

01,05,13

Особенности синтеза, структура, магнитометрия и ЯМР-спектроскопия нанопроволок различных типов

© Д.Л. Загорский¹, И.М. Долуденко¹, Р.И. Хайбуллин², С.А. Чупраков³, А.А. Гиппиус^{4,5}, С.В. Журенко⁵, А.В. Ткачёв⁵, Д.А. Черкасов⁶, О.М. Жигалина^{1,7}, Д.Н. Хмеленин¹, В.М. Каневский¹, А.Э. Муслимов¹, Д.В. Панов¹, И.В. Блинов³

¹ Институт кристаллографии ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия

² Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

³ Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

⁴ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁵ Физический институт им. А.Н. Лебедева, Москва, Россия

⁶ Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

⁷ Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

E-mail: dzagorskiy@gmail.com

Поступила в Редакцию 29 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2022 г.

Принята к публикации 12 мая 2022 г.

Исследованы различные типы нанопроволок, полученных методом матричного синтеза — гомогенные (из железа) и гетерогенные (слоевые). Разработана и описана методика получения массивов слоевых нанопроволок, с чередующимися тонкими слоями магнитных и немагнитных металлов (Co/Cu, Ni/Cu). Методами микроскопии (СЭМ и ПЭМ с элементным анализом) изучена топография получаемых структур, диаметры нанопроволок и толщины отдельных слоев, особенности межслоевых интерфейсов. Предложены способы синтеза нанопроволок с тонкими слоями и четкими границами — разбавление электролита, использование электрода сравнения, контроль протекшего заряда. Методами магнитометрии изучены слоевые нанопроволоки и показано, что магнитные свойства массива слоевых нанопроволок (в частности, направление оси легкого намагничивания в массиве Co/Cu-НП) зависят не только от аспектного отношения магнитного слоя, но и от отношения толщины слоя магнитного металла к толщине немагнитного спейсера (медной прослойки). При изучении двух типов нанопроволок применялся метод ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Методом ЯМР (на ядрах ⁵⁹Co) изучены слоевые структуры Co/Cu: показано, что в нанопроволоках со слоями меньшей толщины (и, соответственно, с большим вкладом интерфейсов) наблюдается большая доля атомов Co, координированных атомами Cu. Высокая доля атомов, координированных медью, позволяет предположить, что примесь меди входит и в кобальтовые слои. Проведено сравнение гомогенных нанопроволок из железа (ЯМР на ядрах ⁵⁷Fe) с образцами объемного железа. Обнаружен сдвиг линии в сторону высоких частот (на 0.3 МГц), свидетельствующий об увеличении поля примерно на 0.2 Т. Значительное уширение линии и уменьшение времени спин-решеточной релаксации может свидетельствовать о значительном разбросе величин локального магнитного поля.

Ключевые слова: нанопроволоки, матричный синтез, микроскопия, элементный анализ, магнитные свойства, ЯМР.

DOI: 10.21883/FTT.2022.09.52799.25NN

1. Введение

Одномерные наноструктуры-нанопроволоки (НП) вызывают большой интерес, в частности, как материалы с особыми магнитными свойствами. Уникальность характеристик определяется как малыми размерами (наноразмерный магнетизм), так и высоким аспектным отношением (определяющим анизотропию формы). Одним из способов получения таких структур является матричный

синтез — электрохимическое заполнение металлами пор в специальной матрице (темплате). В качестве матриц чаще всего используются пористый оксид алюминия [1] или полимерные трековые мембраны [2]. Параметры получаемых структур — как правило, это массивы из множества параллельных НП, связанных общим основанием и/или находящихся в ростовой матрице — определяются матрицей, составом ростового электролита и условиями роста. Матричный синтез позволяет

в широких пределах варьировать как геометрические параметры (диаметр НП, их ориентацию и плотность расположения), так и состав. Развитие метода происходило в направлении усложнения синтезируемых структур: первоначально были получены гомогенные НП из одного металла, затем гомогенные НП из сплавов двух или нескольких элементов. Следующим этапом было получение гетерогенных структур-НП, состоящих из периодически чередующихся слоев различного состава. Отметим, что во всех случаях важнейшим параметром (помимо матрицы и состава электролита) является ростовое напряжение, которое для каждого металла соотносится с его равновесным потенциалом осаждения. Особенности получения таких структур методом матричного синтеза описаны во многих работах — можно отметить фундаментальные обзоры [3,4] и российскую работу [5].

Различные типы НП могут применяться для многообразных целей. По-видимому, наибольший интерес представляют магнитные свойства НП, для реализации которых образцы синтезируют из металлов группы железа. Ниже приводятся некоторые эффекты и области их применения.

Эффект ГМС (гигантского магнитосопротивления — изменения электросопротивления во внешнем магнитном поле) был обнаружен сначала в плоских слоях Fe/Cr [6], а затем и в слоевых НП [7]. Эффект быстро нашел практическое применение (записывающие головки), а его авторы были удостоены Нобелевской премии (2007 г.). Эффект исследовался многими авторами — отметим изучение величины ГМС от соотношения толщин слоев Co и Cu [8].

Применение НП для магнитной записи с высокой плотностью было предложено еще в конце прошлого века — см., например [7]. В работе [9] эта идея получила развитие: было предложено повысить плотность записи за счет использования различных областей единичной НП (например, слоевой). Авторы [10] предложили использовать „деление“ двусегментных НП для стабилизации их магнитного состояния.

В ряде работ рассматриваются особенности применения слоевых НП в микроэлектронике и спинтронике. Отмечено, что при этом критическое значение может иметь толщина слоя: так, в ряде случаев она должна быть меньше длины пробега электрона или длины спиновой релаксации: часто эта величина не должна превышать 5–10 nm. Существенную роль имеет и неизменность (одинаковость) этого параметра вдоль всей длины НП. Не менее важным оказывается и характер границы между слоями (интерфейс): граница должна быть достаточно четкой (без диффузных областей) и иметь плоскую форму. В силу этого контроль этих параметров — как прямыми методами (микроскопия), так и косвенными — представляется весьма важным.

Особый интерес представляют магнитные свойства НП и возможность их изменения. В работах [11,12] были изучены НП с чередованием слоев железа или кобальта

с медными слоями. Показано, что характер взаимодействия и магнитные свойства зависят от толщины немагнитной прослойки — спейсера. Авторы [13] предложили использовать слоевые НП, состоящие из двух различных магнитных металлов для генерации электромагнитного излучения терагерцовой частоты. В работе [14] было предложено использовать слоевые НП, состоящие из магнитного металла (никеля) и немагнитной прослойки („жертвенных“ слоев меди) для получения цилиндрических магнитных наночастиц. (Последние могут применяться для адресной доставки лекарств и вскрытия полимерной капсулы.)

Представляется весьма перспективным применение ядерно-резонансных методов для оценки магнитного состояния. Так, метод Мёссбауэровской спектроскопии позволяет определить величину поля на ядре и изменение этого параметра при изменении локального окружения ядра и намагниченности. Этим методом железосодержащие образцы (НП из сплавов FeCo и FeNi) были изучены в работах [15,16]. Было определено влияние ростового напряжения (и, тем самым, скорости роста) и диаметров НП на параметры спектра и показана корреляция последних с рентгеноструктурными данными. Соотношение линий в спектре показало, что при уменьшении диаметра НП до 30 nm направление намагниченности НП практически совпадает с ее осью. Была оценена величина поля на ядре: в железо-кобальтовых сплавах эта величина была значительно выше, чем в железо-никелевых. Для обоих составов было обнаружено увеличение поля на ядре при увеличении концентрации железа.

Вместе с тем известно, что Мёссбауэровская спектроскопия позволяет оценить профиль магнитного поля лишь приближенно — путем решения обратной задачи. Другой метод, ЯМР, позволяет определить распределение магнитного поля напрямую (в нулевом поле, по сдвигу частоты). Кобальт-содержащие НП были изучены в работе [17] методами ЯМР и рентгеноструктурного анализа; показано, что в зависимости от условий роста (прежде всего скорости) может быть получена либо гексагональная структура, либо кубическая. Были оценены размеры кристаллитов. Однако НП в этой работе были получены другим способом — рост проводился в матрице из поликарбоната. В работе [18] начато исследование ЯМР спектров ^{59}Co в кобальтовых НП с примесью меди, полученных в матрице из ПЭТФ, и показано, что появление примеси приводит к появлению новых линий в спектре. Предложен способ оценки количества примеси по параметрам спектра. Следует отметить, что в целом, работ, в которых метод ЯМР применялся для исследования массивов НП, крайне мало.

2. Эксперимент и результаты

2.1. Материалы и приборы

В работе в качестве ростовых (темплатных) матриц использовались трековые мембраны с порами диаметром

Составы электролитов и режимы роста для различных типов НП

№	Осаждаемый металл	Соль металла	Конц., g/l	Добавки	Потенциал осаждения, V	
1	Fe	FeSO ₄ · 7H ₂ O	120	Борная кислота (40 g/l); лаурилсульфат натрия (0.5 g/l); аскорбиновая кислота (1 g/l)	1	
2	Ni/Cu	NiSO ₄ · 7H ₂ O CuSO ₄ · 5H ₂ O	196.5 6.3	Борная кислота (30 g/l)	Для слоя Ni	1.8
					Для слоя Cu	0.6
3	Co/Cu	CoSO ₄ · 7H ₂ O CuSO ₄ · 5H ₂ O	200 5	Борная кислота (30 g/l)	Для слоя Co	1.5
					Для слоя Cu	0.6

100 nm и поверхностной плотностью 10^9 пор на cm^2 (производства ОИЯИ, г. Дубна). Одна из поверхностей полимерной мембраны металлизировалась тонким слоем меди для создания электропроводящего слоя. Для гальванического процесса в большинстве случаев использовались электролиты с сернокислыми солями соответствующих металлов. Также применялись добавки: буферная, для смачивания и для предотвращения перехода ионов железа из двухвалентного в трехвалентное состояние.

Рост образцов массивов НП проводился в гальванической ячейке. В качестве источника использовался потенциостат-гальваностат ELINS. При росте гомогенных НП (из чистых металлов или из сплавов) использовался потенциостатический режим, в этом случае для контроля процесса в реальном времени велась запись зависимости тока от напряжения. При росте гетерогенных (слоевых) НП использовались импульсы напряжения различной величины и длительности. (Варианты контроля процесса в этом случае описаны в разделе Результаты).

Данные по составам электролитов и режимам роста различных типов НП приведены в таблице.

Следует отметить, что время осаждения для НП из Fe выбиралось исходя из хроноамперограммы, и составляло 90% времени до выхода первых переростов на поверхность матрицы. В случае осаждения слоев НП время для осаждения слоя определенной толщины определялось по протекшему заряду (обоснование подхода см. ниже). Так, для осаждения слоя меди толщиной 100 nm необходимо было протекание 135 mC, а для слоя кобальта или никеля той же толщины — 140 mC. Выбранный метод позволял сохранять постоянство геометрических параметров слоев на протяжении всей НП.

Отметим, что после завершения гальванического процесса полученный массив НП либо отделялся от ростовой матрицы, либо оставался в ней. Полимерная матрица отделялась перед проведением электронно-микроскопических исследований, другие исследования (магнитные и ЯМР) проводились для массива НП, находящегося в матрице.

В работе использовался сканирующий микроскоп JEOL 6000 с приставкой для элементного анализа. Микроскоп работал в режиме вторичных и упругоотраженных электронов, при ускоряющем напряжении 15 kV.

Также использовался просвечивающий микроскоп FEI Tecnai Osiris с ускоряющим напряжением 200 kV (режим высокоразрешающей электронной микроскопии (ВР-ЭМ), просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), с режимом электронной дифракции). Элементный анализ проведен с помощью специальной системы SuperX EDS, включающей четыре кремниевых детектора, конструкция которой позволяет снимать большие по площади карты распределения химических элементов за несколько min.

Магнитные свойства были исследованы методом вибрационной магнитометрии на коэрцитивном спектрометре [19], позволявшем в одном цикле измерений записывать полевые зависимости как наведенной, так и остаточной намагниченности исследуемого образца. Регистрация кривых магнитного гистерезиса проводилась при комнатной температуре при двух предельных ориентациях сканирующего магнитного поля: параллельно или перпендикулярно к оси роста НП (соответственно, по отношению к плоскости матрицы, в геометрии out-of-plane и in plane).

В кобальтсодержащих НП на ядрах ^{59}Co исследовались спектры ЯМР в диапазоне частот 140–250 MHz. Съемки спектров были выполнены на импульсном спектрометре ЯМР при температуре жидкого гелия (4.2 K) в локальном магнитном поле — внешнее магнитное поле отсутствовало. Сигнал спинового эха формируется последовательностью двух когерентных радиочастотных импульсов $(\tau_p)_x - t_{\text{del}} - (\tau_p)_y - t_{\text{del}} - \text{echo}$, создающих в резонансной катушке с образцом переменное магнитное поле с амплитудой круговой компоненты $H_1 \approx 10$ Oe. Длительность импульсов τ_p составляла 0.5 μs , временной промежуток между импульсами t_{del} составлял 11 μs . Шаг изменения частоты составлял 1 MHz.

Измерения спектров ЯМР на ядрах ^{57}Fe (для НП из железа) проводились на спектрометре, базирующемся на глубоко модернизированном Bruker MSL-300 [20]. Сигнал детектировался классическим методом спинового

эха Хана при пошаговом изменении несущей частоты F . Результирующий спектр определялся двумя разными способами: (i) как интеграл спигового эха и (ii) как сумма Фурье-образов второй половины эха [21].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Синтез НП и контроль слоев методом микроскопии

Были изучены особенности получения слоевых НП со слоями различной толщины. Основные задачи, которые необходимо решить при этом — контроль состава и длины различных слоев, контроль границы между слоями — интерфейса. В настоящей работе использовался однованный метод получения слоевых НП. При этом во время импульса с низким напряжением происходит рост металла с низким равновесным потенциалом (меди), а во время импульса с более высоким напряжением происходит преимущественное осаждение магнитного металла (кобальта или никеля). При этом соотношение металлов в магнитных слоях НП определяется соотношением концентраций в ростовом электролите. Так, для уменьшения примеси меди ее концентрация должна быть минимальной. В настоящей работе концентрация ионов меди была в 20 раз ниже концентрации ионов второго металла.

Исследование получаемых НП проводилось методами микроскопии. На первом этапе применялась сканирующая микроскопия (СЭМ). Пример полученного изображения слоевой НП (рис. 1) показывает возможность использования данного метода лишь для предварительной оценки.

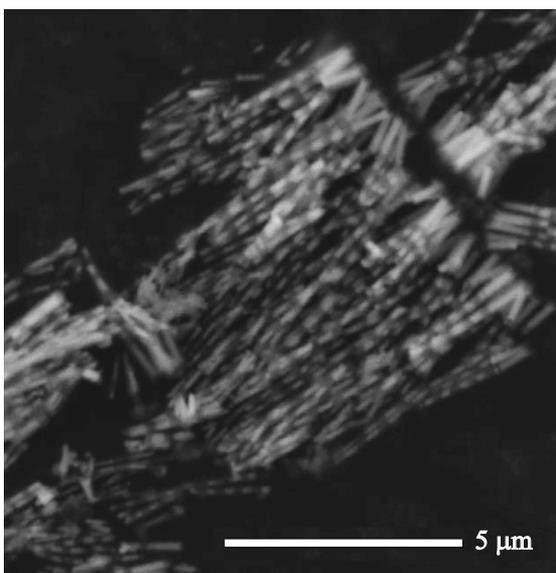


Рис. 1. СЭМ-изображение Co/Cu-НП.

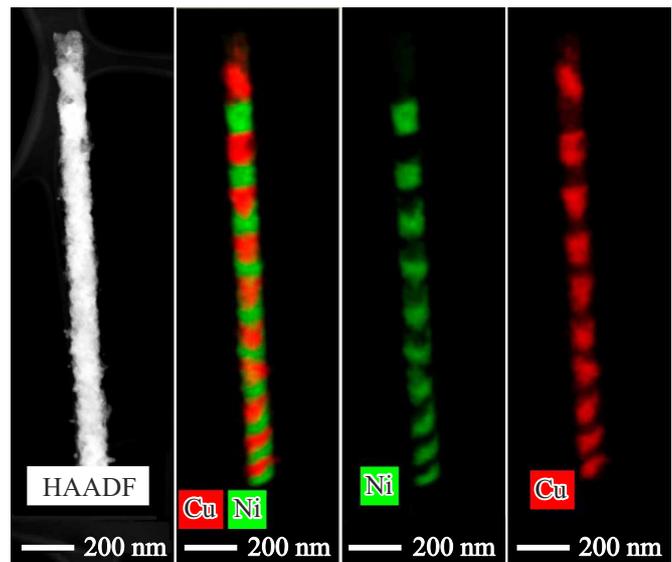


Рис. 2. Изображение слоев в Ni/Cu-НП, полученных в режиме контроля времени. (Слева — ПРЭМ-изображение с z -контрастом, далее — карты распределения химических элементов.)

Для детальных исследований необходимо более высокое разрешение метода ПЭМ, применение которого (на примере Ni/Cu-НП) описано ниже.

3.2. Режим контроля времени

Первоначально задача уменьшения толщины слоев решалась при использовании режима контроля времени осаждения — т.е. за счет уменьшения времени роста отдельного слоя. Пример полученных при этом структур приведен на рис. 2.

Полученные изображения показывают, что НП имеют слоевую структуру. Однако толщина слоев изменяется по длине НП. Проведенный элементный анализ свидетельствует о наличии примеси меди в магнитных слоях порядка 20. Кроме того, интерфейс имеет неправильную форму: наблюдается изгиб и „затекание“ одного металла в слой другого. Такие результаты говорят о необходимости поиска других режимов роста.

Для устранения проблемы изменения толщины слоев в НП в работе был использован прием регулирования длительности ростовых импульсов, исходя из величины протекшего заряда (в соответствии с законом Фарадея). ПЭМ изображения полученных НП представлены на рис. 3.

Результаты, приведенные на рис. 3, доказывают, что переход к режиму контроля протекшего заряда дал значительно лучшие результаты: слои (как магнитные, так и немагнитные) остаются одинаковыми по толщине вдоль всей НП.

Использование пауз между ростом отдельных слоев показало свою эффективность при росте объемных

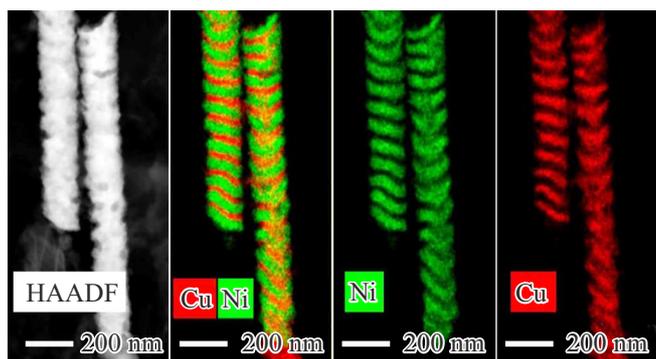


Рис. 3. Изображение слоев в Ni/Cu-НП, полученных в режиме контроля протекшего заряда. (Слева — ПЭМ-изображение с z -контрастом, далее — карты распределения химических элементов.)

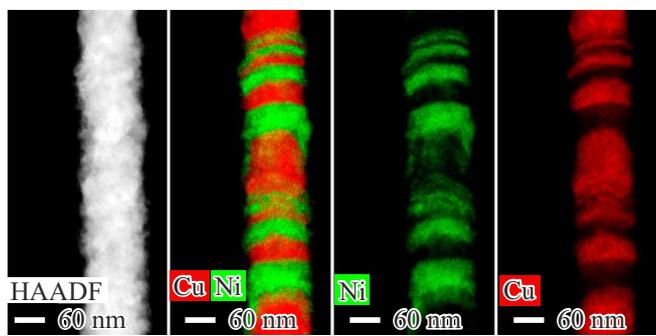


Рис. 4. Изображение слоев в Ni/Cu-НП, полученных с использованием третьего электрода. (Слева — ПЭМ-изображение с z -контрастом, далее — карты распределения химических элементов.)

образцов. „Паузы“ — выключения напряжения между ростом различных слоев на короткое время (несколько секунд) — часто приводили к выравниванию концентраций и в целом улучшали структуру слоев. Однако в случае НП желаемый результат не был достигнут. Хотя характер межслоевых границ изменялся (они становились плоскими), сами толщины слоев при этом неконтролируемо изменялись. Предполагается, что это происходит за счет растворения осаждаемых слоев магнитных материалов во время „пауз“, и осаждению медных слоев (по-видимому, за счет возникающего ЭДС разомкнутой цепи).

Применение добавок, которые при росте объемных образцов приводили бы к более равномерному росту и выравнивали границы между слоями, было другим приемом. Так, было изучено влияние выравнивающей добавки бутиндиола. ПЭМ-изображения полученных образцов показали, что межслоевые границы становились плоскими, однако медные слои становились пористыми — возможно, из-за влияния бутиндиола на характер электроосаждения в узких порах. Также была использована органическая добавка ЦКН-74 — т.н. блескообра-

зующая добавка, используемая для измельчения зерна и получения гладкой поверхности. В этом случае также наблюдалось выравнивание межслоевых интерфейсов. Однако толщина слоев становилась значительно выше расчетной — очевидно, из-за изменения условий электроосаждения. Можно сделать вывод, что применение данной добавки возможно только после корректировки режима.

Изменение концентрации электролитов было еще одним подходом. Согласно расчетам, получение тонких слоев (около 10 nm и менее) при „обычных“ концентрациях электролитов требует уменьшения времени осаждения слоя до 1 s и менее. Однако в силу особенностей диффузии в тонких поровых каналах такое малое время — и, соответственно, частое изменение режимов — приведет к неконтролируемому изменению условий диффузии. Одним из решений этой задачи может быть использование разбавленных электролитов: при этом время осаждения увеличивается и процесс легче контролируется. Полученные результаты доказывают возможность уменьшения толщины слоев до 13–15 nm. Однако при этом интерфейсы становятся неровными.

Использование третьего электрода. Известно, что при гальваническом осаждении часто используется т.н. третий электрод — „электрод сравнения“, расположенный у поверхности растущего металла и контролирующий процесс осаждения в непосредственной близости от рабочей зоны. Проведенные ПЭМ-исследования образцов НП (синтезированных с применением электрода сравнения) показали наличие слоев с последовательно уменьшающейся толщиной — продемонстрирована возможность утонения слоев до величины 7–10 nm. Пример НП с последовательно уменьшающимися слоями, выращенных с применением разбавленного электролита, приведен на рис. 4.

В целом можно предположить, что наилучшие результаты — получение тонких слоев с хорошей (плоской) границей между ними — могут быть получены при комбинации нескольких удачных приемов: контроль заряда, использование трехэлектродной схемы и разбавления электролита.

3.3. Магнитометрия

Были изучены магнитные свойства: для образцов слоев НП Co/Cu с диаметром 100 nm и с различным соотношением толщин кобальта и меди были сняты петли гистерезиса. Исследовались два типа зависимостей: влияние длины магнитных слоев и влияние длины немагнитных слоев (спейсеров) на форму петель гистерезиса. Полученные результаты для образцов с различной длиной магнитных (кобальтовых) слоев (и с такими же длинами немагнитных спейсеров из меди) детально описаны в работе [12]. Так, было показано, что в случае длинных слоев Co (200 nm и более) ось легкого намагничивания (ОЛН) определяется анизотропией отдельных магнитных слоев и лежит вдоль оси НП. В то же время, для

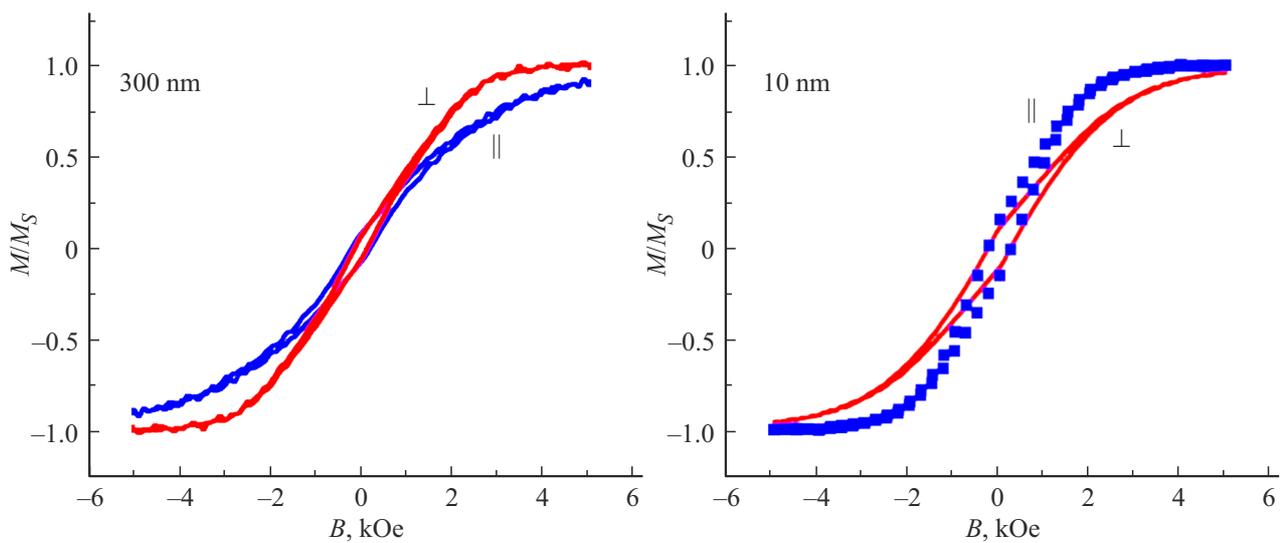


Рис. 5. Петли гистерезиса для образцов с медными слоями а) 300 nm и б) 10 nm (в обоих случаях толщина кобальтового слоя составляла 50–40 nm) (рис. из работы [12]).

слоев „средней“ длины (равной диаметру НП) массив НП ведет себя как изотропный материал.

Ниже детально описан второй тип зависимости — влияние длины спейсера. Были изучены образцы с длиной медного слоя 300 или 10 nm (толщина кобальтового слоя в обоих случаях составляла около 50 nm). Полученные результаты представлены на рис. 5.

Приведенные результаты показывают, что в случае длинного спейсера ОЛН лежит перпендикулярно оси НП — ее направление определяется „сплюснутой“ формой слоев кобальта (диаметр в два раза больше толщины). Напротив, в случае тонких медных слоев из-за взаимодействия соседних магнитных слоев НП как бы „не чувствует“ немагнитные прослойки — ОЛН лежит вдоль оси НП. Оба приведенных примера показывают возможность изменять магнитную анизотропию (в частности, направление ОЛН) за счет изменения соотношения толщин магнитных и немагнитных слоев.

Можно отметить, что в случае слоистых НП магнитные свойства определяются как отдельными магнитными слоями и расстоянием между ними, так и взаимодействием между соседними НП. Последняя зависимость требует отдельного исследования на образцах с различной плотностью пор (и, соответственно, с различным расстоянием между НП).

3.4. Метод ЯМР

ЯМР (на ядрах ^{59}Co) применялся для исследования слоистых Co/Cu-НП. Ранее было проведено сравнение НП из чистого кобальта и НП из кобальта с добавлением меди [18]. Показано, что при добавлении меди в НП в их спектре ЯМР помимо основной линии кобальта 220 МГц (соответствующей чистому металлу, где атом кобальта координируется двенадцатью соседними

атомами кобальта) детектируются линии с частотами около 200, 180, 160 МГц и т.д. Их появление свидетельствует о последовательном замещении кобальтовых атомов атомами меди при увеличении концентрации последней. В настоящей работе проведена оценка роли интерфейсов в различных НП. В качестве примера на рис. 6 приведены ЯМР спектры НП с кобальтовыми слоями толщиной 30 и 7 nm.

Видно, что при уменьшении толщины кобальтового слоя происходит увеличение интенсивности линий с меньшей частотой. Это свидетельствует об увеличении количества атомов кобальта, в координационной сфере которых присутствуют атомы меди. Оценка отношения интенсивностей резонансных линий спектра ЯМР позволяет судить о распределении типов конфигурации первой координационной сферы: с уменьшением толщины слоя увеличивается интегральная доля меди, при этом увеличивается доля атомов кобальта с большим числом атомов меди в ближайшем окружении.

Причинами этого могут быть увеличение доли атомов, находящихся в приграничной области, искажение формы самих границ и увеличение количества меди в самих кобальтовых слоях (в последнем случае можно предположить образование твердого раствора с кобальтом). Доли атомов кобальта, координированных различным числом атомов меди (рассчитанным по формуле из [18]), составляют 45% и 55% (для НП с толщинами слоев 50 и 7 nm, соответственно). Столь большое значение позволяет предположить, что заметное количество меди находится также и в слоях кобальта (в виде примеси). В этом случае ЯМР дает интегральную информацию об атомах Co как в „кобальтовом“ слое, так и на его границе (в интерфейсе). Отметим, что методом ЯМР можно оценить состояния интерфейсов Co/Cu: сравнение полученных ЯМР-данных с результатами ранее проведенных

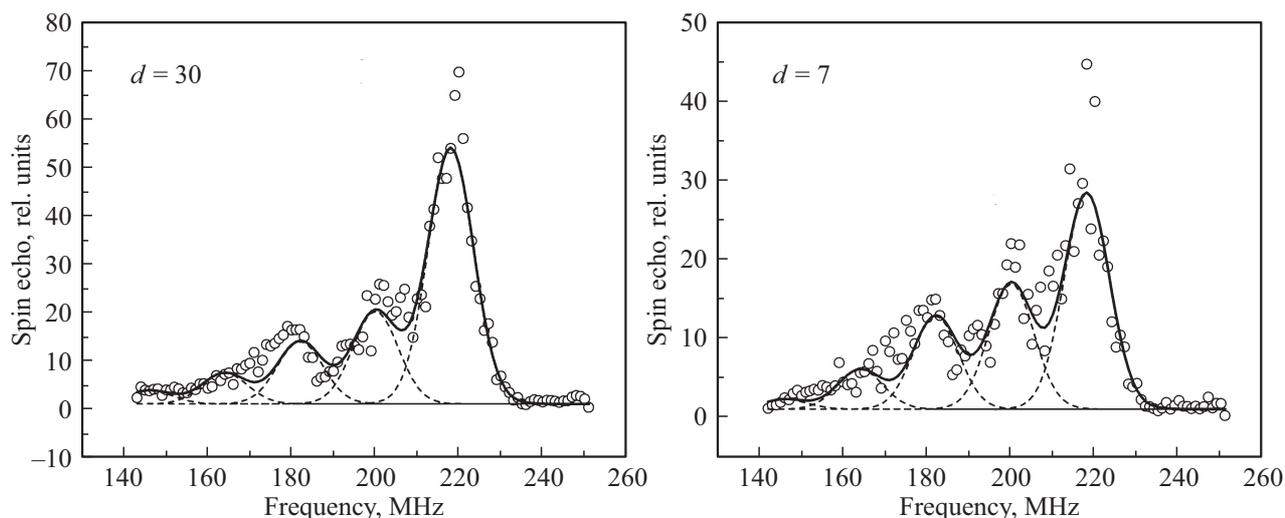


Рис. 6. Спектры ЯМР слоев Co/Cu-НП с толщиной слоев а) 30 nm и б) 7 nm.

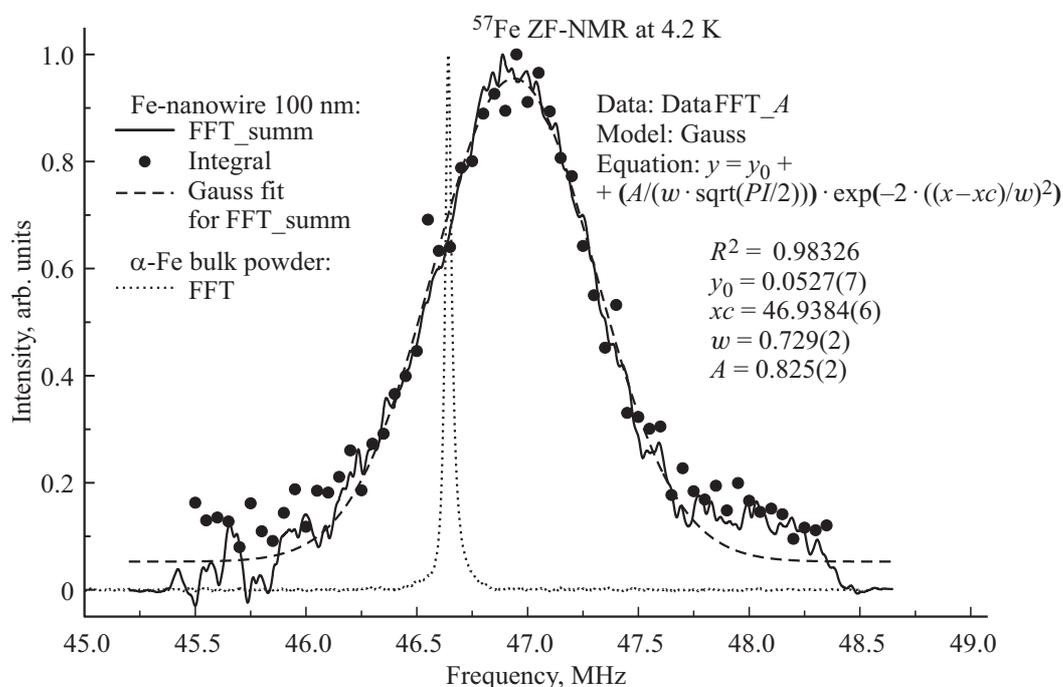


Рис. 7. Спектры ЯМР ^{57}Fe в нулевом внешнем магнитном поле (ZF-NMR) Fe-НП диаметром 100 nm, измеренные при $T = 4.2$ K путем интегрирования интеграла спинового эха (Integral, черные кружки) и суммой Фурье-образов второй половины сигнала спинового эха (FFT_summ, сплошная линия) при пошаговом изменении частоты. Пунктирная линия отображает наилучшую аппроксимацию кривой FFT_summ функцией Гаусса. Также приведен спектр ZF-NMR объемного порошка α -Fe, измеренный при $T = 4.2$ K методом Фурье-преобразования половины сигнала спинового эха на частоте максимума линии ZF-NMR 46.642 MHz (точки).

ПЭМ-исследований позволяют сделать вывод об искажении межслоевых границ при уменьшении толщин слоев. Для более конкретных выводов необходимо дальнейшее изучение слоев НП с различными толщинами слоев, а также применение рентгеноструктурного анализа и/или высокоразрешающей ПЭМ.

Метод ЯМР применялся и для изучения НП из чистого железа. Был измерен спектр ЯМР на ядрах

^{57}Fe в нулевом внешнем магнитном поле (ZF-NMR) при 4.2 K для гомогенных однокомпонентных (содержащих только железо) НП с диаметром 100 nm. Полученный спектр представлен на рис. 7 совместно со спектром ^{57}Fe объемного порошка альфа-железа, также измеренного при $T = 4.2$ K.

Как видно из рис. 7, спектр ZF-NMR НП демонстрирует значительно уширенную линию, которая хорошо

аппроксимируется функцией Гаусса, что отражает статистический характер распределение локальных магнитных полей в данных НП. При этом ширина гауссовой кривой составляет 0.729(2) МГц, что в 20 раз превышает ширину линии ЯМР объемного альфа-железа, составляющую 0.036(1) МГц на половине высоты. Поскольку ядро ^{57}Fe со спином $I = 1/2$ не испытывает расщепления энергетических состояний под действием неоднородного электрического поля, такое большое уширение линии ЯМР свидетельствует о весьма значительном разбросе исключительно величин локального магнитного поля на железе в объеме НП. Следует также отметить, что центр гауссового распределения линии ЯМР в НП смещен на величину $\Delta F = 0.297$ МГц в сторону больших частот. Это соответствует увеличению среднего значения внутреннего магнитного поля, профиль которого напрямую определяется спектром ZF-NMR, на величину $\Delta B = \Delta F/\gamma(^{57}\text{Fe}) = 0.216$ Т. Природу этого увеличения, а также влияние диаметра НП на ширину линии ЯМР в ней предстоит установить в дальнейших исследованиях. Кроме того, наблюдалось существенное ускорение спин-решеточной релаксации в данных НП ($T_1 = 1.02(6)$ ms) по сравнению с объемным α -Fe ($T_1 = 13.9(6)$ ms), что также свидетельствует о возросшей степени беспорядка.

4. Заключение

В работе изучены особенности роста слоистых двухкомпонентных нанопроволок (НП). Исследованы различные подходы к получению слоев с одинаковой (по длине НП) толщиной, к уменьшению толщины слоев и к получению интерфейсов правильной (плоской) формы. Применение метода ПЭМ позволило сделать вывод о том, что ряд приемов, применяемых для роста объемных образцов, оказались малоэффективными при росте НП — применение выравнивающих добавок, пауз между ростовыми импульсами. В то же время, некоторые подходы оказались весьма эффективными для получения слоистых НП с тонкими слоями и гладкими интерфейсами. К числу таких подходов относятся контроль величины протекшего заряда, использование электрода сравнения и разбавление электролита, а также комбинации этих приемов. Использование этих методов позволило получить НП со слоями 7–10 nm и с плоскими интерфейсами.

Методом магнитометрии исследованы петли гистерезиса: измерения проведены в двух геометриях: вдоль оси проволоки и в перпендикулярном направлении. Показано, что магнитные свойства массива слоистых НП (в частности, направление оси легкого намагничивания в массиве НП Co/Cu) зависят и от аспектного отношения в магнитных слоях, и от отношения толщины слоя магнитного металла к толщине немагнитного спейсера.

Метод ЯМР (на ядрах ^{59}Co) позволил выявить увеличение доли ядер Co координированных атомами меди

в НП с более тонкими слоями. Очевидно, это связано с большим вкладом интерфейсов. В целом, значительная доля ядер Co, окруженных медью, позволяет предположить что „кобальтовые“ слои содержат значительное количество меди в виде примеси. Впервые были изучены железные НП (ЯМР ^{57}Fe): сравнение с образцами объемного железа показало сдвиг линии в сторону высоких частот, свидетельствующий об увеличении поля примерно на 0.2 Т. Также обнаружено значительное (20-кратное) уширение линии и увеличение более чем на порядок скорости спин-решеточной релаксации. Последнее доказывает значительный разброс величин локального магнитного поля.

Финансирование работы

Работа проводилась в рамках гранта РФФ 22-22-00983 ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H. Masuda, K. Fukuda. *Sci.* **268**, 2321, 1466 (1995).
- [2] C.R. Martin. *Science* **266**, 5193, 1961 (1994).
- [3] N. Lupu. *Electrodeposited nanowires and their applications*. InTech, Croatia (2010). 236 p.
- [4] M. Vazquez. *Magnetic nano- and microwires: Design, synthesis, properties and applications*. Elsevier-Woodhead Publishing, Amsterdam (2015). 847 p.
- [5] А.А. Давыдов, В.М. Волгин. *Электрохимия* **52**, 9, 905 (2016).
- [6] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Pettruff. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 21, 2472 (1988).
- [7] A. Fert, L. Piroux. *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 1–3, 338 (1999).
- [8] H. Kamimura, M. Hayashida, T. Ohgai. *Nanomater.* **10**, 1, 5 (2020).
- [9] Y.P. Ivanov, A. Chuvilin, S. Lopatin, J. Kosel. *ACS Nano* **10**, 5, 5326 (2016).
- [10] D. Ceballos, E. Cisternas, E.E. Vogel. *J. Magn. Magn. Mater.* **451**, 676 (2018).
- [11] S. Moraes, D. Navas, F. Béron, M.P. Proenca, K.R. Pirota, C.T. Sousa, J.P. Araújo. *Nanomater.* **8**, 7, 490 (2018).
- [12] Д.А. Черкасов, Д.Л. Загорский, Р.И. Хайбуллин, А.Э. Муслимов, И.М. Долуденко. *ФТТ* **62**, 9, 1531 (2020).
- [13] Ю.В. Гуляев, С.Г. Чигарев, А.И. Панас, Е.А. Вилков, Н.А. Максимов, Д.Л. Загорский, А.С. Шаталов. *Письма в ЖТФ* **45**, 6, 27 (2019).
- [14] И.М. Долуденко, А.В. Михеев, И.А. Бурмистров, Д.Б. Трушина, Т.Н. Бородин, Т.В. Букреева, Д.Л. Загорский. *ЖТФ* **90**, 9, 1435 (2020).
- [15] К.В. Фролов, Д.Л. Загорский, И.С. Любутин, М.А. Чуев, И.В. Перунов, С.А. Бедин, А.А. Ломов, В.В. Артемов, С.Н. Сульянов. *Письма в ЖЭТФ* **105**, 5, 297 (2017).
- [16] Д.Л. Загорский, К.В. Фролов, С.А. Бедин, И.В. Перунов, М.А. Чуев, А.А. Ломов, И.М. Долуденко. *ФТТ* **60**, 11, 2075 (2018).

- [17] V. Scarani, B. Doudin, J-P. Ansermet. *J. Magn. Magn. Mater.* **205**, 241 (1999).
- [18] С. Чупраков, И. Блинов, Д. Загорский, Д. Черкасов. *ФММ* **122**, 9, 933 (2021).
- [19] Д.К. Нургалиев, П.Г. Ясонов. Коэрцитивный спектрометр. Патент РФ на полезную модель № 81805. Бюлл. ФИПС № 9 (2009).
- [20] S.V. Zhurenko, A.V. Tkachev, A.V. Gunbin, A.A. Gippius. *Instruments Exp. Tech.* **64**, 3, 427 (2021).
- [21] А.А. Гиппиус, С.В. Журенко, А.В. Ткачев, Экспериментальная низкотемпературная ЯМР-спектроскопия конденсированного состояния. МГУ, М. (2021). 116 с. ISBN 978-5-8273-0191-4.

Редактор Е.В. Толстякова