 ± 17	$1,95 \pm 0,04$	$10,32 \pm 0,64$

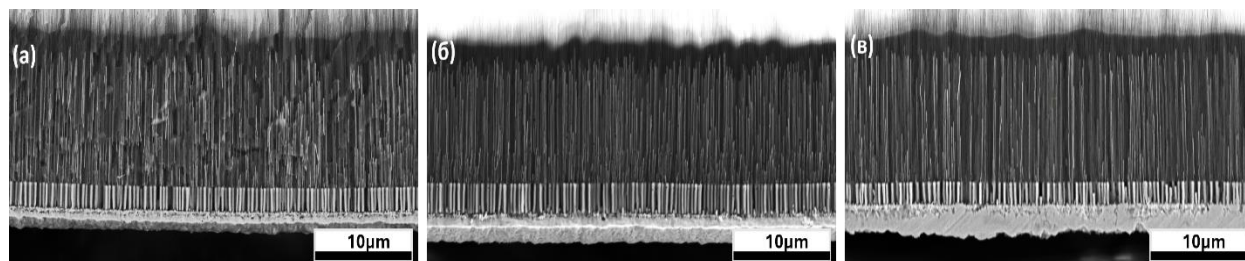


Рисунок 5.2. – Микроизображения (а) Co, (б) Co/Ni и (в) Ni/Co массивов нанопроволок типа «медуза» на поперечном сечении ДПМА

5.2. Элементный и рентгеноструктурный анализ двухсегментных Co/Ni нанопроволок типа «медуза»

Исследование элементного состава проводилось с помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием детектора EDAX, встроенного в РЭМ ThermoScientific Scios2. Результаты картирования элементного анализа представлены на рисунке 5.3. Поскольку контроль осаждаемого материала осуществлялся на основе зависимости тока от времени во время электроосаждения, удалось добиться равномерного заполнения пор в соответствующих слоях заданными материалами. Применение двухванного метода позволило получить сегменты Co и Ni в чистом виде, без образования сплава CoNi.

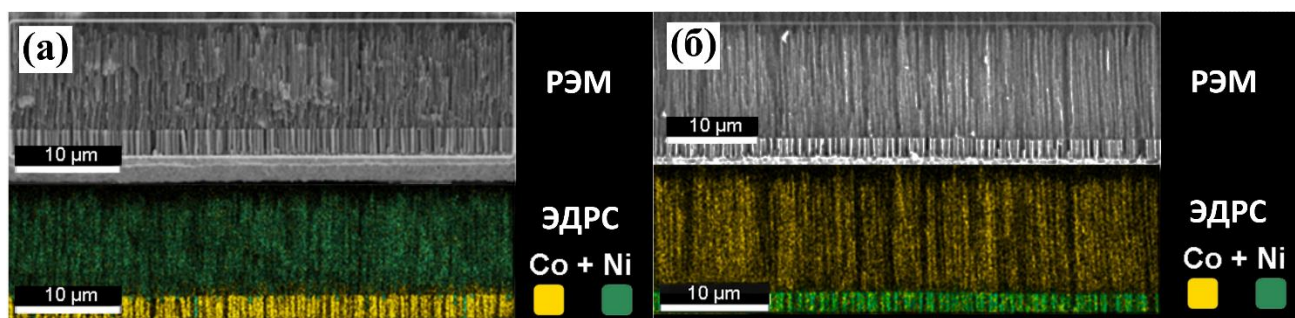


Рисунок 5.3. – Результат исследований методом ЭДРС массивов (а) Co/Ni, (б) Ni/Co нанопроволок типа «медуза» на сколе двухслойных пористых матриц оксида алюминия

Для анализа кристаллической структуры синтезированных образцов был использован метод рентгеновской дифракции. Дифрактограммы представлены на рисунке 5.4. Было установлено, что все образцы имеют поликристаллическую структуру, в которой Co представлен в ГПУ фазе, в то время как Ni характеризовался ГЦК решеткой. Предполагается, что во всех образцах Co был текстурирован из-за сильной разницы в относительных интенсивностях отражения по сравнению с теоретическими значениями, в то время как Ni не демонстрировал явно предпочтительной ориентации. Средний размер зерен был рассчитан в соответствии с формулой Шеррера и составил 40 нм для Co и 25 нм для Ni. Сигнал Si исходил от проводящего слоя на дне ДПМА.

ПОЛИМЕРНЫЕ ПОСРЕДСТВА ВНЕШНЕГО МАССА БИОПЕЛЛЕТОВ

(рисунок 5.5 (г)) определяются анизотропией формы и сильными магнитостатическими взаимодействиями, поскольку магнитокристаллическая анизотропия поликристаллического ГЦК Ni незначительна, а массивы Ni нанопроволок и «ног» в Ni нанопроволоках типа «медуза» обладают однодоменной конфигурацией намагниченности [25]. Интенсивные взаимодействия между соседями в массиве таких наноструктур приводят к образованию наклонной петли гистерезиса в направлении легкой оси намагничивания, которая была определена как параллельная длинной оси нанопроволок для всех образцов (рисунок 5.5 (г)).

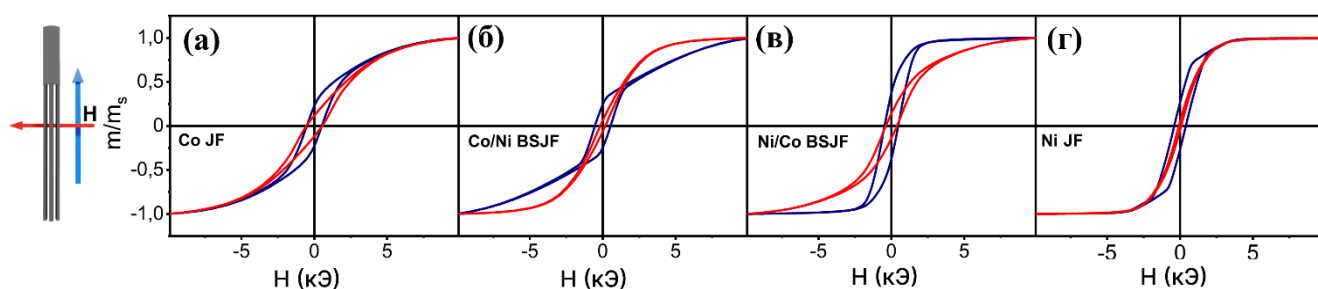


Рисунок 5.5. – Петли магнитного гистерезиса массивов нанопроволок типа «медуза» (а) Co, (б) Co/Ni и (в) Ni/Co, (г) Ni (JFS 3 из главы 4), встроенных в пористую двухслойную матрицу оксида алюминия в направлении **H**, параллельном (синяя линия) и перпендикулярном (красная линия) длинной стороны нанопроволок

Образец Co (рисунок 5.5 (а)), демонстрирует самую низкую эффективную анизотропию по сравнению с другими образцами с содержанием Co, с легкой осью намагничивания, параллельной нанопроволокам, что проявляется в близкой форме петель для разных направлений **H**. Поскольку сонаправленность анизотропии формы и магнитокристаллической анизотропии могло бы способствовать более выраженной эффективной анизотропии, можно предположить, что такое магнитное поведение, столь близкое к изотропному, может быть обусловлено магнитокристаллической анизотропией, которая благодаря текстурированию ориентирована преимущественно в перпендикулярном направлении по отношению к анизотропии формы, что типично для Co нанопроволок и было показано в главе 3 данной диссертации на примере цилиндрических Co нанопроволок. Конкуренция этих анизотропий может приводить к уменьшению результирующей эффективной анизотропии, наблюдаемой для этого образца.

«Головы» и «ноги» должны вносить разный вклад в анизотропию формы из-за своих различных геометрических параметров, следовательно, результирующая эффективная анизотропия может различаться в разных частях нанопроволоки. По петлям магнитного гистерезиса для данного Co нанопроволок типа «медуза» сложно предположить преобладающий тип анизотропии в «головах» и «ногах», однако анализ последующих образцов, особенно двухсегментных нанопроволок, может пролить свет на этот вопрос.

Петли гистерезиса для двухсегментных Co/Ni нанопроволок типа «медуза» (рисунок 5.5 (б)) являются наиболее примечательными среди других. По сравнению с Co нанопроволоками, анизотропия в этом образце проявляется намного сильнее, хотя на первый взгляд определение направления оси легкого намагничивания может быть затруднительным. В поле $\mathbf{H}$, параллельном длинной оси нанопроволок, присутствие двух фаз Co и Ni с различными магнитными свойствами, проявляется в виде гибридной петли гистерезиса, сочетающей как легкое, так и трудное направления намагничивания. Одна фаза насыщается в сравнительно небольшом внешнем магнитном поле $H_{\text{sat}} = 1,6$ кЭ, что ясно показывает о.л.н. в этом направлении $\mathbf{H}$. Другая фаза насыщается в значительно больших полях $H_{\text{sat}} = 14$ кЭ, которые превышают поля насыщения в перпендикулярном $\mathbf{H}$ ($H_{\text{sat}} = 11$ кЭ).

Согласно результатам, полученным в главе 4, такое поведение характерно для никелевых «ног» с их выраженной анизотропией формы, что позволяет идентифицировать их как первую фазу с меньшим H_{sat} . Петля для второй фазы при условном разделении демонстрировала бы пологий характер с минимальной коэрцитивной силой и остаточным магнитным моментом, что соответствует не переключению, а когерентному вращению намагниченности, как было показано в главе 3. Это указывает на доминирование анизотропии, ориентированной перпендикулярно $\mathbf{H}$, приложенному вдоль длинной оси нанопроволок. Таким образом, мы можем предположить, что в Co «головах» вклад анизотропии формы в эффективную анизотропию минимален, в то время как магнитокристаллическая

анизотропия определяет легкую ось намагничивания в направлении, перпендикулярном длинной оси нанопроволок.

Двухсегментные нанопроволоки Ni/Co типа «медуза» (рисунок 5.5 (в)) характеризуются типичной для одномерных наноструктур формой петель гистерезиса [154], с выраженной анизотропией и направлением о.л.н. вдоль их длинной оси. Такая форма является следствием эффективной анизотропии, ориентированной вдоль длинной оси нанопроволок, и говорит о преобладании анизотропии формы как в Ni «головах», так и в Co «ногах». Таким образом, можно предположить, что во всех исследованных образцах магнитные свойства Co «голов» обусловлены в основном магнитокристаллической анизотропией, в то время как магнитное поведение Co «ног» в нанопроволоках определяется анизотропией формы.

Как показано в таблице 5.2, образец Ni характеризуется самым низким H_c и самым высоким отношением остаточного магнитного момента к магнитному моменту насыщения m_r/m_s . Самый высокий показатель H_c наблюдается в двухсегментных нанопроволоках Co/Ni, который немного выше, чем в нанопроволоках Co, имеющих сопоставимое соотношение m_r/m_s . Это наблюдение позволяет предположить, что присутствие Co увеличивает H_c , но его сочетание с Ni увеличивает его еще больше.

Таблица 5.2. – Магнитные характеристики всех образцов, извлеченные из петель гистерезиса и FORC диаграмм

Образец	H_c , () Э	H_c , (⊥) Э	H_{sat} , () кЭ	H_{sat} , (⊥) кЭ	m_r/m_s ()	m_r/m_s (⊥)	H_{cd} , () Э	H_u , () Э
Co	515	547	13,0	14,0	0,19	0,12	0-969	734
Co/Ni	535	173	14,0	11,0	0,22	0,06	260-881	722
Ni/Co	462	378	8,5	13,5	0,36	0,13	0-981	634
Ni	397	90	3,5	4,0	0,50	0,06	272-540	1090

Для более детального изучения магнитных свойств массивы полученных нанопроволок были исследованы с использованием метода FORC-диаграмм [130,131]. FORC-диаграммы, полученные во внешнем магнитном поле H , ориентированном параллельно (||) длинной оси нанопроволок, представлены на

рисунке 5.6 (а-г). Для более детального понимания магнитного поведения полученных образцов к сравнению была также добавлена диаграмма FORC для однородного образца Ni из 4 главы диссертационной работы.

FORC-диаграммы для образцов Co и Ni/Co (рисунок 5.6, (а) и (в)) были характеризованы похожей формой распределения ρ , напоминающей ската, с протяженным распределением локальной коэрцитивной силы H_{cd} вдоль оси H_c (рисунок 4 (д)), в то время как распределение ρ по оси H_{cd} для образцов Co/Ni и Ni выглядело более однородным (рисунок 5.6, (б) и (г)). Наблюдаемые значения H_{cd} (таблица 5.2) для образцов Co и Ni/Co, позволяют предположить, что наличие Co «ног» в системе может как увеличивать локальную H_c (в этих образцах верхний предел распределения H_{cd} достигает 1 кЭ), так и уменьшать ее (нижний предел распределения начинается с $H_{cd}=0$ Э), что приводит к широкому разбросу общего распределения вдоль оси H_c . Для образцов с Ni «ногами» нижнее значение распределения H_{cd} начинается не с 0, а фиксировано на одном уровне $H_{cd} = 265$ Э для обоих образцов.

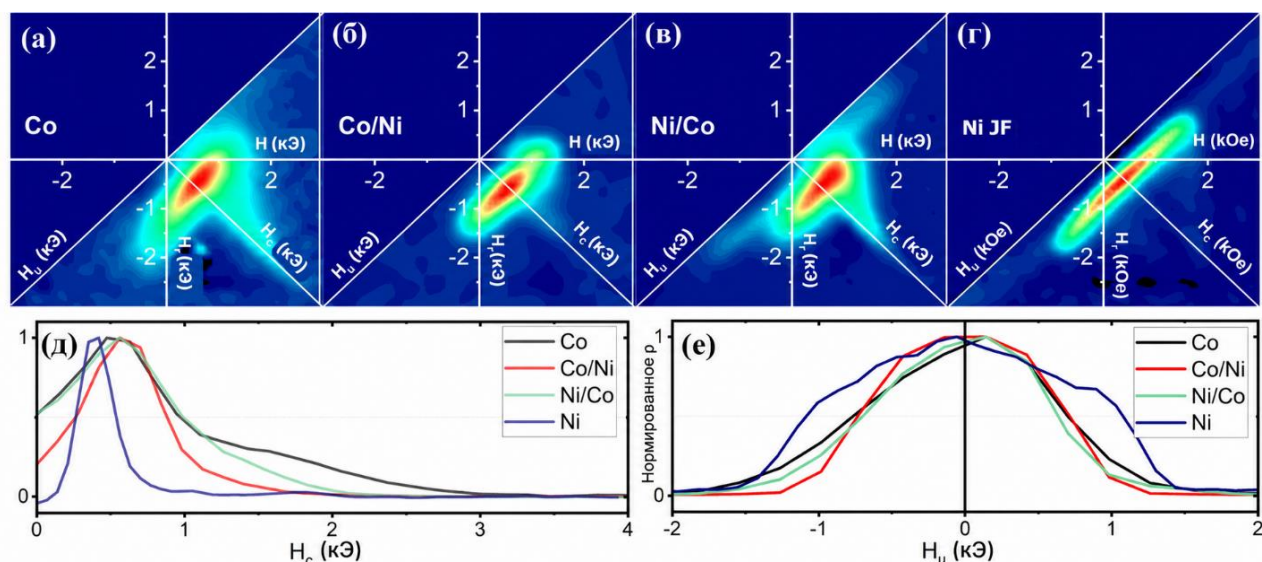


Рисунок 5.6. – FORC-диаграммы для (а) Co, (б) Co/Ni, (в) Ni/Co и (г) Ni нанопроволок типа «медуза» в направлении $\mathbf{H}$, параллельном длинной оси нанопроволок. Профили распределения FORC по осям (д) H_c и (е) H_u

Причиной такого поведения H_{cd} может быть влияние магнитокристаллической анизотропии ГПУ Co, направление которой в

поликристалле может быть распределено хаотично, что может создавать области с низкой и высокой локальной коэрцитивной силой по всей наноструктуре (глава 3). Для Ni локальная коэрцитивная сила H_{cd} чувствительна прежде всего к форме наноструктур из-за отсутствия других значимых вкладов в эффективную анизотропию, поэтому узкое распределение H_{cd} отражает однородные геометрические параметры образца.

Что касается полей взаимодействия H_u , то все образцы с Co имеют схожий диапазон распределения, значительно меньший, чем для однородного образца Ni ($H_u = 634\text{--}734$ Э против $\underline{H}_u = 1090$ Э, соответственно). Это говорит о том, что введение Co в систему может заметно снизить интенсивность магнитостатических взаимодействий несмотря на то, что Co имеет более высокую намагниченность насыщения M_s по сравнению с Ni (1400 кА/м против 490 кА/м соответственно [150,151]). Причина такого, на первый взгляд, необычного поведения может быть обусловлена двумя факторами: сложной доменной структурой в Co «ногах», которая наблюдалась в образцах из главы 3 и возможным наличием процессов обратимого переключения в «головах».

Как было показано в главе 3, в частности в разделе 3.4 на примере поликристаллических ГПУ-Co нанопроволок с меньшим диаметром $D = 40$ нм и размером зерна 40 нм, сложная доменная структура Co «ног», наведённая комбинацией сильной анизотропии формы и магнитокристаллической анизотропии, может либо замкнуть магнитный поток внутри наноструктуры и уменьшить магнитостатические взаимодействия с соседями, либо наоборот, направить его наружу и значительно усилить взаимодействие. Также в главе 3 было показано, что из-за ориентации намагниченности в каждом зерне перпендикулярно длинной оси нанопроволоки в массиве наблюдалось значительное увеличение магнитостатических взаимодействий. В данной главе диаметр «ног» больше размера зерна ($D \sim 100$ нм против размера зерна 40 нм), что означает, что несколько зерен может составлять нанопроволоку в срезе, перпендикулярном её длинной оси. Случайные направления c -осей этих зерен, ориентированные текстурой в плоскости, перпендикулярной длинной оси нанопроволок, могут способствовать

замыканию магнитного потока внутри нанопроволоки и, соответственно, уменьшать магнитостатические взаимодействия в массиве. Тем не менее, на основе данных полученных из измерений гистерезисных петель было сделано предположение, что в Co «ногах» должна доминировать анизотропия формы, что должно создавать значительные взаимодействия между тесно упакованными наноструктурами в массиве. Таким образом, можно ожидать некий промежуточный вариант, при котором ориентация намагниченности $\mathbf{M}$ в Co «ногах» определяется в основном анизотропией формы, но с некоторой микромагнитной конфигурацией, благоприятствующей замыканию магнитного потока внутри их объема, без образования однодоменных состояний как в их Ni наноструктурах.

Слабая анизотропия формы «голов» же напротив, может привести к тому, что эффективная анизотропия будет направлена перпендикулярно длинной оси нанопроволоки, что определит параллельное направление как о.т.н. В этом случае должны преобладать обратимые механизмы перемагничивания, такие как когерентное вращение. Это делает их неразличимыми для метода FORC-диаграмм, поскольку он получает информацию из скачков Баркгаузена, вызванных необратимым движением доменных стенок [130]. Следовательно, даже если между «головами» присутствует магнитостатическое взаимодействие, его нельзя наблюдать с помощью FORC, и эту проблему следует исследовать другими методами. Тем не менее FORC-диаграмма, полученная для образца Ni/Co (рисунок 5.6 (в)), помимо основного распределения содержит очень слабое, но очень широкое распределение по оси H_u , которое наблюдалось в предыдущей главе и было приписано взаимодействиям между Ni «головами» (см. глава 4).

Анализ MCM снимков одиночных нанопроволок типа «медуза», вытравленных из ДПМА, выявил кардинально различный характер распределения полей рассеяния у Co и Ni нанопроволок типа «медуза» (рисунок 5.7). Как описано в 4 главе, раздел 4.5 последняя характеризуется наличием 3 областей сильного магнитного потока – одного массивного белого полюса на конце «головы», одного черного полюса на противоположном конце «головы» и еще одного черного

полюса – на конце «ног». В отличие от этого, Co нанопроволока типа «медуза» характеризуется очень слабым магнитным откликом без образования полюсов, сопоставимых по интенсивности с наблюдаемыми в Ni нанопроволоке. Эти данные подтверждают предположение о замыкании магнитного потока в основном внутри объема Co сегментов в исследованных образцах. Такая явная разница между полями рассеивания Ni и Co сделала МСМ анализ двухсегментных нанопроволок непоказательным, поскольку сигнал от Ni перекрывал изображение, получаемое с Co сегментов, и поэтому их МСМ-изображения не были включены в сравнение в рамках данной диссертации. Тем не менее, в «голове» и «ногах» Co нанопроволоки типа «медуза» видны тесно расположенные слабые магнитные полюса (рисунок 5.7 (г)), что может указывать на наличие сложной доменной структуры, вызванной комбинацией анизотропии формы и магнитокристаллической анизотропии.

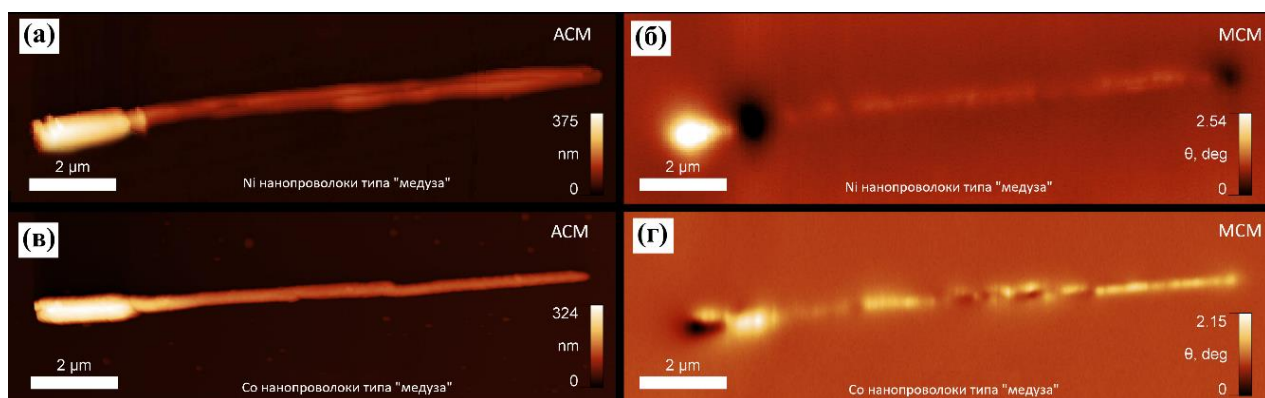


Рисунок 5.7. – Снимки, полученные АСМ и МСМ, для (а, б) Ni и (в, г) Co нанопроволок типа «медуза» в остаточном состоянии

5.4. Микромагнитное моделирование Co/Ni нанопроволок типа «медуза»

Чтобы получить более детальную информацию о влиянии комбинации магнитокристаллической анизотропии и нетривиальной анизотропии формы на магнитное поведение массивов и одиночных нанопроволок типа «медуза», было проведено микромагнитное моделирование с использованием MuMax³ [120]. Для того, чтобы убедиться в построении достоверной микромагнитной модели, смоделированные и экспериментальные петли гистерезиса сравнивались для каждого из образцов. Моделирование массивов проводилось для массива из 12

нанопроволок типа «медуза», расположенных в гексагональном порядке. Размером ячейки был выбран 5 нм в соответствии с длиной магнитной корреляции. Геометрия нанопроволок (диаметры 300/100 нм, длины 2/10.5 мкм для «голов» и «ног» соответственно) и массива ($1100 \times 1480 \times 12700$ нм³) задавалась в соответствии с морфологией массивов наноструктур. Материальные параметры (M_{sat} : Co – 1,3, Ni – 0,35 МА/м; A_{ex} : Co - 30, Ni - 9 пДж/м) были снижены относительно объемных значений из-за поликристаллической структуры и дефектов осаждения. Для моделирования текстуры ГПУ-Co образцы были разделены на зерна 40 нм, в каждом из которых задавалась одноосная анизотропия ($K_{ul} = 520$ кДж/м³) со случайной ориентацией осей в плоскости, перпендикулярной проволоке, и ограниченной до 20-40% вдоль ее оси.

Как можно видеть на рисунке 5.8, смоделированные петли гистерезиса продемонстрировали хорошее качественное и количественное соответствие экспериментальными данными для всех образцов при обеих ориентациях **H**, с незначительными отклонениями из-за неизбежных упрощений микромагнитной модели. Кроме того, для сравнения на рисунке 5.8 были также добавлены смоделированные петли гистерезиса для одиночных нанопроволок.

Интересно, что петли магнитного гистерезиса для одиночных Co нанопроволок и двухсегментных Co/Ni нанопроволок типа «медуза» (рисунок 5.8, (а) и (б) красная пунктирная линия) характеризовались похожей формой по сравнению с результатами, полученными для массива нанопроволок. Как было предложено в ходе анализа FORC-методом (п.п 5.3), это может быть следствием сильных магнитостатических взаимодействий между «головами» в массиве, которые не могут быть обнаружены методом FORC из-за обратимой природы процессов переключения их намагниченности.

Результаты визуализации направления векторов намагниченности **M** и ее угловой скорости для всех образцов в остаточном состоянии после насыщения в параллельном **H** представлены на рисунке 5.9. Как можно видеть из представленных изображений, доменная структура сегментов Co и Ni довольно схожа в разных образцах, что свидетельствует о незначительном влиянии состава

соседних сегментов на их поведение. Со «головы» в Со нанопроволоках и двухсегментных Со/Ni нанопроволоках типа «медуза», характеризовались сложной многодоменной структурой, искаженной сильным влиянием магнитокристаллической анизотропии отдельных зерен, при этом $\mathbf{M}$ ориентировалась преимущественно перпендикулярно длинной оси нанопроволок, в то время как магнитный поток имел тенденцию в основном замыкаться внутри их объема. Ni «головы» в Ni нанопроволоках типа «медуза» и двухсегментных Ni/Со нанопроволоках имели однодоменную конфигурацию, с граничными доменами в виде вихрей.

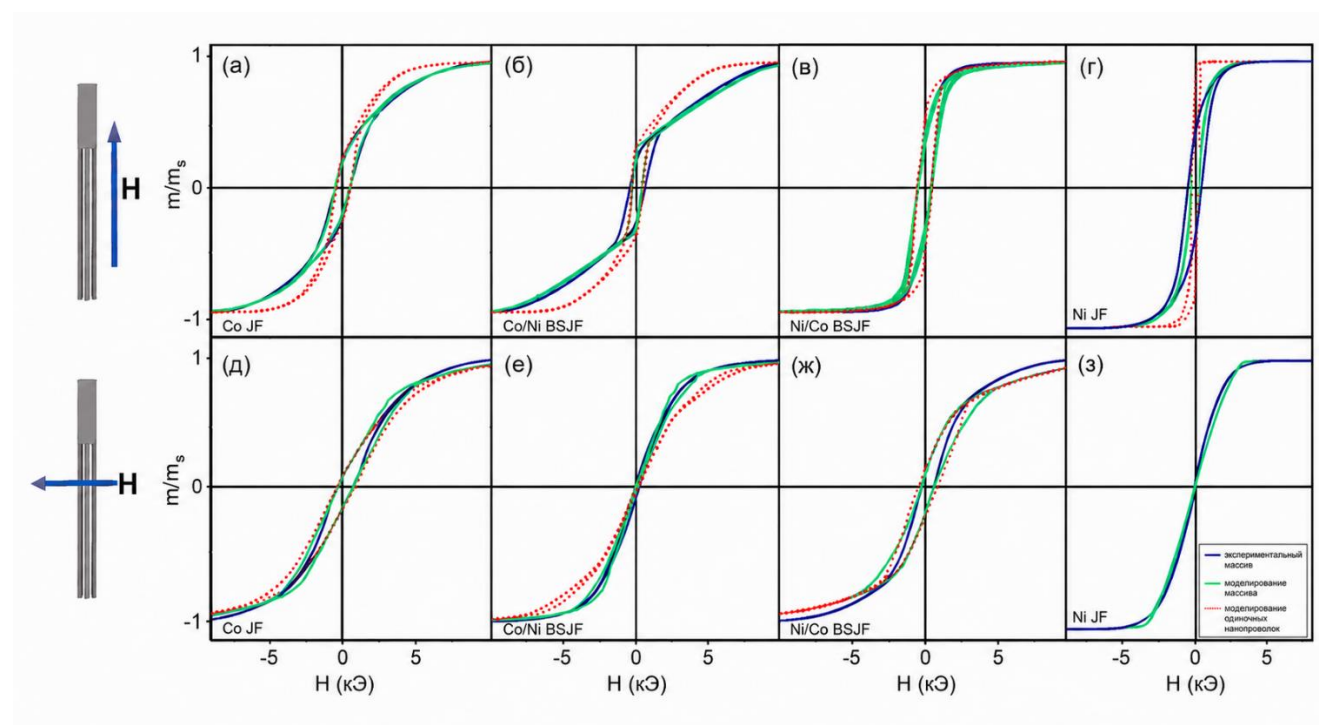


Рисунок 5.8. – Сравнение экспериментальных (синяя линия для массива) и смоделированных (зеленая линия для массива и красная пунктирная линия для одиночной наноструктуры) петель магнитного гистерезиса в $\mathbf{H}$, приложенном (а, б, в, г) параллельно и (д, е, ж, з) перпендикулярно длиной оси нанопроволок

Со «ноги» в Со нанопроволоках и двухсегментных Ni/Со нанопроволоках типа «медуза» имеют набор последовательных вихрей различной киральности, доменные границы между которыми искажены магнитокристаллической анизотропией зерен ГПУ Со. Как и предсказывалось на основе экспериментальных магнитных измерений (раздел 5.3), такое присутствие вихрей свидетельствует о

преобладании формы над магнитокристаллической анизотропией, поскольку больший объём намагниченности вихрей расположен вдоль длинной оси нанопроволок.

Магнитная конфигурация типа «штопор», представленная в «голове» Ni нанопроволоки типа «медуза» и описанная в главе 4, не наблюдалась в двухсегментных нанопроволоках Ni/Co, что позволяет характеризовать эту микромагнитную конфигурацию как продукт специфических взаимодействий между «головами» и «ногами». В этом образце конфигурация $\mathbf{M}$ в «ногах» выглядит аналогичной наблюдаемой нанопроволоке Co типа «медуза», однако период доменных стенок кажется меньше, с большим количеством вихрей и доменных границ, что может быть следствием магнитостатического влияния «голов» Ni.

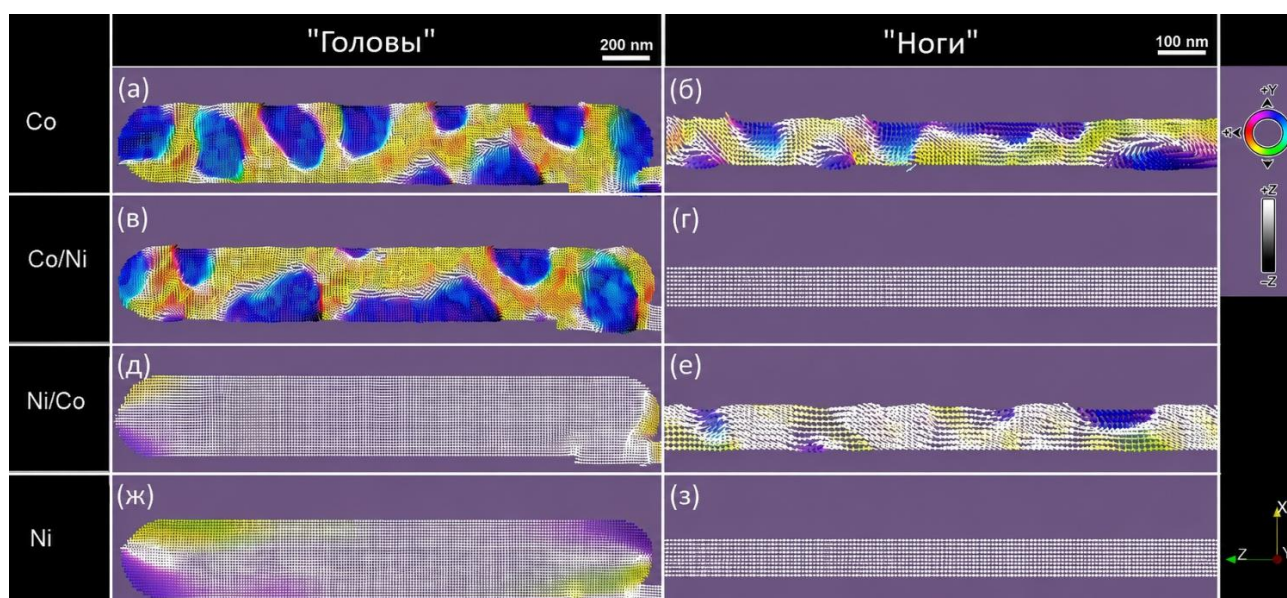


Рисунок 5.9. – Конфигурации намагниченности (кодированные с использованием цветовой модели — тон, насыщенность, яркость) в центральном сечении отдельных «голов» (а, в, д, ж) и «ножек» (б, г, е, з) нанопроволок типа «медуза» (а, б) Co, (в, г) Co/Ni, (д, е) Ni/Co и (ж, з) Ni

5.5. Выводы к главе

В результате проведённых работ в рамках главы 5 диссертации были развиты идеи, предложенные в 3 и 4 главах, посвященных массивам цилиндрических Fe, Co, Ni нанопроволок и Ni нанопроволок типа «медуза». Используя ранее

предложенный метод контроля состава сегментов посредством наблюдения зависимости величины тока от времени были синтезированы двухсегментные Co/Ni нанопроволоки типа «медуза». Структурные исследования подтвердили, что сегменты Co во всех образцах состоят из текстурированного поликристаллического ГПУ Co. Конкуренция сильной одноосной магнитокристаллической анизотропии со случайной ориентацией c -осей в плоскости, перпендикулярной длинной оси нанопроволок, с нетривиальной анизотропией формы привела к уникальному магнитному отклику на внешнее магнитное поле для каждой комбинации сегментов Co и Ni. Примечательно, что для образца Co/Ni наблюдалось необычное сочетание направлений легкого и трудного намагничивания, вызванное различными вкладами формы и магнитокристаллической анизотропии в сегментах с разным составом. Метод FORC-диаграмм показал, что случайная ориентация c -осей в поликристаллическом Co может как увеличивать, так и уменьшать локальную коэрцитивную силу, что приводит к широкому распределению её значений в массиве, в то время как коэрцитивная сила сегментов Ni зависит в основном формы сегментов. Кроме того, методом FORC было показано, что несмотря на то, что Co имеет более высокую намагниченность насыщения чем Ni, образцы с сегментами Co имеют заметно меньшую интенсивность магнитостатических взаимодействий по сравнению с аналогами из Ni из-за замыкания магнитного потока внутри объема наноструктуры. Магнитно-силовая микроскопия подтвердила это предположение и выявила слабые поля рассеяния создаваемые Co нанопроволоками типа «медуза» с признаками сложной доменной структуры, в то время как Ni нанопроволоки характеризовалась сильными магнитными полюсами на концах сегментов. Микромагнитное моделирование, построенное на основе экспериментальных данных, подтвердило наши предположения о сложной доменной структуре сегментов Co и показало, что в «головах» Co преобладает магнитокристаллическая анизотропия, что приводит к ориентации легкой оси намагничивания в плоскости, перпендикулярной главной оси нанопроволок, в то время как в Co «ногах» преобладает анизотропия формы с многодоменной вихревой конфигурацией намагниченности. Также показано, что

различные комбинации Co и Ni могут создавать различные магнитостатические взаимодействия в массиве, которые наряду с анизотропией формы и магнитокристаллической анизотропией непосредственно влияют на микромагнитную конфигурацию соответствующих сегментов, например, преобразуя конфигурацию типа «штопор» в Ni «головах» Ni/Co нанопроволок в простое однодоменное состояние.

Полученные результаты проливают свет на магнитные свойства наносистем со сложной пространственной кривизной и сильной магнитокристаллической анизотропией, которые могут быть полезны в развивающейся области трехмерного наномagnetизма. Описанные результаты могут быть использованы для создания магнитных устройств на основе ферромагнитных нанопроволок, чувствительных к ориентации лёгких осей намагничивания в различных сегментах. Кроме того, возможность контролировать геометрические параметры и химический состав «голов» и «ног» нанопроволок типа «медуза» открывает перспективы для их использования в биомедицине и нейроморфных системах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации проведено комплексное экспериментальное исследование и микромагнитное моделирование влияния конкуренции анизотропии формы и магнитокристаллической анизотропии на магнитные свойства одномерных ферромагнитных наноструктур на основе переходных $3d$ -металлов. Полученные результаты позволили выявить ключевые механизмы формирования магнитного состояния в массивах нанопроволок и показать возможности их целенаправленного управления.

В третьей главе установлено, что магнитные характеристики массивов нанопроволок Fe и Ni в основном определяются анизотропией формы, тогда как для нанопроволок Co существенный вклад вносит магнитокристаллическая анизотропия, что приводит к нетипичному, близкому к изотропному поведению угловых зависимостей коэрцитивной силы и остаточного магнитного момента. В Co нанопроволоках эффективная анизотропия способствует образованию доменной структуры с направлением намагниченности перпендикулярно длинной стороны нанопроволок, что обуславливает сильные поля взаимодействия в их массиве. Показано, что разброс длин в массивах Fe ослабляет магнитостатические взаимодействия за счёт неравномерного распределения магнитных полюсов. Разработанный метод синтеза градиентных Co–CoW нанопроволок продемонстрировал, что легирование позволяет целенаправленно изменять кристаллическую структуру от ГПУ-фазы чистого Co до аморфного состояния сплава CoW, и тем самым управлять вкладом магнитокристаллической и магнитоупругой анизотропии в эффективную анизотропию наноструктур. Установлено, что ось лёгкого намагничивания в таких наноструктурах ориентирована перпендикулярно длинной оси нанопроволок, что подтверждает возможность управления эффективной анизотропией за счёт управления кристаллической структурой нанопроволок.

В четвёртой главе предложен и реализован метод синтеза двухслойных пористых матриц оксида алюминия, позволивший получить массивы Ni нанопроволок типа «медуза» с нетривиальной геометрией. Установлено, что

данные структуры состоят из «голов» и «ног», каждая из которых проявляет собственные магнитные характеристики, определённые разницей в их геометрии. Это приводит к двухступенчатому перемагничиванию массивов, наблюдаемому на петлях гистерезиса и FORC-диаграммах. Подтверждено, что ось лёгкого намагничивания совпадает с осью нанопроволок во всех образцах, что указывает на доминирующее влияние анизотропии формы. Микромагнитное моделирование выявило образование нетривиальных конфигураций намагниченности под действием несимметричной формы и сложных магнитостатических взаимодействий. В том числе было обнаружено формирование микромагнитной конфигурации типа «штопор» и показана возможность зарождения и движения доменных стенок в «ногах», что может быть использовано для хранения и передачи данных для создания устройства памяти на беговых дорожках. Полученные результаты подтвердили возможность управления магнитным поведением нанопроволок за счёт геометрической модуляции.

В пятой главе разработаны и охарактеризованы двухсегментные Co/Ni и Ni/Co нанопроволоки типа «медуза», сочетающие участки с различным доминирующим типом анизотропии. Так, было определено, что во всех исследованных образцах магнитные свойства Co «голов» были обусловлены в основном магнитокристаллической анизотропией, в то время как магнитное поведение Co «ног» в нанопроволоках определялось доминирующей анизотропией формы даже несмотря на сильную магнитокристаллическую анизотропию. Установлено, что в двухсегментных проволоках сегменты Co формируют сложную доменную структуру, замыкающим магнитный поток внутри наноструктуры, что приводит к снижению магнитостатических взаимодействий в их массивах. Показано, что комбинирование различных видов анизотропии в пределах одной нанопроволоки открывает возможности для точной настройки магнитного поведения отдельных нанопроволок и управления межструктурными взаимодействиями в массиве.

Таким образом, в диссертации достигнута поставленная цель - исследование конкуренции анизотропии формы и магнитокристаллической анизотропии в

одномерных наноструктурах на основе переходных $3d$ -металлов. Решены задачи по исследованию методов синтеза для создания нанопроволок с нетривиальной геометрией, исследованию их магнитных свойств и моделированию процессов перемангничивания. Экспериментальные результаты и теоретический анализ показали, что баланс анизотропий может быть управляем как за счёт геометрии наноструктуры, так и через выбор материала или легирование, что открывает перспективы для разработки функциональных элементов спинтроники, магнитной памяти высокой плотности и нейроморфных вычислительных систем.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- D_p – диаметр пор
 E_{anis} – энергия магнитной анизотропии
 H_g – общее поле (описывает взаимодействие между структурами в массиве)
 H_l – локальное поле
 H_R – поле насыщения в обратном направлении
 Δ – амплитуда отклонений от средней длины нанопроволоки
 Δd – длина ферромагнитной корелляции
 A_{ex} – обменная энергия
 AFD (РПА) – метод распределения полей анизотропии
 B_{demag} – распределение поля рассеяния
 CVD – Chemical Vapor Deposition, химическое осаждение из газовой фазы
 d – диаметр
 D_{heads} – диаметр «голов» нанопроволок типа «медуза»
 d_{int} – расстояние между центрами пор, межпоровое расстояние
 D_{legs} – диаметр «ног» нанопроволок типа «медуза»
 D_{wall} – толщина стенки пористых матриц
 e – заряд электрона
 E_{demag} – размагничивающая энергия, магнитостатическая энергия
 E_{DMI} – энергия взаимодействия Дзялошинского-Мория
 E_{RKKY} – энергия взаимодействия Рудермана— Киттеля — Касуя — Иосиды
 E_j – энергия взаимодействия со спин-поляризованным током FORC – First Order Reversal Curves method, метод кривых перемагничивания первого порядка
 MCM – магнитно силовая микроскопия
 E_{therm} – энергия тепловых флуктуации
 E_{tot} – полная энергия системы
 E_{zeem} – энергия Зеемана
 $FEBID$ – Focused Electron Beam Induced Deposition, метод осаждения, инициированное сфокусированным электронным пучком
 g – множитель Ланде
 GMR – гигантское магнитосопротивление
 AMR – аномальное магнитосопротивление
 $\mathbf{H}$ – вектор внешнего магнитного поля
 H – скалярное значение внешнего магнитного поля
 H_c – коэрцитивная сила
 H_{cd} – распределение коэрцитивных сил по FORC диаграмм

$H_{d\parallel}$ – размагничивающее поле для параллельного направления внешнего магнитного поля
 $H_{d\perp}$ – размагничивающее поле для перпендикулярного направления внешнего магнитного поля
 H_{demag} – размагничивающее поле
 H_{me} – вклад магнитоупругой анизотропии
 H_s – поле насыщения
 H_r – начальное поле
 H_{step} – шаг изменения поля старта FORC метода
 $H_{surface}$ – вклад поверхностной анизотропии
 H_{text} – вклад магнитокристаллической анизотропии, связанной с текстурой в системе кристаллитов
 H_u – поле магнитостатического взаимодействия
 j – плотность тока
 $JFS1, JFS2, JFS3$ – синтезированные образцы, нанопроволоки типа «медуза»
 k – фактор формы
 K_{dd} – анизотропия, обусловленная диполь-дипольной связью
 K_{eff} – результирующая (эффективная) магнитная анизотропия
 K_s – поверхностная анизотропия
 $РД$ – рентгеновская дифракция
 $РСА$ – рентгеноструктурный анализ
 K_{sh} – анизотропия формы
 K_c – константа анизотропии
 K_u – магнитная анизотропия
 l – длина
 l_{Co} – длина сегмента Co
 l_{Fe} – длина сегмента Fe
 l_{head} – длина «голов» нанопроволок типа «медуза»
 l_{legs} – длина «ног» нанопроволок типа «медуза»
 l_{Ni} – длина сегмента Ni
 m – магнитный момент
 m_e – масса электрона
 M_r – остаточная намагниченность
 M_{rs} – остаточная намагниченность после насыщения
 M_s – намагниченность насыщения
 N – размагничивающий фактор
 N_x, N_y, N_z – размагничивающий фактор в направлении оси, соответствующей индексу
 r – расстояние между двумя векторами

r_{heads} – межпроволочное расстояние «голов» нанопроволок типа «медуза»

r_{int} – расстояние между нанопроволоками

r_{legs} – межпроволочное расстояние «ног» нанопроволок типа «медуза»

V – объём

v – объём элементарной ячейки

V_s – объём приповерхностной зоны

w – массовая доля элемента в растворе

α – параметр затухания

θ – угол в градусах

λ – длина волны

ρ – плотность состояний диаграммы FORC

АСМ – атомно силовая микроскопия

ВМ – вибрационная магнитометрия

ГПУ – гексагональная плотно упакованная решетка

ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка

ОЦК – объемно-центрированная кубическая решетка

ДПМА – двухслойные пористые матрицы оксида алюминия

о.л.н – ось легкого намагничивания

о.т.н – ось трудного намагничивания

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

VLS – Vapor-Liquid-Solid, метод пар–жидкость–кристалл

РЭМ – Растровая электронная микроскопия

ФМР – ферромагнитный резонанс

P – пористость шаблона

ЭДРС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

R – радиус

α – параметр затухания

γ_0 – электронное гиромагнитное соотношение

λ_p – константа пропорциональности

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Sobirov M.I.**, Rogachev K.A., Bazrov M.A., Namsaraev Zh.Zh., Sapovskii I.M., Rakhmatullaev T.R., Ilin N.V., Lembikov A.O., Pisarev S.M., Ognev A.V., Samardak A.S., Samardak A.Yu. Magnetic duality and composition-engineered magnetoresistance in bisegmented Co–Ni jellyfish nanowires via anisotropy engineering // *Materials Today Nano*. – 2026. – Т. 35. – С. 100939. – DOI: 10.1016/j.mtnano.2026.100939. – Q1 Scopus/WoS.
2. **Sobirov M.I.**, Rakhmatullaev T.R., Sapovskii I.M., Ilin N.V., Tarasov E.V., Lembikov A.O., Pisarev S.M., Rogachev K.A., Samardak A.S., Ognev A.V., Komogortsev S.V., Tkachenko I.A., Samardak A.Yu. Tuning magnetic anisotropy from uniaxial to easy-plane via composition gradient in electrodeposited Co–CoW nanowires // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2026. – Т. 39. – С. 34. – DOI: 10.1007/s10948-025-07102-7. – Q3 Scopus/WoS.
3. **Sobirov M.I.**, Samardak A.Yu., Satsuk S.A., Rogachev K.A., Ognev N.A., Leyko G.A., Lembikov A.O., Pisarev S.M., Komogortsev S.V., Ognev A.V., Samardak A.S. Effect of nonuniform morphology and crystalline structure on the effective magnetic anisotropy in Fe, Co, and Ni nanowire arrays // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2025. – Т. 38. – С. 41. – DOI: 10.1007/s10948-024-06890-8. – Q3 Scopus/WoS.
4. Samardak A.Yu., **Sobirov M.I.**, Rogachev K.A., Shishelov A.F., Lembikov A.O., Ognev N.A., Leyko G.A., Ognev A.V., Samardak A.S. Fabrication and magnetic behavior of jellyfish-like Ni nanowires synthesized using bilayered nanoporous anodic alumina templates // *Small*. – 2024. – Т. 20, № 36. – С. e2401270. – DOI: 10.1002/smll.202401270. – Q1 Scopus/WoS.

Тезисы докладов на научных конференциях по теме диссертации:

1. **Sobirov M.I.**, Samardak A.Yu., Rakhmatullaev T.R., Sapovskii I.M., Rogachev K.A., Zhukov D.A., Samardak A.S. Magnetization reversal and response in bisegmented Co/Ni jellyfish nanowires // Samarkand International Symposium on Magnetism (SISM-2026): Book of Abstracts. – Samarkand, 2026. – P. 122.

2. **Sobirov M.I.**, Rogachev K.A., Rakhmatullaev T.R., Sapovskii I.M., Ilin N.V., Samardak A.S., Samardak A.Yu. Fundamental magnetic behavior and segment-dependent reversal processes in compositionally segmented Co/Ni/Co nanowires // 2026 International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications (ISAMMA 2026): Abstract e-Book. – Busan, Korea, 2026. – P. 459.
3. **Sobirov M.I.**, Samardak A.Yu., Rakhmatullaev T.R., Sapovskii I.M., Rogachev K.A., Ognev N.A., Zhukov D.A., Ognev A.V., Samardak A.S. Synthesis and magnetic properties of segmented Co/Ni jellyfish nanowires // IX Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2025) Abstracts. – Yuzhno-Sakhalinsk: Editorial and publishing center, Sakhalin State University, 2025. – С. 424–425. – ISBN 978-5-88811-673-9.
4. **Sobirov M.I.**, Sapovskii I.M., Rakhmatullaev T.R., Rogachev K.A., Ilin N.V., Samardak A.Yu. Comparative study of influence of shape and crystalline structure on magnetic properties and domain structure of Fe, Co and Ni nanowire arrays // 7th International Conference of the Asian Union of Magnetics Societies (IcAUMS 2025): Web Abstract Book. – Okinawa, Japan, 2025. – P. 280.
5. **Собиров М.И.**, Самардак А.Ю., Огнев Н.А., Лейко Г.А., Огнев А.В., Самардак А.С. Магнитные свойства нанопроволок Ni, Fe, Co, синтезированных с использованием пористых матриц Al_2O_3 // Новое в магнетизме и магнитных материалах: сборник трудов XXV Международной конференции, Москва, 1–5 июля 2024 г. – Москва: РТУ МИРЭА, 2024. – С. 187–189. – ISBN 978-5-4465-1869-2.
6. **Sobirov M.I.**, Samardak A.Yu., Rogachev K.A., Ognev N.A., Leiko G.A., Samardak A.S., Ognev A.V. Synthesis and magnetic properties of Ni, Fe, Co nanowire, produced by electrochemical deposition method // The 5th International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications (ISAMMA 2024) : Book of Abstracts. – 2024. – P. 309.
7. **Собиров М.И.**, Самардак А.Ю., Рогачев К.А., Шишелов А.Ф., Огнев Н.А., Лейко Г.А., Самардак А.С., Огнев А.В. Магнитные свойства нанопроволок Co типа «медуза» // Молодежная Школа по физике конденсированного состояния (Школа ФКС-2024) : сборник тезисов докладов, 11–15 марта 2024 г., пос. Лосево,

Ленинградская область. – Гатчина: НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, 2024. – С. 95.

8. Samardak A.Yu., **Sobirov M.I.**, Ognev N.A., Leiko G.A., Samardak A.S., Ognev A.V. Shape-driven magnetic properties of jellyfish-like Ni nanowires // Samarkand International Symposium on Magnetism (SISM-2023): Book of Abstracts. – Samarkand, 2023. – P. 118. – ISBN 978-5-00202-320-2.

9. **Sobirov M.I.**, Samardak A.Yu., Azon S.A., Potapova S.R., Karibov M.B., Samardak A.S., Ognev A.V. Magnetic properties of Ni nanowires synthesized using templates with different pore order // VIII Euro-Asian Symposium «Trends in MAGnetism» (EASTMAG-2022): Book of Abstracts. – Vol. I. – Kazan, 2022. – P. 179–180. – ISBN 978-5-94469-051-7.

10. **Sobirov M.I.**, Samardak A.Yu., Azon S.A., Samardak A.S., Ognev A.V. Synthesis and magnetic properties of electrodeposited Ni nanowires with a high aspect ratio // Sixth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO-NANOMAT 2022): Proceedings. – Vladivostok: Dalnauka, 2022. – P. 170–171. – ISBN 987-5-8044-1716-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gleiter H. Nanocrystalline materials // Progress in Materials Science. – 1989. – Vol. 33, No. 4. – P. 223–315.
2. Aricò A.S., Bruce P., Scrosati B. et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices // Nature Materials. – 2005. – Vol. 4, No. 5. – P. 366–377.
3. Alivisatos A.P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots // Science. – 1996. – Vol. 271, No. 5251. – P. 933–937.
4. Nanostructured Materials. Vol. 8 / ed. by P. Knauth, J. Schoonman. – Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004.
5. Самардак А.С. Структура, магнитные и транспортные свойства нано- и микросистем различной размерности на основе 3d-металлов: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07. – Владивосток, 2019. – 399 л.
6. Butler S.Z., Hollen S.M., Cao L. et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene // ACS Nano. – 2013. – Vol. 7, No. 4. – P. 2898–2926.
7. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. – 2004. – Vol. 306, No. 5696. – P. 666–669.
8. Wood R. Future hard disk drive systems // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – Vol. 321, No. 6. – P. 555–561.
9. Weller D., Mosendz O., Parker G. et al. L1₀ FePtX-Y media for heat-assisted magnetic recording // physica status solidi (a). – 2013. – Vol. 210, No. 7. – P. 1245–1260.
10. Kang D., Jeong W., Kim C. et al. 256 Gb 3 b/cell V-NAND flash memory with 48 stacked WL layers // IEEE Journal of Solid-State Circuits. – 2017. – Vol. 52, No. 1. – P. 210–217.
11. Grupp L.M., Caulfield A.M., Coburn J. et al. Characterizing flash memory // Proceedings of the 42nd Annual IEEE/ACM International Symposium on Microarchitecture. – New York: ACM, 2009. – P. 24–33.

12. Micheloni R., Crippa L., Marelli A. Inside NAND flash memories. – Dordrecht: Springer Netherlands, 2010.
13. Spinelli A., Compagnoni C., Lacaita A. Reliability of NAND flash memories: planar cells and emerging issues in 3D devices // Computers. – 2017. – Vol. 6, No. 2. – P. 16.
14. Fernández-Pacheco A., Streubel R., Fruchart O. et al. Three-dimensional nanomagnetism // Nature Communications. – 2017. – Vol. 8, No. 1. – P. 15756.
15. Ruiz-Gómez S., Fernández-González C., Perez L. Electrodeposition as a tool for nanostructuring magnetic materials // Micromachines. – 2022. – Vol. 13, No. 8. – P. 1223.
16. Irshad M.I., Ahmad F., Mohamed N.M., Abdullah M.Z. Preparation and structural characterization of template assisted electrodeposited copper nanowires // International Journal of Electrochemical Science. – 2014. – Vol. 9, No. 5. – P. 2548–2555.
17. Yuan-Yuan G., Ming W., Xiao-Bo M. et al. Growth mechanism for controlled synthesis of metal nanotube and nanowire arrays using anodic aluminum oxide templates // Acta Physico-Chimica Sinica. – 2010. – Vol. 26, No. 7. – P. 2037–2043.
18. Moreno J.A., Bran C., Vazquez M., Kosel J. Cylindrical magnetic nanowires applications // IEEE Transactions on Magnetics. – 2021. – Vol. 57, No. 4. – P. 1–17.
19. Zagorskiy D.L., Semenov S.V., Komogortsev S.V. et al. Magnetization processes in two-dimensional arrays of iron nanowires // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2024. – Vol. 595. – P. 171573.
20. Anikin A., Shumskaya A., Motorzhina A. et al. Photothermal and magnetic studies of Ni@Au nanotubes for anti-cancer therapies // Modern Electronic Materials. – 2025. – Vol. 11, No. 2. – P. 81–91.
21. Nam D.Y., Samardak [A.Yu.](#), Jeon Y.S. et al. Magnetization reversal of ferromagnetic nanosprings affected by helical shape // Nanoscale. – 2018. – Vol. 10, No. 43. – P. 20405–20413.

22. Bochmann S., Döhler D., Trapp B. et al. Preparation and physical properties of soft magnetic nickel-cobalt three-segmented nanowires // *Journal of Applied Physics*. – 2018. – Vol. 124, No. 16.
23. Zhang H., Lin F., Cheng W. et al. Hierarchically oriented jellyfish-like gold nanowires film for elastronics // *Advanced Functional Materials*. – 2023. – Vol. 33, No. 2.
24. Bran C., Berganza E., Palmero E.M. et al. Spin configuration of cylindrical bamboo-like magnetic nanowires // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – Vol. 4, No. 5. – P. 978–984.
25. Fernandez-Roldan J.A., Perez del Real R., Bran C. et al. Magnetization pinning in modulated nanowires: from topological protection to the “corkscrew” mechanism // *Nanoscale*. – 2018. – Vol. 10, No. 13. – P. 5923–5927.
26. Proenca M.P., Sousa C.T., Escrig J. et al. Magnetic interactions and reversal mechanisms in Co nanowire and nanotube arrays // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 113, No. 9.
27. Vivas L.G., Escrig J., Trabada D.G. et al. Magnetic anisotropy in ordered textured Co nanowires // *Applied Physics Letters*. – 2012. – Vol. 100, No. 25.
28. Rial J., Proenca M.P. A novel design of a 3D racetrack memory based on functional segments in cylindrical nanowire arrays // *Nanomaterials*. – 2020. – Vol. 10, No. 12. – P. 2403.
29. Kawana R., Oguchi N., Oshima D. et al. Artificial control of layer thickness in Co-Pt alloy multilayer nanowires fabricated by dual-bath electrodeposition in nanoporous polycarbonate membranes // *Applied Physics Express*. – 2025. – Vol. 18, No. 3. – P. 033002.
30. Grutter A.J., Krycka K.L., Tartakovskaya E.V. et al. Complex three-dimensional magnetic ordering in segmented nanowire arrays // *ACS Nano*. – 2017. – Vol. 11, No. 8. – P. 8311–8319.
31. Prina-Mello A., Diao Z., Coey J. Internalization of ferromagnetic nanowires by different living cells // *Journal of Nanobiotechnology*. – 2006. – Vol. 4, No. 1. – P. 9.

32. Reich D.H., Tanase M., Hultgren A. et al. Biological applications of multifunctional magnetic nanowires (invited) // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 93, No. 10. – P. 7275–7280.
33. Grollier J., Querlioz D., Camsari K.Y. et al. Neuromorphic spintronics // *Nature Electronics*. – 2020. – Vol. 3, No. 7. – P. 360–370.
34. Ritzinger P., Výborný K. Anisotropic magnetoresistance: materials, models and applications // *Royal Society Open Science*. – 2023. – Vol. 10, No. 10.
35. Jeon Y.S., Park B.C., Ko M.J. et al. Engineering the shape of one-dimensional metallic nanostructures via nanopore electrochemistry // *Nano Today*. – 2022. – Vol. 42. – P. 101348.
36. Samardak [A.Yu.](#), Jeon Y.S., Samardak [V.Yu.](#) et al. Interwire and intrawire magnetostatic interactions in Fe-Au barcode nanowires with alternating ferromagnetically strong and weak segments // *Small*. – 2022. – Vol. 18, No. 47.
37. Li K., Zhang J., Tang J. et al. The self-catalyzed growth of GaAsSb nanowires on a Si (111) substrate using molecular-beam epitaxy // *Coatings*. – 2023. – Vol. 13, No. 7. – P. 1243.
38. Bran C., Fernandez-Roldan J.A., Moreno J.A. et al. Domain wall propagation and pinning induced by current pulses in cylindrical modulated nanowires // *Nanoscale*. – 2023. – Vol. 15, No. 18. – P. 8387–8394.
39. Arzuza L.C., Vega V., Prida V.M. et al. Single diameter modulation effects on Ni nanowire array magnetization reversal // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11, No. 12. – P. 3403.
40. Wagner R.S., Ellis W.C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth // *Applied Physics Letters*. – 1964. – Vol. 4, No. 5. – P. 89–90.
41. Fert A., Piroux L. Magnetic nanowires // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1999. – Vol. 200, No. 1-3. – P. 338–358.
42. Samardak A., Anisimova M., Samardak A., Ognev A. Fabrication of high-resolution nanostructures of complex geometry by the single-spot nanolithography method // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2015. – Vol. 6. – P. 976–986.

43. Mou F., Guan J., Shi W. et al. Oriented contraction: a facile nonequilibrium heat-treatment approach for fabrication of maghemite fiber-in-tube and tube-in-tube nanostructures // *Langmuir*. – 2010. – Vol. 26, No. 19. – P. 15580–15585.
44. Wu Y., Yang P. Direct observation of vapor-liquid-solid nanowire growth // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – Vol. 123, No. 13. – P. 3165–3166.
45. Ghahremaninezhad A., Dolati A. A study on electrochemical growth behavior of the Co–Ni alloy nanowires in anodic aluminum oxide template // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 480, No. 2. – P. 275–278.
46. Ferain E., Legras R. Track-etch templates designed for micro- and nanofabrication // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2003. – Vol. 208. – P. 115–122.
47. Фролов К.В., Загорский Д.Л., Любутий И.С. и др. Магнитные и структурные свойства нанопроволок Fe-Co, полученных методом матричного синтеза в порах трековых мембран // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2017. – No. 5-6. – P. 297–304.
48. Ermakov K.S., Samardak [A.Yu.](#), Kolesnikov A.G. et al. Crystal structure and magnetic properties of wafer-size Co nanostrip arrays self-organized on a step-bunched surface of Si(111)-5.55×5.55-Cu/(Cu, Cu₂Si, W-O) buffers // *Materials Characterization*. – 2020. – Vol. 160. – P. 110077.
49. Samykano M., Mohan R., Aravamudhan S. Morphology and crystallographic characterization of nickel nanowires—influence of magnetic field and current density during synthesis // *Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine*. – 2014. – Vol. 5, No. 2.
50. Lehmann V., Föll H. Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1990. – Vol. 137, No. 2. – P. 653–659.
51. Lehmann V., Stengl R., Luigart A. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon // *Materials Science and Engineering: B*. – 2000. – Vol. 69-70. – P. 11–22.

52. Wehrspohn R.B. Ordered porous nanostructures and applications. – Boston: Springer US, 2005.
53. Smith R.L., Collins S.D. Porous silicon formation mechanisms // *Journal of Applied Physics*. – 1992. – Vol. 71, No. 8. – P. R1–R22.
54. Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J. The structural and luminescence properties of porous silicon // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – Vol. 82, No. 3. – P. 909–965.
55. Tiginyanu I.M., Irmer G., Monecke J., Hartnagel H.L. Micro-Raman-scattering study of surface-related phonon modes in porous GaP // *Physical Review B*. – 1997. – Vol. 55, No. 11. – P. 6739–6742.
56. Sartowska B., Starosta W., Apel P. et al. Polymeric track etched membranes - application for advanced porous structures formation // *Acta Physica Polonica A*. – 2013. – Vol. 123, No. 5. – P. 819–821.
57. Nasirpour F., Cheshideh H., Samardak [A.Yu.](#) et al. Morphology- and magnetism-controlled electrodeposition of Ni nanostructures on TiO₂ nanotubes for hybrid Ni/TiO₂ functional applications // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, No. 9. – P. 11258–11269.
58. Zhu K., Neale N.R., Miedaner A., Frank A.J. Enhanced charge-collection efficiencies and light scattering in dye-sensitized solar cells using oriented TiO₂ nanotubes arrays // *Nano Letters*. – 2007. – Vol. 7, No. 1. – P. 69–74.
59. Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T. et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides // *Science*. – 2001. – Vol. 293, No. 5528. – P. 269–271.
60. Sulka G.D. Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing // *Nanostructured Materials in Electrochemistry*. – Wiley, 2008. – P. 1–116.
61. Suh J.S., Lee J.S. Highly ordered two-dimensional carbon nanotube arrays // *Applied Physics Letters*. – 1999. – Vol. 75, No. 14. – P. 2047–2049.
62. Choudhari K.S., Choi C.-H., Chidangil S., George S.D. Recent progress in the fabrication and optical properties of nanoporous anodic alumina // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12, No. 3. – P. 444.

63. Ono S. Nanostructure analysis of anodic films formed on aluminum-focusing on the effects of electric field strength and electrolyte anions // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26, No. 23. – P. 7270.
64. Thamida S.K., Chang H.-C. Nanoscale pore formation dynamics during aluminum anodization // *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*. – 2002. – Vol. 12, No. 1. – P. 240–251.
65. Masuda H. Highly ordered nanohole arrays in anodic porous alumina // *Ordered Porous Nanostructures and Applications*. – New York : Springer-Verlag, 2005. – P. 37–55.
66. Chu S.Z., Wada K., Inoue S. et al. Large-scale fabrication of ordered nanoporous alumina films with arbitrary pore intervals by critical-potential anodization // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2006. – Vol. 153, No. 9. – P. B384.
67. Li A.P., Müller F., Birner A. et al. Polycrystalline nanopore arrays with hexagonal ordering on aluminum // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1999. – Vol. 17, No. 4. – P. 1428–1431.
68. Choi J., Sauer G., Nielsch K. et al. Hexagonally arranged monodisperse silver nanowires with adjustable diameter and high aspect ratio // *Chemistry of Materials*. – 2003. – Vol. 15, No. 3. – P. 776–779.
69. Zhang H., Zhang X., Zhang J. et al. Template-based electrodeposition growth mechanism of metal nanotubes // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2013. – Vol. 160, No. 2. – P. D41–D45.
70. Santos A., Montero-Moreno J.M., Bachmann J. et al. Understanding pore rearrangement during mild to hard transition in bilayered porous anodic alumina membranes // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2011. – Vol. 3, No. 6. – P. 1925–1932.
71. Lee W., Kim J.-C. Highly ordered porous alumina with tailor-made pore structures fabricated by pulse anodization // *Nanotechnology*. – 2010. – Vol. 21, No. 48. – P. 485304.

72. García Fernández J., Vega Martínez V., Thomas A. et al. Two-step magnetization reversal FORC fingerprint of coupled bi-segmented Ni/Co magnetic nanowire arrays // *Nanomaterials*. – 2018. – Vol. 8, No. 7. – P. 548.
73. Nam D.Y., Kim S.H., Jeon Y.S., Kim Y.K. Microstructure and magnetic properties of CoFe nanowires and helical nanosprings // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2017. – Vol. 53, No. 11. – P. 1–4.
74. Weiss P., Planer V. Hystérèse dans les champs tournants // *Journal de Physique Théorique et Appliquée*. – 1908. – Vol. 7, No. 1. – P. 5–27.
75. Kantar E. Geometry-dependent magnetic properties of Ising-type multisegment nanowires // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2016. – Vol. 29, No. 10. – P. 2699–2704.
76. Guerra Y., Peña-Garcia R., do Nascimento-Junior A.M. et al. Length distribution effects on the dipolar interactions for hexagonal arrays of nine nanowires // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2020. – Vol. 506. – P. 166797.
77. Elbaile L., Crespo R.D., Vega V., García J.A. Magnetostatic interaction in Fe-Co nanowires // *Journal of Nanomaterials*. – 2012. – Vol. 2012, No. 1.
78. Ren Y., Wang J., Liu Q. et al. Tailoring coercivity and magnetic anisotropy of Co nanowire arrays by microstructure // *Journal of Materials Science*. – 2011. – Vol. 46, No. 23. – P. 7545–7550.
79. Kumar A., Fähler S., Schlörb H. et al. Competition between shape anisotropy and magnetoelastic anisotropy in Ni nanowires electrodeposited within alumina templates // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 73, No. 6. – P. 064421.
80. Kittel C., Galt J.K. Ferromagnetic domain theory. – 1956. – P. 437–564.
81. Khan S., Ahmad N., Safeer A. et al. Structural, magnetic and electrical investigations of $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.39$) alloy nanowires via electrodeposition in AAO templates // *Solid State Sciences*. – 2020. – Vol. 107. – P. 106351.
82. Ahmad N., Shafiq M.Z., Khan S. et al. Dominance of shape anisotropy among magnetostatic interaction and magnetocrystalline anisotropy in electrodeposited $(\text{FeCo})_{1-x}\text{Cu}_x$ ($X = 0.1–0.5$) ternary alloy nanowires // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2020. – Vol. 33, No. 5. – P. 1495–1505.

83. Sergelius P., Fernandez J.G., Martens S. et al. Statistical magnetometry on isolated NiCo nanowires and nanowire arrays: a comparative study // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2016. – Vol. 49, No. 14. – P. 145005.
84. Samardak A.S., Ognev A.V., Samardak [A.Yu.](#) et al. Variation of magnetic anisotropy and temperature-dependent FORC probing of compositionally tuned Co-Ni alloy nanowires // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 732. – P. 683–693.
85. Herzer G. Soft magnetic materials—nanocrystalline alloys // *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. – Wiley, 2007.
86. Lobo Guerrero A., Encinas A., Araujo E. et al. Crystalline texture of cobalt nanowire arrays probed by the switching field distribution and FORC diagrams // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2023. – Vol. 56, No. 6. – P. 065003.
87. Irshad M.I., Mohamed N.M., Abdullah M.Z. et al. Influence of the electrodeposition potential on the crystallographic structure and effective magnetic easy axis of cobalt nanowires // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6, No. 17. – P. 14266–14272.
88. Clime L., Ciureanu P., Yelon A. Magnetostatic interactions in dense nanowire arrays // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – Vol. 297, No. 1. – P. 60–70.
89. Netzelmann U. Ferromagnetic resonance of particulate magnetic recording tapes // *Journal of Applied Physics*. – 1990. – Vol. 68, No. 4. – P. 1800–1807.
90. Encinas-Oropesa A., Demand M., Piroux L. et al. Dipolar interactions in arrays of nickel nanowires studied by ferromagnetic resonance // *Physical Review B*. – 2001. – Vol. 63, No. 10. – P. 104415.
91. Col S. Da, Darques M., Fruchart O., Cagnon L. Reduction of magnetostatic interactions in self-organized arrays of nickel nanowires using atomic layer deposition // *Applied Physics Letters*. – 2011. – Vol. 98, No. 11.
92. Vázquez M., Pirota K., Hernández-Vélez M. et al. Magnetic properties of densely packed arrays of Ni nanowires as a function of their diameter and lattice parameter // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – Vol. 95, No. 11. – P. 6642–6644.

93. Nielsch K., Wehrspohn R.B., Barthel J. et al. High density hexagonal nickel nanowire array // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2002. – Vol. 249, No. 1-2. – P. 234–240.
94. Stoner E.C. XCVII. The demagnetizing factors for ellipsoids // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. – 1945. – Vol. 36, No. 263. – P. 803–821.
95. Chen D.-X., Brug J.A., Goldfarb R.B. Demagnetizing factors for cylinders // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1991. – Vol. 27, No. 4. – P. 3601–3619.
96. Aharoni A. Magnetostatic energy of a ferromagnetic cylinder // *Journal of Applied Physics*. – 1983. – Vol. 54, No. 2. – P. 488–492.
97. Proenca M.P., Rial J., Araujo J.P., Sousa C.T. Magnetic reversal modes in cylindrical nanostructures: from disks to wires // *Scientific Reports*. – 2021. – Vol. 11, No. 1. – P. 10100.
98. Fernandez-Roldan J.A., De Riz A., Trapp B. et al. Modeling magnetic-field-induced domain wall propagation in modulated-diameter cylindrical nanowires // *Scientific Reports*. – 2019. – Vol. 9, No. 1. – P. 5130.
99. Fernandez-Roldan J.A., Ivanov Yu.P., Chubykalo-Fesenko O. Micromagnetic modeling of magnetic domain walls and domains in cylindrical nanowires // *Magnetic Nano- and Microwires*. – Elsevier, 2020. – P. 403–426.
100. Gubbiotti G., Barman A., Ladak S. et al. 2025 roadmap on 3D nanomagnetism // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2025. – Vol. 37, No. 14. – P. 143502.
101. Parkin S.S.P., Hayashi M., Thomas L. Magnetic domain-wall racetrack memory // *Science*. – 2008. – Vol. 320, No. 5873. – P. 190–194.
102. Um J., Zamani Kouhpanji M.R., Liu S. et al. Fabrication of long-range ordered aluminum oxide and Fe/Au multilayered nanowires for 3-D magnetic memory // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2020. – Vol. 56, No. 2. – P. 1–6.
103. Parkin S., Yang S.-H. Memory on the racetrack // *Nature Nanotechnology*. – 2015. – Vol. 10, No. 3. – P. 195–198.

104. Hung Y.M., Li T., Hisatomi R. et al. Low current driven vertical domain wall motion memory with an artificial ferromagnet // *Journal of the Magnetism Society of Japan*. – 2021. – Vol. 45, No. 1. – P. 6–11.
105. Lindeberg M., Hjort K. Interconnected nanowire clusters in polyimide for flexible circuits and magnetic sensing applications // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2003. – Vol. 105, No. 2. – P. 150–161.
106. Daughton J.M. GMR applications // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1999. – Vol. 192, No. 2. – P. 334–342.
107. Rossi N., Gross B., Dirnberger F. et al. Magnetic force sensing using a self-assembled nanowire // *Nano Letters*. – 2019. – Vol. 19, No. 2. – P. 930–936.
108. Egolf P.W., Shamsudhin N., Pané S. et al. Hyperthermia with rotating magnetic nanowires inducing heat into tumor by fluid friction // *Journal of Applied Physics*. – 2016. – Vol. 120, No. 6.
109. Nana A.B.A., Marimuthu T., Kondiah P.P.D. et al. Multifunctional magnetic nanowires: design, fabrication, and future prospects as cancer therapeutics // *Cancers*. – 2019. – Vol. 11, No. 12. – P. 1956.
110. Pondman K.M., Maijenburg A.W., Celikkol F.B. et al. Au coated Ni nanowires with tuneable dimensions for biomedical applications // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2013. – Vol. 1, No. 44. – P. 6129.
111. Masuda H., Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina // *Science*. – 1995. – Vol. 268, No. 5216. – P. 1466–1468.
112. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium // *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*. – 1970. – Vol. 317, No. 1531. – P. 511–543.
113. Salman Ali A. Application of nanomaterials in environmental improvement // *Nanotechnology and the Environment*. – IntechOpen, 2020.
114. Preisach F. Über die magnetische Nachwirkung // *Zeitschrift für Physik*. – 1935. – Vol. 94, No. 5-6. – P. 277–302.

115. Mayergoyz I. Mathematical models of hysteresis // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1986. – Vol. 22, No. 5. – P. 603–608.
116. Béron F., Clime L., Ciureanu M. et al. Magnetostatic interactions and coercivities of ferromagnetic soft nanowires in uniform length arrays // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 8, No. 6. – P. 2944–2954.
117. Moraes S., Navas D., Béron F. et al. The role of Cu length on the magnetic behaviour of Fe/Cu multi-segmented nanowires // *Nanomaterials*. – 2018. – Vol. 8, No. 7. – P. 490.
118. Clime L., Zhao S.Y., Chen P. et al. The interaction field in arrays of ferromagnetic barcode nanowires // *Nanotechnology*. – 2007. – Vol. 18, No. 43. – P. 435709.
119. Fredkin D.R., Koehler T.R. Hybrid method for computing demagnetizing fields // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1990. – Vol. 26, No. 2. – P. 415–417.
120. Vansteenkiste A., Leliaert J., Dvornik M. et al. The design and verification of MuMax3 // *AIP Advances*. – 2014. – Vol. 4, No. 10.
121. Metlov K.L., Gusliencko K.Y. Stability of magnetic vortex in soft magnetic nano-sized circular cylinder // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2002. – Vol. 242-245. – P. 1015–1017.
122. Zighem F., Maurer T., Ott F., Chaboussant G. Dipolar interactions in arrays of ferromagnetic nanowires: A micromagnetic study // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 109, No. 1.
123. Velázquez J., García C., Vázquez M., Hernando A. Interacting amorphous ferromagnetic wires: A complex system // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – Vol. 85, No. 5. – P. 2768–2774.
124. Nguyen T.M., Cottam M.G., Liu H.Y. et al. Spin waves in permalloy nanowires: The importance of easy-plane anisotropy // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 73, No. 14. – P. 140402.
125. Arshad M.S., Šturm S., Zavašnik J. et al. Effect of magnetocrystalline anisotropy on the magnetic properties of electrodeposited Co–Pt nanowires // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2014. – Vol. 16, No. 11. – P. 2688.

126. Zafar N., Shamaila S., Sharif R. et al. Effects of pH on the crystallographic structure and magnetic properties of electrodeposited cobalt nanowires // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. – Vol. 377. – P. 215–219.
127. Ge S., Li C., Ma X. et al. Approach to fabricating Co nanowire arrays with perpendicular anisotropy: Application of a magnetic field during deposition // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – Vol. 90, No. 1. – P. 509–511.
128. Schindelin J., Arganda-Carreras I., Frise E. et al. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis // *Nature Methods*. – 2012. – Vol. 9, No. 7. – P. 676–682.
129. Hirschle P., Preiß T., Auras F. et al. Exploration of MOF nanoparticle sizes using various physical characterization methods – is what you measure what you get? // *CrystEngComm*. – 2016. – Vol. 18, No. 23. – P. 4359–4368.
130. Dobrotă C.-I., Stancu A. What does a first-order reversal curve diagram really mean? A study case: Array of ferromagnetic nanowires // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 113, No. 4.
131. Mayergoyz I.D. Hysteresis models from the mathematical and control theory points of view // *Journal of Applied Physics*. – 1985. – Vol. 57, No. 8. – P. 3803–3805.
132. Dubowik J. Shape anisotropy of magnetic heterostructures // *Physical Review B*. – 1996. – Vol. 54, No. 2. – P. 1088–1091.
133. Kartopu G., Yalçın O., Choy K.-L. et al. Size effects and origin of easy-axis in nickel nanowire arrays // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Vol. 109, No. 3.
134. Darques M., Spiegel J., De la Torre Medina J. et al. Ferromagnetic nanowire-loaded membranes for microwave electronics // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2009. – Vol. 321, No. 14. – P. 2055–2065.
135. Tishkevich D., Vorobjova A., Shimanovich D. et al. Magnetic properties of the densely packed ultra-long Ni nanowires encapsulated in alumina membrane // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11, No. 7. – P. 1775.

136. Li Y.X., Halloy J., Martiel J.L., Goldbeter A. Suppression of chaos and other dynamical transitions induced by intercellular coupling in a model for cyclic AMP signaling in Dictyostelium cells // *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*. – 1992. – Vol. 2, No. 4. – P. 501–512.
137. Samardak A.S., Nasirpouri F., Nadi M. et al. Conversion of magnetic anisotropy in electrodeposited Co–Ni alloy nanowires // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. – Vol. 383. – P. 94–99.
138. Holanda J., Campos C.L.A.V., Franca C.A., Padrón-Hernández E. Effective surface anisotropy in polycrystalline ferromagnetic nanowires // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 617. – P. 639–641.
139. Pateras A., Harder R., Manna S. et al. Room temperature giant magnetostriction in single-crystal nickel nanowires // *NPG Asia Materials*. – 2019. – Vol. 11, No. 1. – P. 59.
140. Yoo E., Samardak A.Y., Jeon Y.S. et al. Composition-driven crystal structure transformation and magnetic properties of electrodeposited Co–W alloy nanowires // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 843. – P. 155902.
141. Costa J.M., Porto M.B., Amancio R.J., de Almeida Neto A.F. Effects of tungsten and cobalt concentration on microstructure and anticorrosive property of cobalt-tungsten alloys // *Surfaces and Interfaces*. – 2020. – Vol. 20. – P. 100626.
142. Tsyntsaru N. Electrodeposition of cobalt–tungsten alloys and their application for surface engineering // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2016. – Vol. 52, No. 11. – P. 1041–1047.
143. Tsyntsaru N., Cesiulis H., Pellicer E. et al. Structural, magnetic, and mechanical properties of electrodeposited cobalt–tungsten alloys: Intrinsic and extrinsic interdependencies // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 104. – P. 94–103.
144. La Torre Medina J. De, Darques M., Piraux L., Encinas A. Application of the anisotropy field distribution method to arrays of magnetic nanowires // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – Vol. 105, No. 2.

145. Lee W., Ji R., Gösele U., Nielsch K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization // *Nature Materials*. – 2006. – Vol. 5, No. 9. – P. 741–747.
146. Poinern G.E.J., Ali N., Fawcett D. Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane development // *Materials*. – 2011. – Vol. 4, No. 3. – P. 487–526.
147. Ho A.Y.Y., Gao H., Lam Y.C., Rodríguez I. Controlled fabrication of multitiered three-dimensional nanostructures in porous alumina // *Advanced Functional Materials*. – 2008. – Vol. 18, No. 14. – P. 2057–2063.
148. Fardi-Ilkhchy A., Nasirpouri F., Bran C., Vázquez M. Compositionally graded $\text{Fe}_{1-x}\text{-Pt}_x$ nanowires produced by alternating current electrodeposition into alumina templates // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2016. – Vol. 244. – P. 35–44.
149. Elmekawy A.H.A., Iashina E.G., Dubitskiy I.S. et al. Magnetic properties and FORC analysis of iron nanowire arrays // *Materials Today Communications*. – 2020. – Vol. 25. – P. 101609.
150. Guimarães A.P. *Principles of Nanomagnetism*. – Cham: Springer International Publishing, 2017.
151. Vaz C.A.F., Bland J.A.C., Lauhoff G. Magnetism in ultrathin film structures // *Reports on Progress in Physics*. – 2008. – Vol. 71, No. 5. – P. 056501.
152. Donahue M.J., Porter D.G. *OOMMF user's guide, version 1.0*. – Gaithersburg, MD, 1999.
153. Shaterabadi Z., Soltanian S., Koohbor M. et al. Modification of microstructure and magnetic properties of electrodeposited Co nanowire arrays: A study of the effect of external magnetic field, electrolyte acidity and annealing process / *Materials Chemistry and Physics*. – 2015. – Vol. 160. – P. 389–397.
154. de la Torre Medina J., Abreu Araujo F., Van Velthem P., Piraux L. Variation of the magnetic properties of electrodeposited Ni and Co nanowire arrays in crystalline and amorphous alumina membranes // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2025. – Vol. 58, No. 27. – P. 275001.