

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет електроніки та інформаційних технологій  
Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики

Кваліфікаційна робота бакалавра  
**СТРУКТУРА І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОДРОТІВ  
НА ОСНОВІ Co I Cu**

Студент групи ЕП-71



І.Д. Козін

Науковий керівник,  
к. ф.-м. н., доцент

О.П. Ткач

Завідувач кафедри ЕЗПФ  
д-р ф.-м. н., професор

І.Ю. Проценко

Суми 2021

## РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження кваліфікаційна робота бакалавра є нанодроги т.р. Cu(Co), методи синтезу, їх структуру та фізичні властивості.

Мета цієї роботи полягає в розгляді нанодроги на основі т.р. Cu(Co), методів та способів отримання, кристалічну структуру та магнітні властивості. Окрім цього, синтезувати масив нанодротів та дослідити експериментально його доменну структуру і магнітні властивості реальних зразків.

Кваліфікаційна робота бакалавра складається з 3 розділів. У першому розділі міститься інформація літературного огляду про методи синтезу, кристалічну структуру та магнітні властивості. У другому розділі йдеться про методику та техніку отримання реальних зразків нанодротів т.р. Cu(Co). Третій розділ містить інформацію про дослідження доменної структури та результати проведених експериментів над зразками.

У висновках наведена інформація про синтез масиву нанодротів, а також приведені чисельні значення для величин, що були виміряні в ході досліджень над зразками.

Робота викладена на 36 сторінках, у тому числі має 28 рисунків та список з цитованої літератури з 31 джерел.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** НАНОДРОТИ, ТВЕРДІ РОЗЧИНИ Cu(Co), МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ, ГМО, ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВА ЛІТОГРАФІЯ, ЕЛЕКТРОЛІЗ

## ЗМІСТ

	С.
<b>ВСТУП</b> .....	4
<b>РОЗДІЛ I. СТРУКТУРА ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОДРОТІВ НА ОСНОВІ Co I Cu</b> .....	5
1.1 Загальні відомості про нанодрооти та їх синтез .....	5
1.2 Кристалічна будова та структура .....	9
1.3 Магнітні властивості нанодротів на основі Cu і Co .....	12
<b>РОЗДІЛ II. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ</b> .....	19
<b>РОЗДІЛ III. ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИНТЕЗОВАНИХ НАНОДРОТІВ НА ОСНОВІ Co I Cu</b> .....	24
3.1 Доменна структура нанодротів.....	24
3.2 Експериментальні дослідження магнітних властивостей.....	26
3.3 Мікромагнітне моделювання .....	30
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	32
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	33

## ВСТУП

Магнітні властивості чого широко застосовуються в датчиках і сенсорах магнітних полів, накопичувачах інформації, в медичній галузі. Зазвичай, використовують поєднання феромагнітного та немагнітного матеріалу. Нанодроти твердого розчин (т.р.) Cu(Co) виділяються серед інших матеріалів тим, що мають необмежену розчинність згідно з діаграмами стану. Завдяки використанню різних методів конденсації, можна отримати як і пошарові структури, так і тверді розчини [1].

Прикладом цього є те, що з 1970-х років технологічний процес виготовлення транзисторів зменшився з 10 мкм до 5-7 нм, тобто на 3 порядки. На даному етапі розвитку електроніки з'явилася потреба в принципово та якісно нових засадах, яку частково можна вирішити за допомогою нанодротів – нанорозмірних структур, що мають форму видовженої тонкої нитки з діаметром, зазвичай, порядку десятків нанометрів та дуже великим значенням довжини в порівнянні з діаметром (зазвичай, більше ж 1000 разів). Нанодроти є 1-D наноб'єкт, тобто тільки один розмір є значно більшим за нанометри [2]. З огляду на геометричні параметри нанодротів стає очевидним, що основний внесок в їх фізичні властивості надають квантово-механічні ефекти. Варто зазначити, що незважаючи на те, що перші нанодроти були отримані ще в кінці минулого століття, активніше та більш масово дослідження почали проводитися з середини 2010-х років. Із указаного вище випливає актуальність даної роботи. Створення нанодротів, всебічне дослідження їх властивостей, проведення різноманітних експериментів над ними – одні з основних завдань електроніки та прикладної фізики на сучасному етапі. Саме тому, можна впевнено стверджувати той факт, що дана робота науково-практичну значимість.

Мета роботи – розглянути нанодроти на основі т.р. Cu(Co), методи їх синтезу, структуру та магнітні властивості. Окрім цього, синтезувати масив нанодротів та дослідити експериментально його доменну структуру і магнітні властивості реальних зразків.

# РОЗДІЛ І. СТРУКТУРА ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОДРОТІВ НА ОСНОВІ Co I Cu

## 1.1 Загальні відомості про нанодрооти та їх синтез

Офіційно, перша зареєстрована нанодротина була сформована в 1987 році. Це була напівпровідникова структура, що була синтезована в славнозвісній Bell Laboratories в США. А вже в 1991 бельгійському інженеру Ж.-П. Колінгу вдалося синтезувати нанодротину з більш удосконаленою структурою. Саме з 1990-х почалися проводитися перші експерименти та дослідження з новими нанооб'єктами [3]. Окрім цього, були окреслені області їх застосування, завдяки їх незвичайним фізичним властивостям. Для початку розглянемо першу стадію – механізми синтезу нанодротів.

Згідно з поширеною класифікацією можна вважати, що отримання реальних зразків нанодротин відбувається двома способами: «згори-донизу» (top-down) та «знизу-догори» (bottom-up). Підхід «згори-донизу» – такий метод, коли нанодріт виокремлюється за допомогою різних технологічних процесів (літографії або хімічного травлення). А під час способу «знизу-догори» навпаки, наноструктура «росте» пошарово, утворюючи нанодріт.

Цілком очевидним є той факт, що обидва методи мають свої специфічні риси, переваги та недоліки. Найбільш поширеним та популярним шляхом реалізації підходу «згори-донизу» в мікроелектроніці є літографія. Роздільна здатність фотолітографії не задовольняє вимоги нанодротів по діаметру (до десятків нанометрів), тому, для усунення цього бар'єру, застосовують електронно-променеву літографію. При використанні літографії, яка зображена на рис. 1.1. (позиція А) утворюються нанодрооти, діаметр яких на кінцях різний (мають форму видовженого конусу). Для усунення цього недоліку травлення матеріалу відбувається під маскою-трафаретом. Як зазначено в статті [4], якщо плівкова маска має пори з рівним діаметром та поперечним перерізом, то, після травлення, утворюється масив нанодротів з ідентичними геометричними параметрами, що ілюструє позиція б на рис. 1.1.

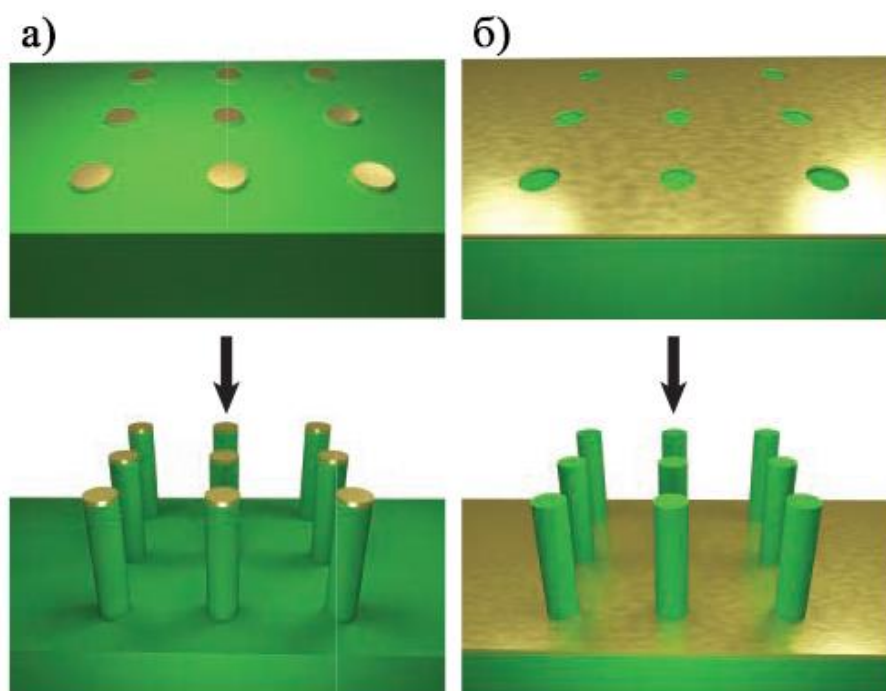


Рис. 1.1. Механізми синтезу нанодротів способом «згори-донизу» (різним кольором виокремлені різні матеріали: зелений – Si, золотий – Au). а – металева маска з анізотропним травлінням, б – анізотропне хімічне травлення за допомогою металу. Адаптовано з роботи [5]

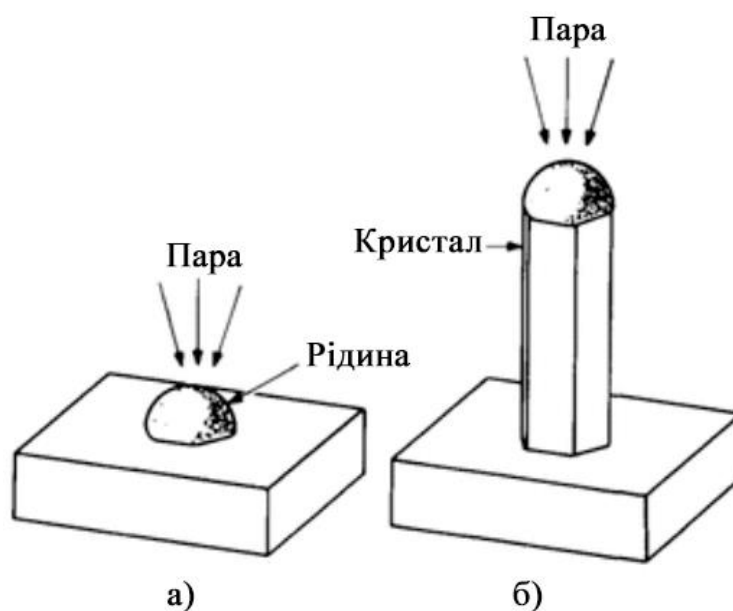


Рис. 1.2. Синтез нанодротів способом «знизу-догори» за схемою «пара→рідина→тверде тіло»: а – початковий етап, б – анізотропний ріст. Адаптовано з роботи [6]

Як було описано вище, цей метод переважно застосовується саме для напівпровідникових матеріалів, тому для синтезу металевих нанодротин і нанодротин із сплавів необхідно використовувати інші способи та методи. Одним з таких способів є отримання нанодротів є спосіб «знизу-догори». Найпоширенішим методом даного підходу є ріст по принципу «пара→рідина→тверде тіло». Його суть полягає в тому, що спочатку формується пара, краплини з якої конденсуються на підкладку. Поки нижня «холодна» частина краплини рідини кристалізується (переходить в твердий стан), згори «гаряча» частина краплини продовжує ріст. Такий вид синтезу ілюстровано на рис. 1.2. Весь цей процес проходить завдяки безпосередньому впливу каталізаторів. Варто зазначити той факт, що некаталітичний ріст нанодротини призведе до зміни її форми, тому необхідно контролювати всі умови середовища, в якому зростає майбутня нанодротина (або їх масив). Також, таким способом можна реалізувати синтез нанодротин із розплавлених сплавів, як т.р. Cu(Co).

Найбільш застосовуваним методом синтезу є використання шаблону з анодного оксиду алюмінію (АОА). Мається на увазі застосування пористого оксиду як шаблону для майбутнього масиву нанодротів.

Під отриманням даної структури розуміється анодування попередньо очищеної підкладки в алюмінію високої чистоти. В кінці процесу анодування отримують шаблон для нанодротин, пори якого розміщені гексагонально.

Зазвичай, після першого анодування не вдається отримати АОА з задовільною конфігурацією пор. Для усунення цього недоліку застосовують повторне анодування з попереднім хімічним травленням отриманого вперше оксиду.

Пори з оксиду, отриманого другим анодуванням, відрізняються впорядкованістю одна відносно іншої та однаковістю самих пор. Це пояснюється тим, що вони були вирощені на вже сформованих та підготовлених западинах підкладки алюмінію.

Коли пористий оксид алюмінію готовий, переходять до, власне, синтезу нанодротів. Використовуючи АОА як шаблон, методом електрохімічного

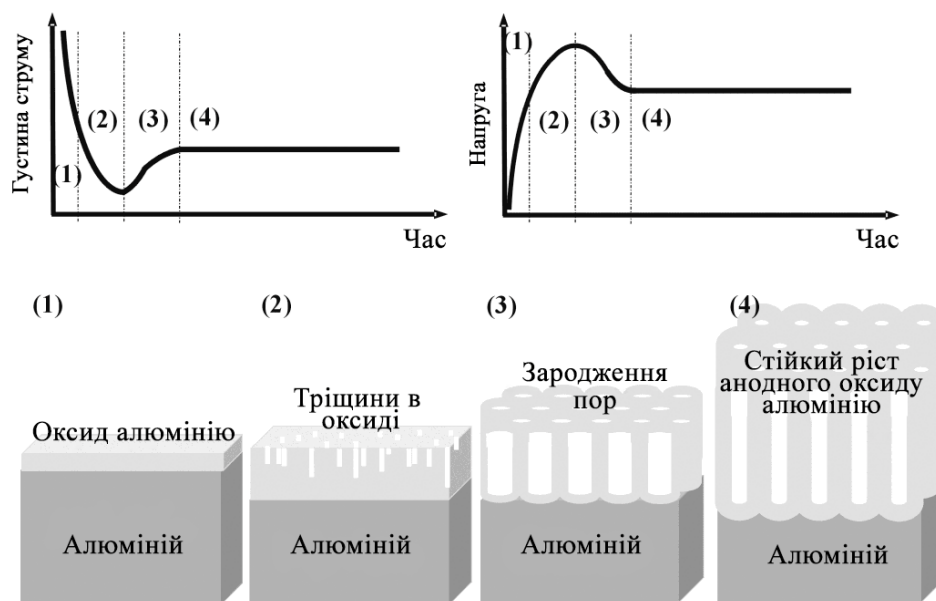


Рис. 1.3. Схематичний процес створення анодного оксиду алюмінію (з наведеними якісними графіками залежностей густини струму та напруги від часу (стадії розвитку АОА)). Адаптовано з роботи [7]

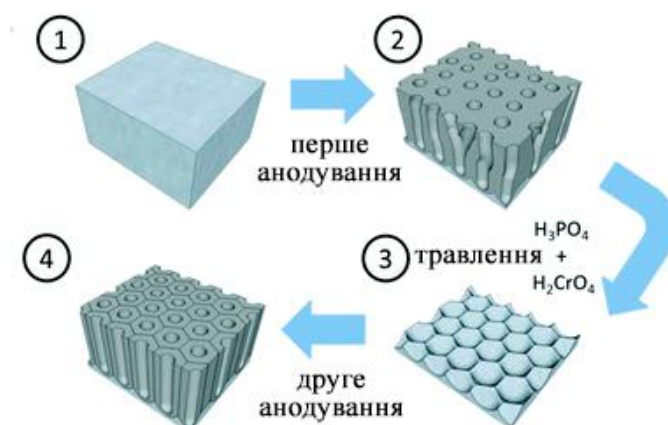


Рис. 1.4. Порядок операції при другому анодуванні АОА. Адаптовано з роботи [9]

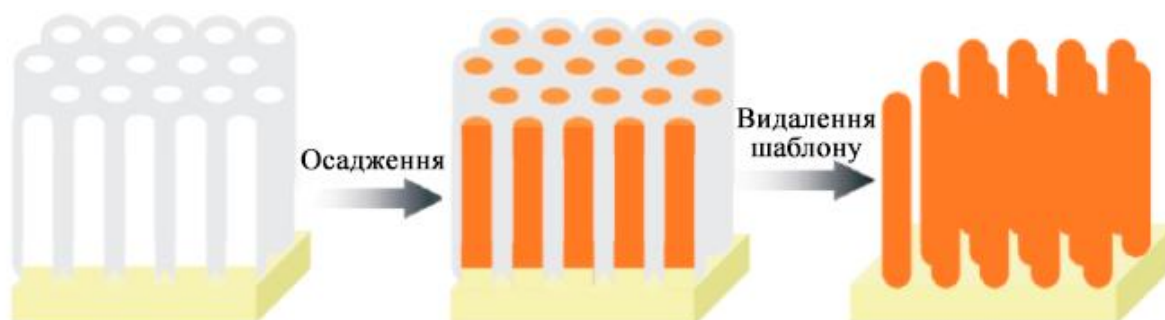


Рис. 1.5. Схематичний процес отримання масиву нанодротів за допомогою АОА-шаблону. Адаптовано з роботи [7]



осадження заповнюються пори. Після цього, «непотрібний» шаблон потрібно прибрати (хімічним травленням, наприклад).

## 1.2 Кристалічна будова та структура

Після отримання готових нанорозмірних дротин (або ж їх масивів) постає необхідність в їх всебічному дослідженні. Тому, на даному етапі можна розглянути наявну інформацію про особливості кристалічної структури, оскільки її зміни та різні конфігурації призводять до зміни фізичних, в тому числі і магнітних, властивостей. Але, для початку оглянемо нанодроти окремо Co та Cu.

Як відомо, Co має дві поширені форми:  $\beta$ -Co, що має гранецентровану кубічну решітку (fcc), та  $\alpha$ -Co, якому притаманна гексагональна щільнопакована решітка (hcp). Проте, нанодроти кристалізуються, зазвичай, саме Co з гексагональною решіткою [10, 11]. Щодо мономорфного Cu, то, масив впорядкованих нанодротин має полікристалічну будову, як це показано на рис. 1.6.

Після аналізу окремо Co та окремо Cu можна перейти до нанодротів на основі сплаву цих елементів. Шари Co можуть мати як і гексагональне, так і кубічне пакування, що впливає на властивості нанодротів. У зразках Co/Cu, кристалічна будова є сильно дефектною, особливо в місцях чергування шарів. Формування Co відбувається в гексагональну решітку з віссю орієнтування перпендикулярно довжині нанодроту. Незважаючи на це, проміжні шари Co можуть повторювати кубічну ґратку Cu. На межі розділу двох шарів локалізуються великі напруження та дефекти пакування внаслідок різниці типів решіток [13].

У праці [14] було проведено експеримент з дослідження структури з масиву нанодротів т.р. Cu(Co), які були отримані методом електроосадження в шаблон з АОО (що був отриманий методом двоступеневого анодування). В результаті були отримані залежності рентгеноструктурного аналізу, які показали, що в

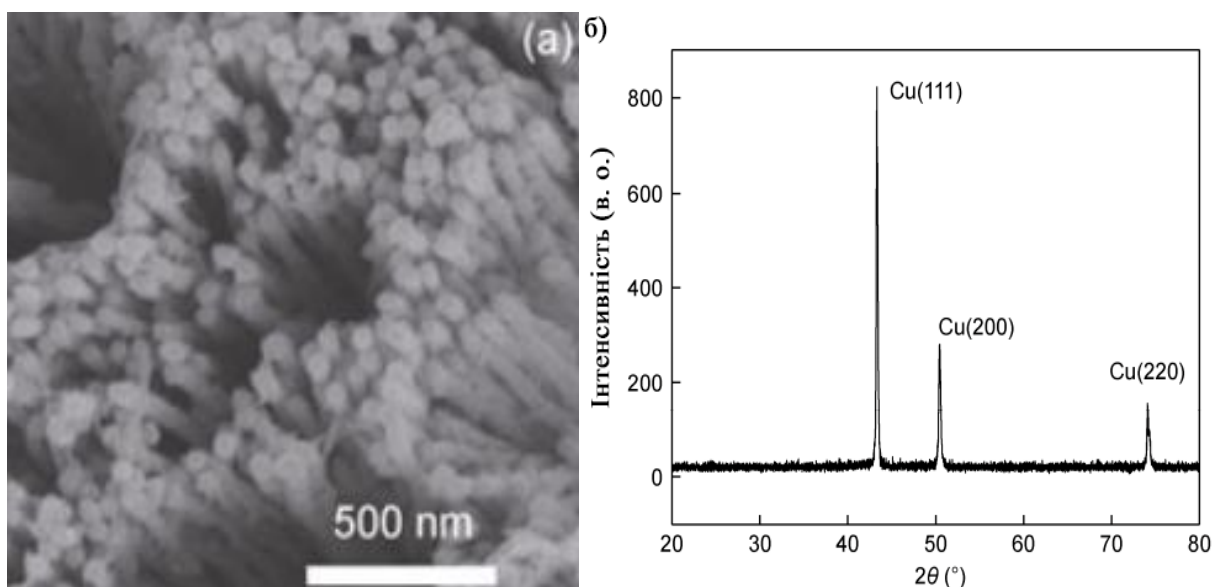


Рис. 1.6. Мікроскопічне зображення масиву нанодотів Cu (а) та відповідна рентгенограма (б). Адаптовано з роботи [12]

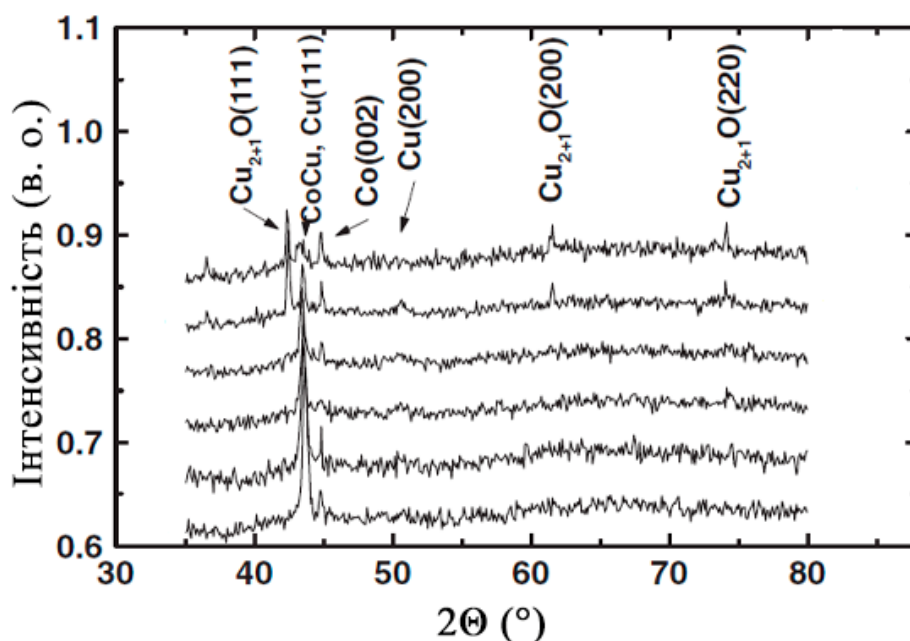


Рис. 1.7. Рентгеноструктурний аналіз масиву нанодотів т.р. Cu(Co). Різні лінії відповідають різним часовим проміжкам імпульсів струму під час електроосадження (чим вище лінія на графіку, тим більший час імпульсу). Адаптовано з роботи [14]

отриманому масиві були не тільки «чисті» нанодроги т.р.  $\text{Cu}(\text{Co})$ , а й пошарові структури з іншими фазами, наприклад ГЦК- $\text{Cu}$  та ГЦП- $\text{Co}$ . Але, найбільшу зацікавленість на рис 1.7. представляє максимум саме нанодротів, якому належать індекси Мілера (111), що відповідають ГЦК- т.р.  $\text{Cu}(\text{Co})$ . Окрім цього, в даному дослідженні показано той факт, що зі збільшення часу імпульсу при електроосадженні призводить до заміни атомів  $\text{Co}$  на атоми  $\text{Cu}$ . Зміна фазового складу тягне за собою збільшення параметру ґратки нанодроту [14].

Окрім попереднього дослідження, результати рентгеноструктурного аналізу нанодротів т.р.  $\text{Cu}(\text{Co})$  були представлені в публікації [15]. Зразки були синтезовані методом електроосадження в шаблон з АОА, що був отриманий анодуванням у два етапи. Аналіз отриманих структур показує залежність будови решіток від рівня рН розчинів  $\text{CoSO}_4$  та  $\text{CuSO}_4$ , з яких було осаджено  $\text{Co}$  та  $\text{Cu}$ . Регулювання значення цього рівня відбувалося завдяки зміні концентрації розчину  $\text{NaOH}$  в електроліті.

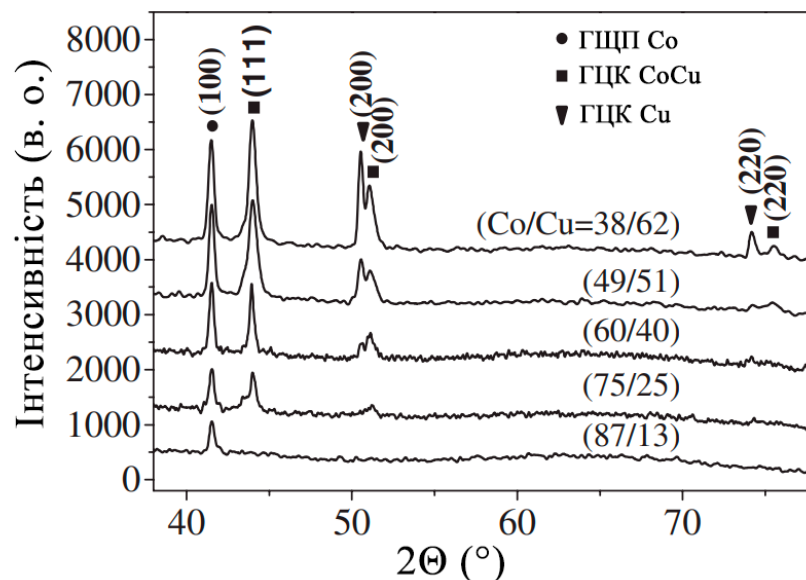


Рис. 1.8. Рентгеноструктурний аналіз масиву нанодротів т.р.  $\text{Cu}(\text{Co})$  при рівні рН 3,3. Різні лінії відповідають різним об'ємним концентраціям  $\text{Co}$  і  $\text{Cu}$ . Адаптовано з роботи [15]

В даній публікації йдеться про те, що можна отримати як ГЦП, так і ГЦК структуру нанодротів т.р.  $\text{Cu}(\text{Co})$ . При відносно низькому значенні рН (на рівні

3,1) були отримані зразки з гексагональною щільноупакованою решіткою, в той час як при рівні рН = 3,3 і більше формувалися ГЦК-нанодропи.

Провівши аналіз рис. 1.8. можна зробити висновок, що ГЦК т.р. Cu(Co) має максимальний пік не за рівного відсоткового складу, а приблизно при 38% Co та, відповідно, 62% Cu.

### 1.3 Магнітні властивості нанодротів на основі Cu і Co

Огляд магнітних властивостей нанодротів, на основі т.р. Cu(Co) можна провсти в такій послідовності:

1. Розгляд магнітних властивостей окремо Co і Cu (як масивних зразків);
2. Розгляд магнітних властивостей т.р. Cu(Co), як масивного зразка;
3. Розгляд магнітних властивостей власне нанодротів т.р. Cu(Co).

Розпочнемо з першого етапу. Як відомо, Co є одним з трьох «класичних» феромагнетиків (поряд з Fe та Ni), тому для нього характерне виконання таких умов: магнітна проникність набагато більше 1 ( $\chi_m \gg 0$ ) та магнітна сприйнятливість також набагато більше 1 ( $\mu \gg 1$ ).

Щодо Cu, то він проявляє діамагнітні властивості, а отже магнітна проникність набуває виключно від'ємних значень ( $\chi_m < 0$ ), в той час як магнітна сприйнятливість менше 1 ( $\mu \leq 1$ ).

Для початку огляду магнітних властивостей сплаву т.р. Cu(Co) варто зазначити той факт, що кількість досліджень з цієї теми виявилася обмеженою.

З графіка на рисунку 1.9. а можна побачити, що при збільшенні концентрації феромагнітного Co, магнітний момент починає збільшуватися, проте швидкість приросту даного значення зменшується (приблизно з співвідношення 40% Co та 60% Cu) і досягає першого максимуму при 70% Co та 30% Cu.

Після цього чітко простежується трохи повільніший приріст, але вже з

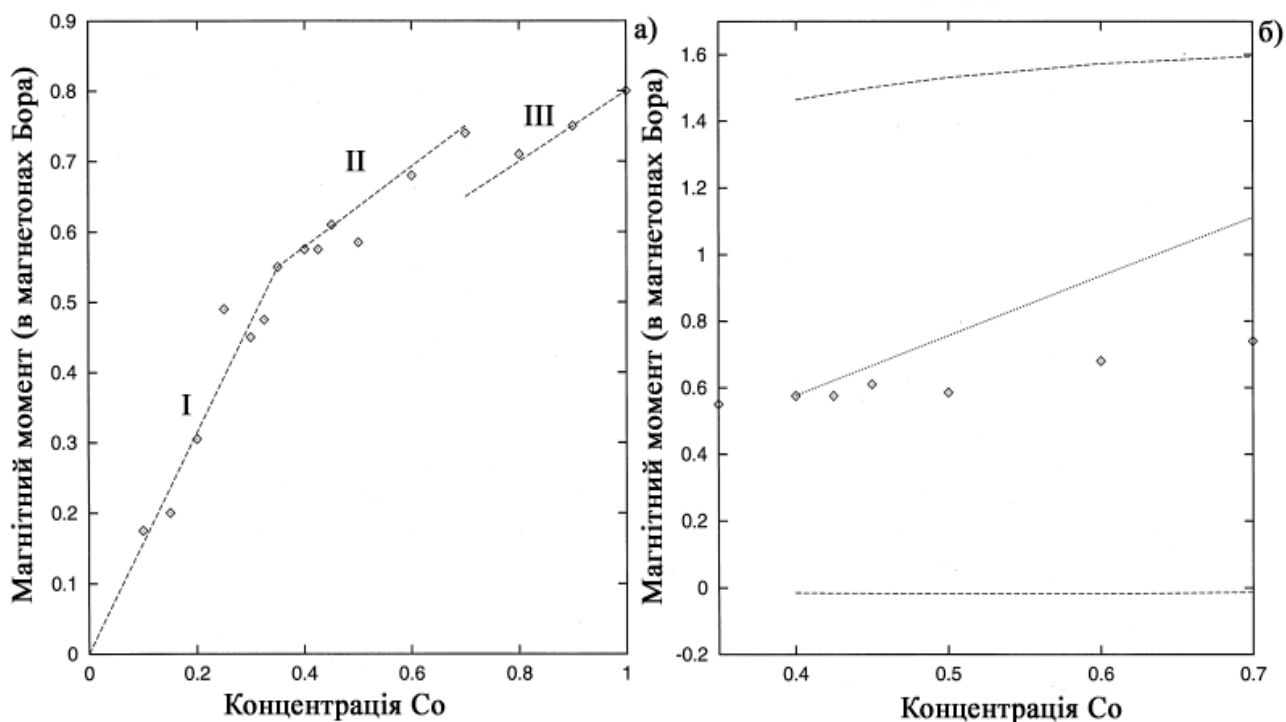


Рис. 1.9. Залежності магнітного моменту на атом сплаву  $Co_xCu_{1-x}$  від концентрації Co. а) – лінеаризований графік по експериментальним даним (квадрати) для повного спектру концентрацій атомів Co, б) – теоретичний графік (пунктирна лінія з точок) та реальні експериментальні дані (квадрати) для середнього рівня концентрації Co. Адаптовано з роботи [16]

меншого на 0,1 магнетон Бора значення магнітного моменту, аж до значення магнітного моменту атома Co.

Окрім вищезазначеного, важливою магнітною властивістю є магнітоопір, а оскільки дослідження проводились над багатошаровими структурами надгратки, де чергувалися шари феромагнітного Co та немагнітного Cu то коректніше буде говорити про гігантський магнітоопір (ГМО). Гігантський магнітоопір – залежність електропровідності (електричного опору) від зовнішнього поля, що досягається антипаралельним орієнтуванням магнітних шарів, між якими є шар немагнітної речовини (в даному випадку Co та Cu відповідно).

Важливим дослідженням ГМО для поєднання т.р. Cu(Co), що дало змогу оцінити кількісні значення гігантського магнітоопору було проведено групою

в'єтнамських вчених [17]. Об'єктом дослідження були гранульовані плівки, зі складом: 15% Co та 85% Cu.

З сімейства графіків, наведених на рис. 1.10 можна зробити висновок, що найбільше абсолютне значення гігантського магнітоопору (5,4 %) гранульована плівка т.р. Cu(Co) має при температурі відпалювання 400°C.

Після попереднього з'ясування можна перейти до безпосереднього розгляду магнітних властивостей нанодротів на основі Cu і Co. Важливо відмитити те, що властивості одного, окремого нанодроту відрізняються від властивостей масиву з них. Про це йдеться в роботі [13], де показано, що дипольна взаємодія є характерною проблемою для всіх магнітних матеріалів. Вони є дуже важливими складовими, але й складними для врахування із-за великої дальності.

Одразу потрібно зазначити, що для досліджень, найчастіше, використовують нанодроти, що мають багат шарову структуру – надгратки. Тому, коли йдеться про магнітні властивості саме нанодротів, то в більшості випадків мова йде про гігантський магнітоопір. Інший, не менш важливий нюанс полягає в тому, що багат шарова структура Co/Cu в чистому вигляді практично не досліджується. Тому розглядатимуться різноманітні конфігурації надграток, властивості яких викликають науковий та практичний інтерес.

Петлі магнітного гістерезису, що була отримана групою китайських вчених при дослідженні багат шарового нанодроту  $Co_{81}Cu_{19}/Cu$ , представлені на рисунку 1.11.

З кривої петлі гістерезису, яка зображена на рис. 1.11 видно, що при прикладанні паралельного зовнішнього магнітного поля (синя крива) коерцитивна сила та залишкова намагніченість має більші абсолютні значення, ніж при прикладенні перпендикулярного поля (червона крива), тому при паралельному полі зразок є більш магніто-жорстким. Отже можна зробити висновок про те, що при поперечному полі така структура може бути перемагнічена відносно невеликим значенням напруженості зовнішнього поля  $H=7$  кЕ, що відкриває можливості до широкого їх застосування.

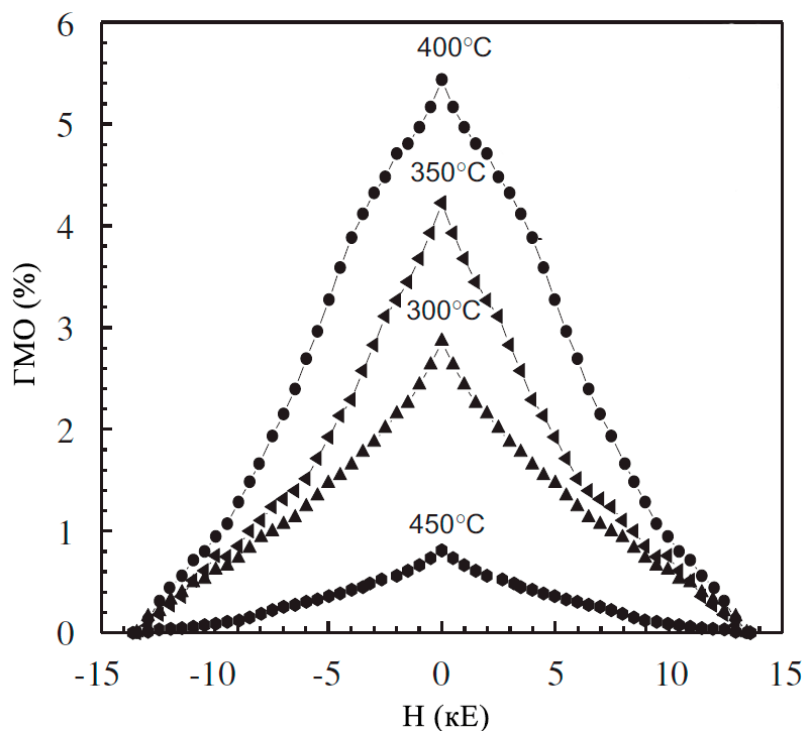


Рис. 1.10. Залежності гігантського магнітоопору для гранульованої плівки  $\text{Co}_{15}\text{Cu}_{85}$  відпаленої при різних температурах 300, 350, 400 та 450°C. Адаптовано з роботи [17]

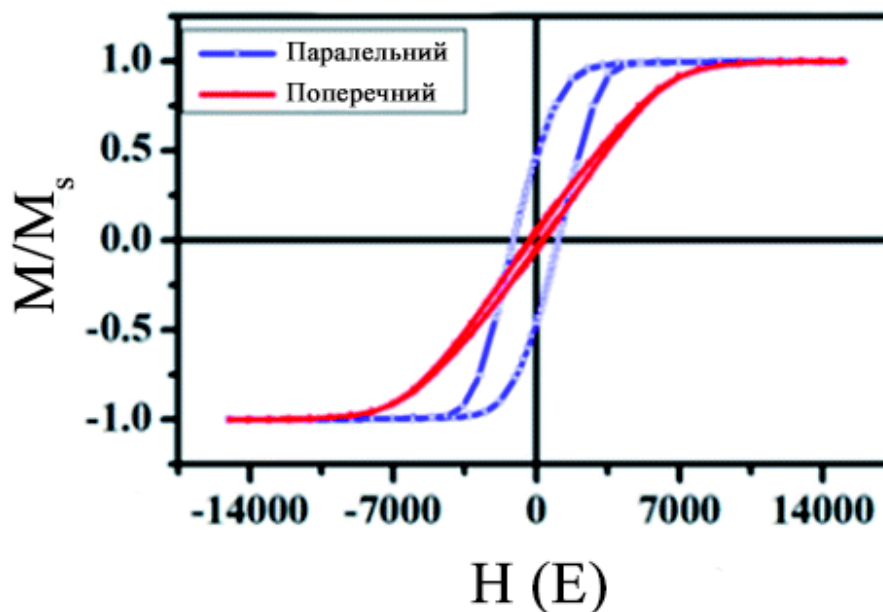


Рис. 1.11. Петля магнітного гістерезису для багатошарового нанодоту  $\text{Co}_{81}\text{Cu}_{19}/\text{Cu}$  при різному напрямі прикладанні поля (синій колір – поле прикладене паралельно, червоний – поле прикладене перпендикулярно). Вісь намагнічення подана у відносних одиницях (відношенні значення намагніченості до значення намагніченості насичення). Адаптовано з роботи [18]

Окрім попереднього дослідження, в статті групи вчених з Пекінського університету [18] було розглянуто питання взаємодії між багат шаровими нанодротоми Co/Cu та між їх шарами (а саме залежність магнітних властивостей від товщини немагнітного шару Cu). Як проілюстровано на рис. 1.12, при товщині шару Cu 10 нм і більше напрям прикладання зовнішнього магнітного поля суттєво не впливає на магнітний гістерезис. Окрім цього, цілком очевидний є той факт, що для нанодротів Co/Cu для обох геометрій прикладання поля, абсолютні значення коерцитивної сили та залишкової намагніченості складають менші значення ніж у випадку паралельного прикладання магнітного поля на рис. 1.11.

На даному етапі будуть розглянуті магніторезистивні властивості багат шарових нанодротів Co/Cu. Отримані польові залежності магнітоопору були представлені в дослідженні [19].

На рис. 1.13 проілюстровано, що найбільше значення магнітоопору було зафіксовано при такій конфігурації частин нанодроту (частини розділені немагнітним прошарком Cu): Co (200 нм)/Cu (5 нм)/Co (10 нм). При інших значення прошарку Cu явище магнітоопору не спостерігається. Числове значення МО при даній конфігурації, що становить 0,16 % (і майже не змінюється під дією температури аж до 4,2°K). Для «грубого» порівняння, у гранульованій плівки Co<sub>15</sub>Cu<sub>85</sub> максимальне значення магнітоопору було 5,4%, що майже в 34 разів більше, за багат шарову нанодротину Co/Cu. Тому, застосування таких наноструктур як матеріалу, де використовується ефект МО, є сильно обмеженим.

Окрім цього, результати дослідження залежностей гігантського магнітоопору від різних факторів для пошарової структури представлені в роботі [20].

З огляду на подані рисунки можна стверджувати те, що найбільше значення гігантського магнітоопору, а саме 13%, спостерігається при Co (50 нм)/Cu (5 нм). Окрім цього, порівнявши дане дослідження з попереднім [19], можна прослідити, що товщина магнітного шару Co також суттєво впливає на значення ГМО.



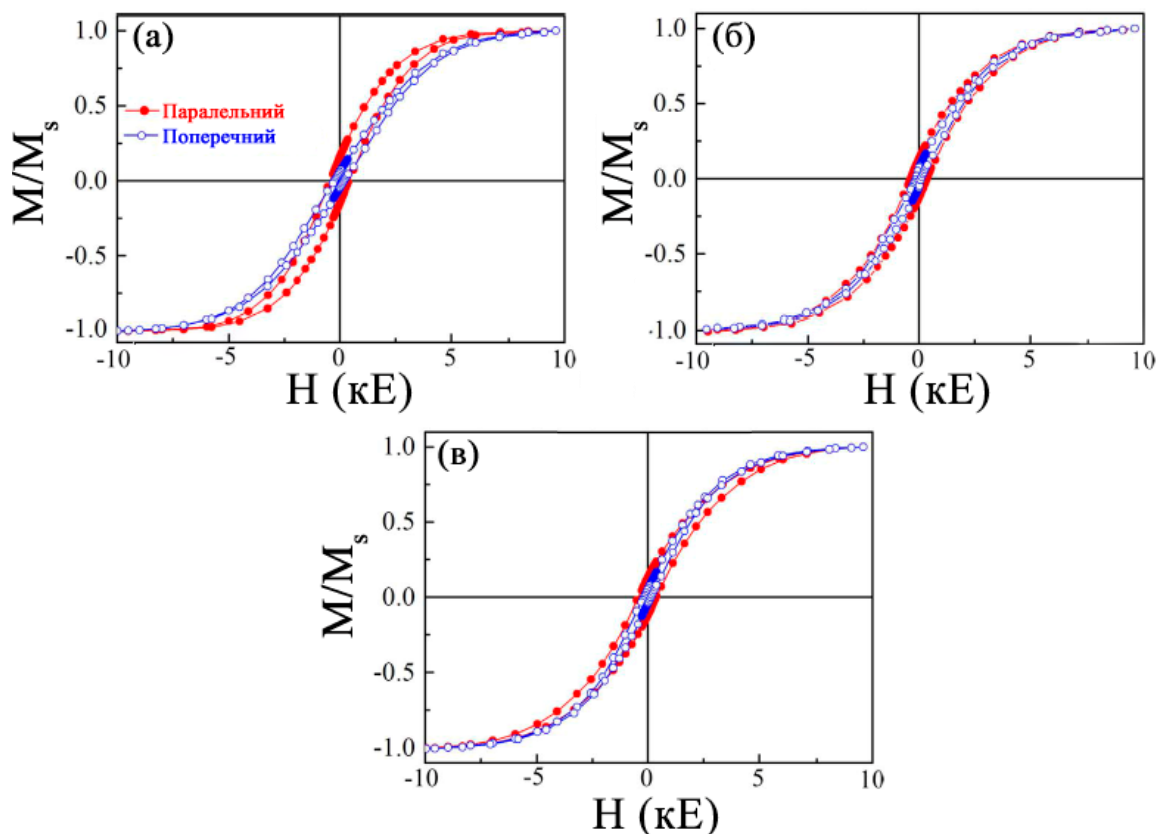


Рис. 1.12. Петлі магнітного гістерезису для багатошарових нанодотів Co/Cu при різному напрямі прикладанні поля (червоний колір – поле прикладене паралельно, синій – поле прикладене перпендикулярно) та в залежності від товщини немагнітного шару Cu. а) – нанодріт [Co(200 нм)/Cu(5 нм)]<sub>x16</sub>, б) – нанодріт [Co(200 нм)/Cu(10 нм)]<sub>x16</sub>, в) – нанодріт [Co(200 нм)/Cu(15 нм)]<sub>x16</sub>. Адаптовано з роботи [19]

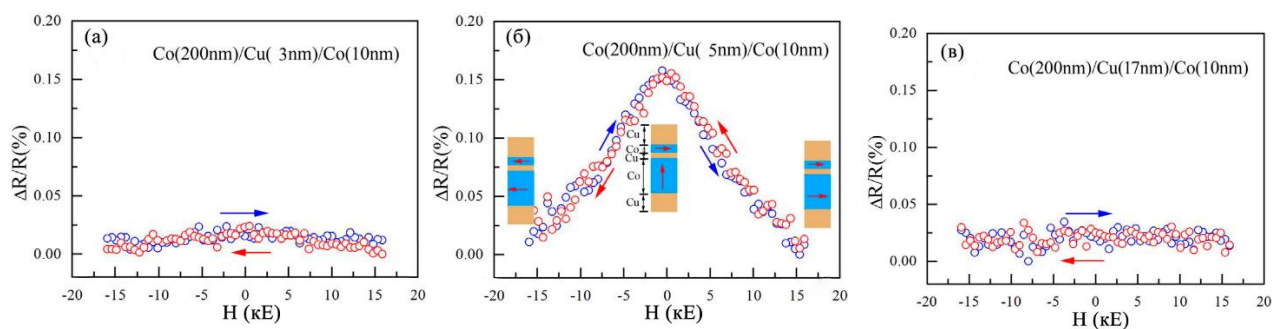


Рис. 1.13. Польові залежності (зняті при  $T = 300^{\circ}\text{K}$ ) для багатошарових нанодотів Co/Cu при – синій колір – поле збільшується, червоний – поле зменшується. Також в залежності від товщин магнітного шару Co та немагнітного шару Cu (Cu/Co(200 нм)/Cu(x)Co(10 нм)/Cu ( $x=3, 5, 17$  нм)). Адаптовано з роботи [19]

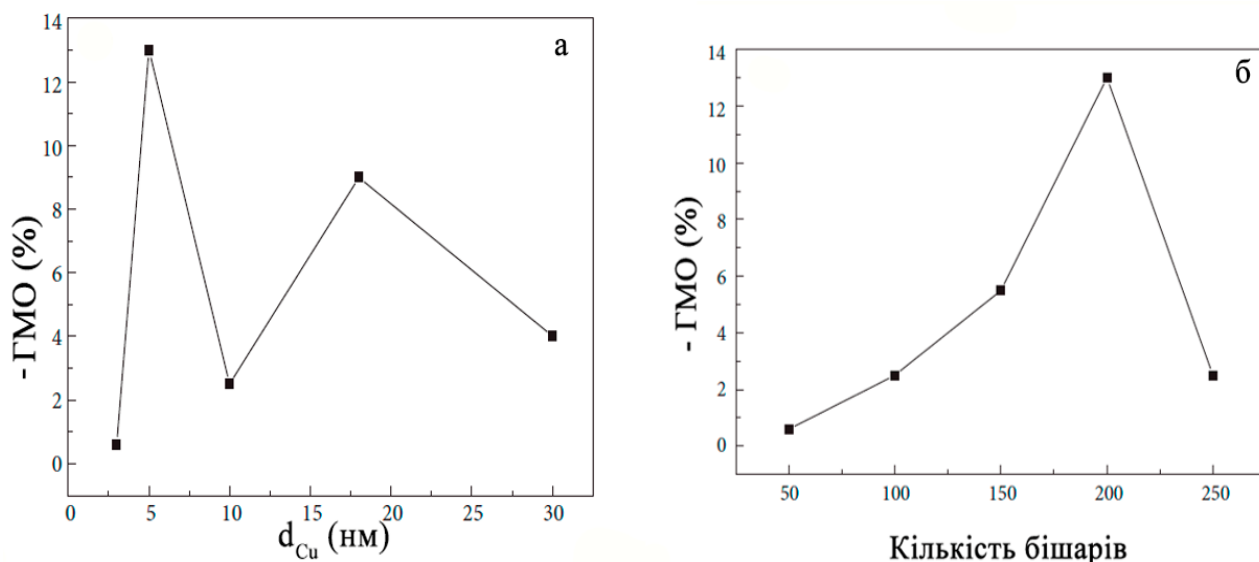


Рис. 1.14. Зведені залежності гігантського магнітоопору (поперечна геометрія, при  $T=300^{\circ}\text{K}$ ) для: (а) багат шарових нанодротин  $\text{Co}$  (50 нм)/ $\text{Cu}$  (x); (б) для різної кількості бішарів  $\text{Co}$  (50 нм)/ $\text{Cu}$  (5 нм). Адаптовано з роботи [20]

Отримавши найбільше значення гігантського магнітоопору для нанодротики  $\text{Co}$  (50 нм)/ $\text{Cu}$  (5 нм), дослідниками були представлені значення ГМО в залежності від кількості бішарів  $\text{Co}/\text{Cu}$  (рис. 1.14). Таким чином, було з'ясовано, що максимальне значення гігантського магнітоопору спостерігається при 200 повторюваних бішарах  $\text{Co}$  (50 нм)/ $\text{Cu}$  (5 нм).

Підсумовуючи наведені дані щодо магнітоопору, можна зробити такий висновок: найбільше значення магнітоопору пошаровий нанодріт  $\text{Co}/\text{Cu}$  набуває при товщині шару  $\text{Co}$  у 50 нм та товщині шару  $\text{Cu}$  у 5 нм при 200 повторюваних бішарів. З цих даних можна обрахувати геометричні параметри нанодротів з даного масиву: діаметр нанодроту – приблизно 50 нм, висота – 11 мкм.

## РОЗДІЛ II. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Синтез нанодротів був проведений електронно-променевою літографією та електрохімічним осадженням за аналогічною схемою (рис. 2.1, але пори для отримання зразків були горизонтальні, а не вертикальні), що детально наведена в роботах [21, 22]. Підкладки із Si очищалися в ультразвуковій ванні протягом 5 хв. в розчині етанолу, далі методом магнетронного осадження наносився тонкий шар платини для підвищення адгезії та поліпшення властивостей провідності підкладки. Потім, був нанесений шар позитивного резисту мікронної товщини відпалений при протягом 30 секунд при температурі 170° С. Методом електронно-променевої літографії формувалася маска з ліній або отворів – для електрохімічного осадження т.р. Cu(Co).

Метод електрохімічного осадження (рис. 2.2) з одного боку є простим для технічного використання, оскільки дозволяє автоматизувати процес, забезпечити повторюваність експерименту, не вимагає складних технологічних прийомів, а значить і дорогої контролюючої апаратури; до видаткових матеріалів відносяться компоненти електроліту. З іншого боку, процес осадження є нерівномірним і важко піддається прогнозуванню. В роботі використано трьохелектродну схему: електрод порівняння – електрод насиченого Ag/AgCl, зустрічний – платинова пластина та робочий електрод – підкладка Si на платиновому стрижні, що кріпилася карбоною пастою. Осадження відбувалося при постійному струмі  $I = 1$  мА. Для отримання робочого розчину електроліту використовувались наступні компоненти:  $\text{CoSO}_4$  – 5 гр.,  $\text{CuSO}_4$  – 0,2 гр.,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  – 7,6 гр.,  $\text{NaCl}$  – 0,2 гр. Даний розчин (рН = 5) був стабільним протягом тривалого часу (4 тижні) та забезпечив високу відтворюваність за хімічним складом зразків.

Згідно роботи [14], значення рівня рН сильно впливає на кристалічну структуру. Так при рН = 3,5 – 6,6, структура Co має ГЦП-ґратку і при цьому вісь  $c$  може орієнтуватися вздовж або перпендикулярно росту нанодроту, але при рівні рН < 3,5 формується кубічний ізотропний гідрид кобальта (рис. 2.3 а, б).

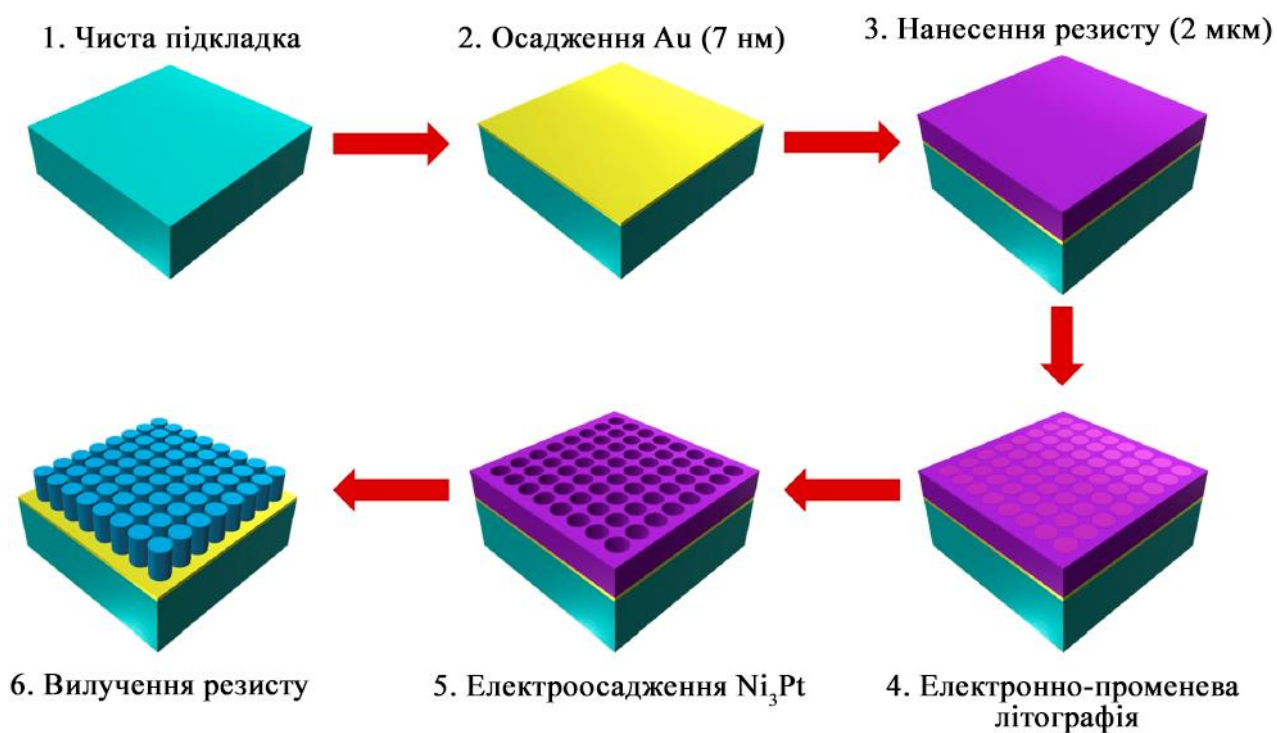


Рис. 2.1. Схематичний процес отримання масиву нанодротів за допомогою використання методів електронно-променевої літографії та електрохімічного осадження. Адаптовано з роботи [21]

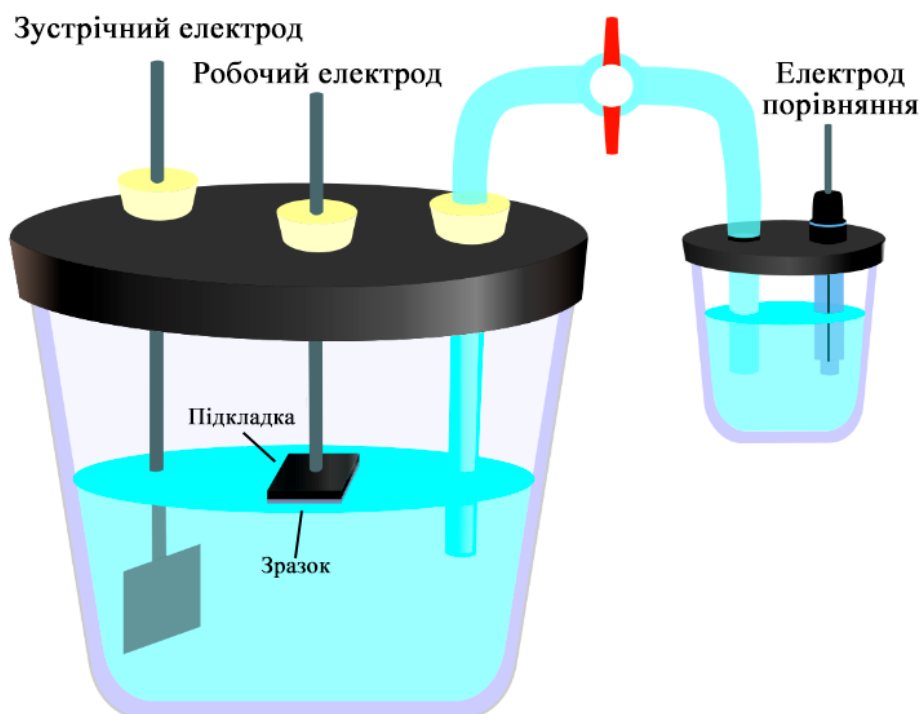


Рис. 2.2. Ілюстрація електрохімічної комірки для електроосадження. Адаптовано з роботи [23]

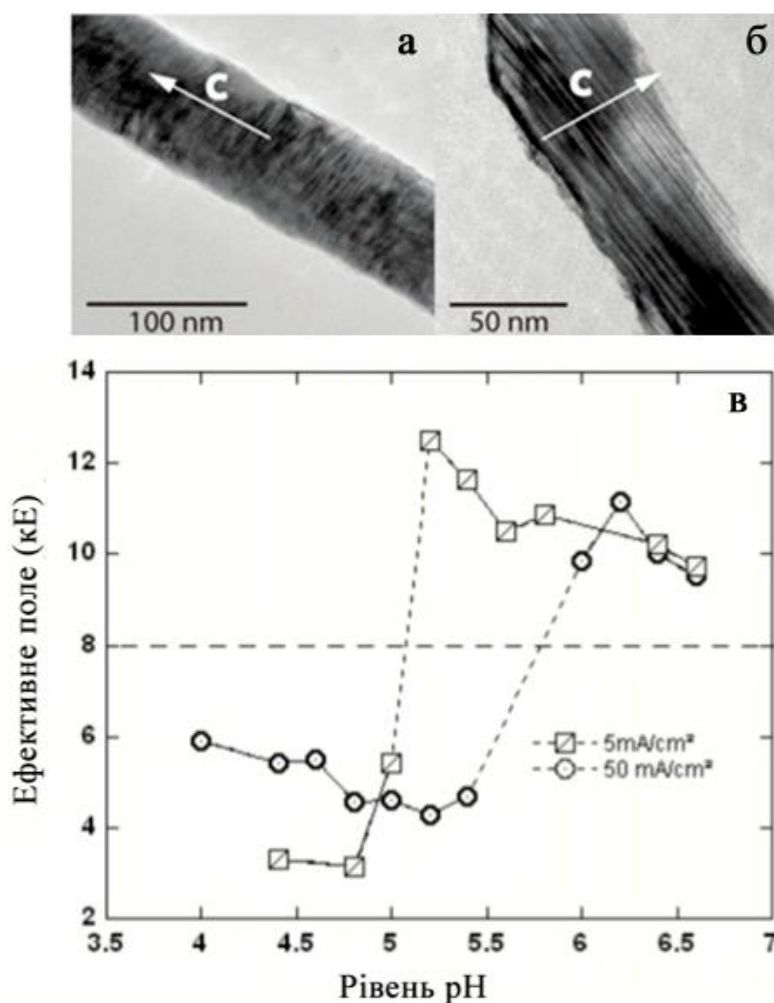


Рис. 2.3. Орієнтація осі с ГЦП-Со в нанодротах т.р.  $\text{Cu}(\text{Co})$  діаметром 70 нм при рН = 5,8 при потенціалах осадження (а)  $U = -0.9$  В та (б)  $U = -1.2$  В. Адаптовано з роботи [24]. Залежність рівня рН від ефективного поля при отриманні нанодротів т.р.  $\text{Cu}(\text{Co})$  при значеннях густини струму  $5 \text{ mA/cm}^2$  і  $50 \text{ mA/cm}^2$ . Адаптовано з роботи [25]

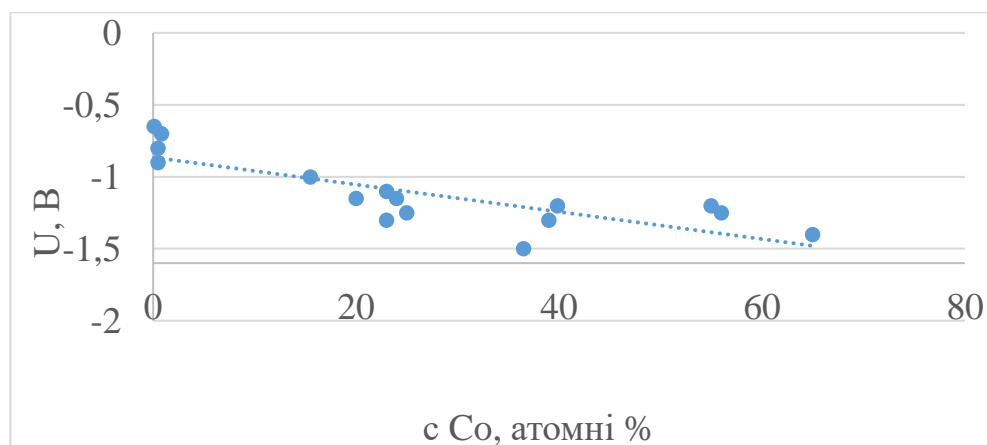


Рис. 2.4. Залежність концентрації Со від прикладеного потенціалу. Пунктирна лінія – усереднене значення отриманих даних

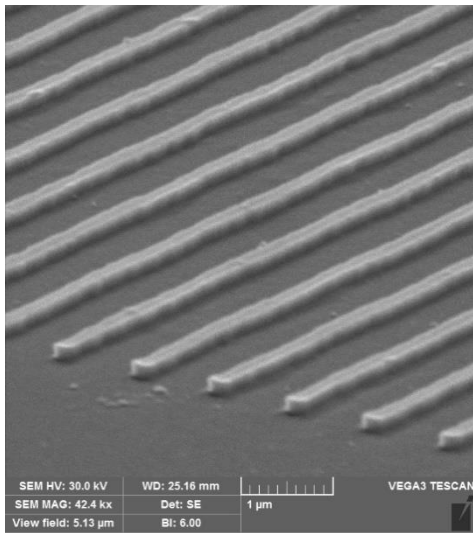


Рис. 2.5. Рисунок отриманого масиву нанодротів т.р. Cu(Co)

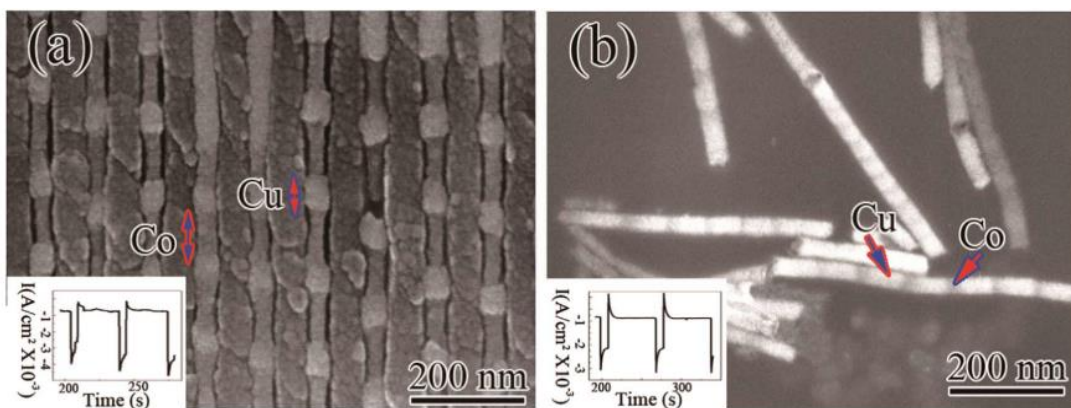


Рис. 2.6. Поперечний перетин зразка із нанодротин Co/Cu в масці AlO<sub>3</sub>, отриманих в імпульсному режимі (а) та вільні нанодроти (б). Адаптовано з роботи [19]

Швидкість осадження матеріалу з розчину контролюється величиною електричного струму, що подається в коло. Даний параметр також вносить свій вклад в значення магнітної анізотропії. Згідно роботи [25], для отримання нанодротів т.р. Cu(Co) через електроліт пропускали струм, густиною 5 мА/см<sup>2</sup> і 50 мА/см<sup>2</sup> (рис. 2.3 в). Магнітна анізотропія швидше проявляється при значеннях рН > 5 та повільнішому осадженню, тому саме такі параметри забезпечують формування гексагональної структури Co.

При електроосадженні наноструктур було встановлено, що кінцева концентрація елементів залежить від прикладеного потенціалу до робочого електроду (рис. 2.4). При  $U_{тр} = -1 - -0,6$  В осаджується переважно Cu, при значеннях вищих за  $U = -1,6$  В концентрація Co стає високою і через макронапруження

руйнується маска з фоторезисту. Також зразок може бути неоднорідним внаслідок утворення бульбашок повітря на поверхні підкладки, в такому випадку застосовуються спеціальні засоби перемішування електроліту або призупиненням процесу осадження та зрушенням утворень з поверхні.

В результаті, було отримано масив нанодротів, що зображені на рисунку 2.6 (для порівняння, на рис. 2.6 наведена пошарова структура Co/Cu). Хімічний склад визначався методом енергодисперсійного аналізу та становив 74,9 % атомів Co та 25,1 % атомів Cu, що відповідає хімічному складу  $\text{Co}_3\text{Cu}$ . Геометричні параметри нанодротів становили: ширина – 200 нм, загальна довжина – близько 1 мкм (рис. 2.6). Для комплексних досліджень готові зразки відпалювалися при температурі 800 К протягом 30-60 хвилин в атмосфері Аргону.

## РОЗДІЛ III. ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИНТЕЗОВАНИХ НАНОДРОТІВ НА ОСНОВІ Co I Cu

### 3.1 Доменна структура нанодротів

Перш ніж перейти до результатів досліджень, потрібно зауважити факт взаємодії між диполями (диполь – або замкнутий цикл електричного струму, або ж пара магнітних полюсів) в щільних масивах нанодротів. Використовуючи типові методи синтезування нанодротів утворюються масиви нанодротів, а не окремі, незалежні структури. Тому вагому роль починає відігравати дипольна взаємодія, яка притаманна всім, без винятку, магнітним матеріалам. У випадку нанодротів, дипольна взаємодія має вигляд, що представлений на рис. 3.1.

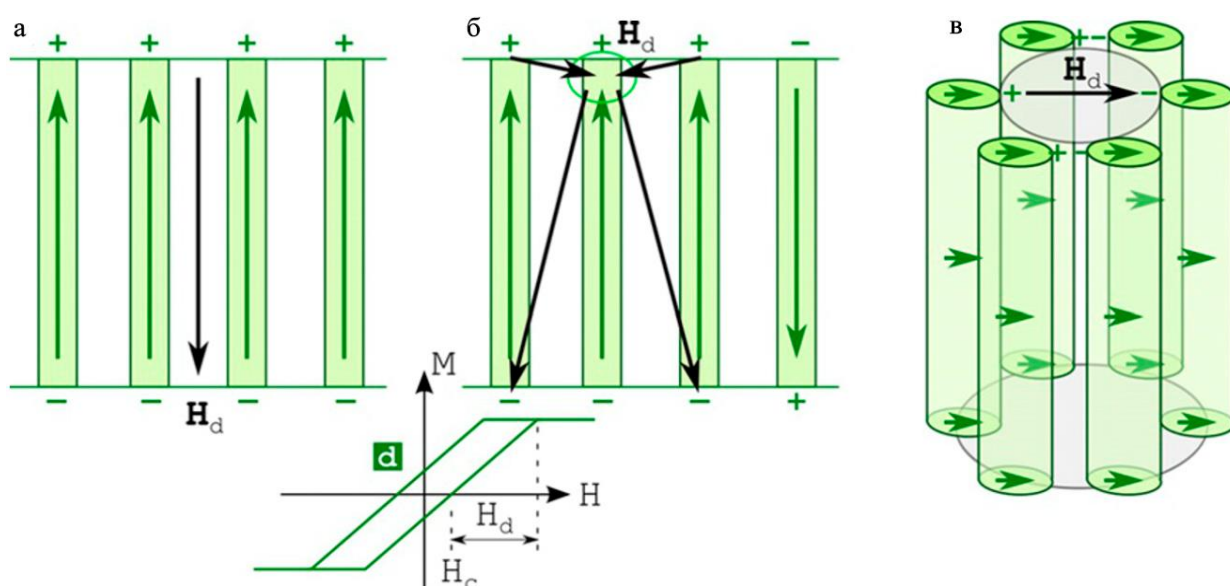


Рис. 3.1. Схематичне пояснення дипольної взаємодії. (а) Масив, рівномірно намагнічений вздовж позитивного напрямку, створюючи дестабілізуюче дипольне поле. (б) Частково зворотний масив. Об'єм зародження – на кінці дроту. Заряди з протилежної сторони можуть бути змодельовані в середньому полі, тоді як заряди з тієї ж сторони не можуть, оскільки вони короткочасні. (с) Дріт, намагнічений по всій вісі, що дає стабілізуюче міждротове дипольне поле. Адаптовано з роботи [13]



Тому, важливо розуміти той факт, що властивості масиву не є властивостями однієї, окремої нанодротини та навпаки. В порівняння з обмінною взаємодією, відстані дипольної взаємодії значно більші, що й пояснює факт складності її врахування [13].

Переходячи до доменної структури, то для свіжосконденсованих зразків ми маємо магнітні області, які розміщуються по всій ширині полоси (рис. 3.2. а). У результаті відпалювання відбувається зменшення геометричних розмірів магнітних доменів вдвічі та зміна їх форми, що якісно продемонстровано на рис. 3.2. б. Варто зазначити той факт, що в роботі [26] було отримано подібні результати щодо нанодротів CoNi, які формували вихрові домени з різної хіральністю. Це можна пояснити зміною кристалічної структури отриманих нанодротів.

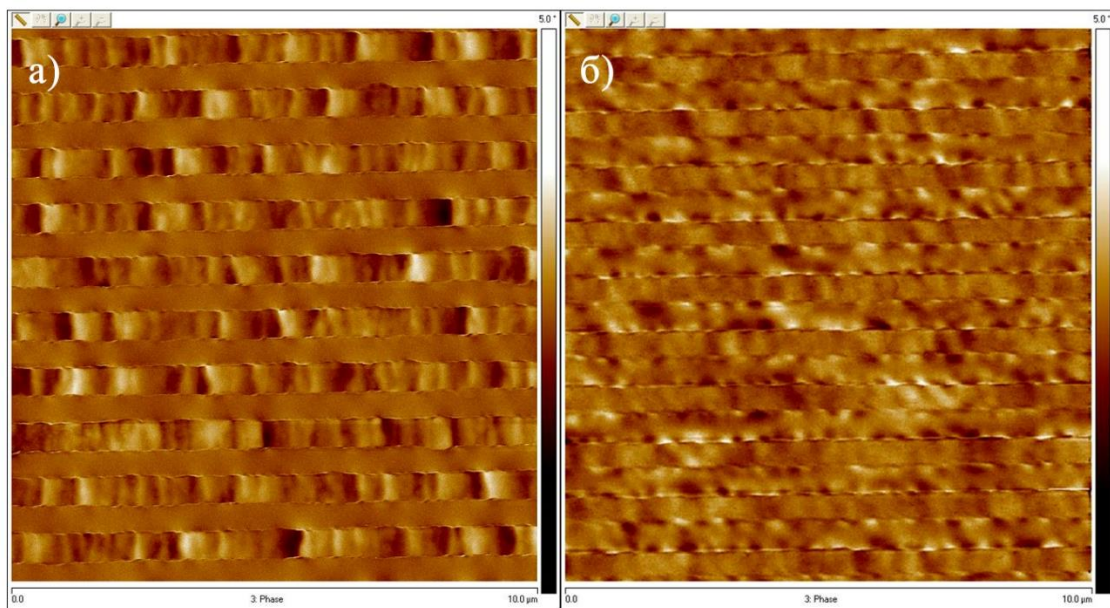


Рис. 3.2. Магнітна структура доменів нанодротів т.р. Cu(Co) свіжосконденсованого (а) та відпаленого (б) зразків. Існують вихрові домени з різною хіральністю, що повністю проникають в нанодріт

Для прикладу, в роботі [26], де було досліджено доменну структуру CoNi, проте також було отримано схожі результати. Як видно з рис. 3.3 та з відповідних вставок нижче, в даних зразках спостерігається чергування темних та світлих

областей для тині та нанодриту. Це може свідчити про те, що в отриманих зразках Як відомо, для магнітних матеріалів характерний прояв магнітної анізотропії та наявність осі легкого намагнічування. Це явище можна дослідити знявши петлі гістерезису в напрямі паралельному та перепендикулярному довжині нанодроти, що будуть представлені в наступному розділі.

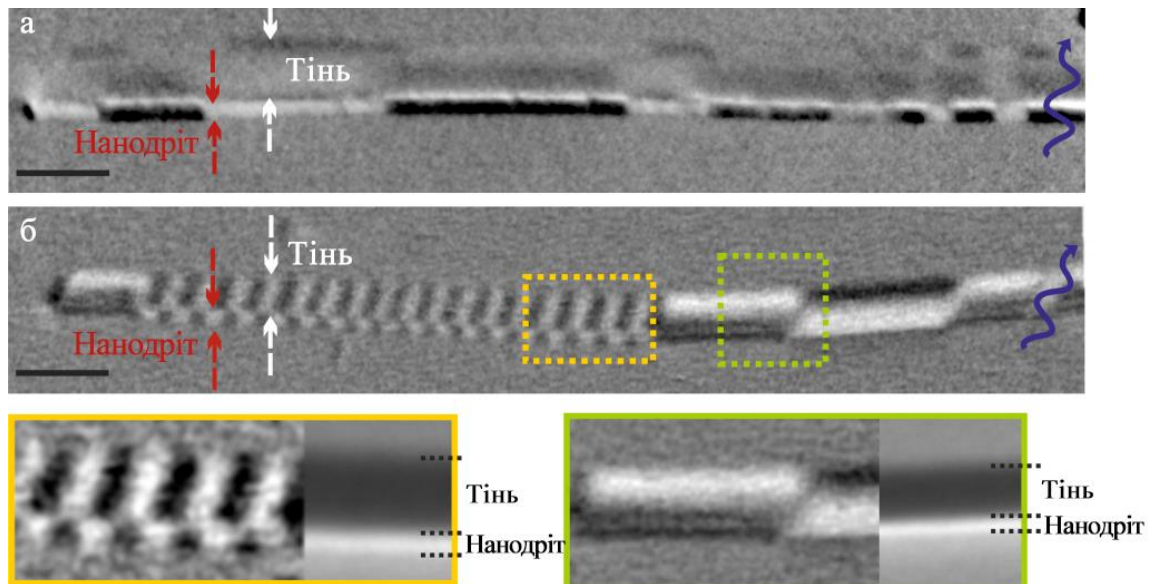


Рис. 3.3. Структура намагнічених доменів, що отримана методом рентгенівського магнітного кругового дихроїзму (XMCD) в поєднанні з фотоемісійною електронною мікроскопією (PEEM). а –  $\text{Co}_{85}\text{Ni}_{15}$ ; б –  $\text{Co}_{65}\text{Ni}_{35}$ . Вставки знизу – збільшені зображення поперечного та вихрового доменів  $\text{Co}_{65}\text{Ni}_{35}$ . Адаптовано з роботи [26]

### 3.2 Експериментальні дослідження магнітних властивостей

Як бачимо з рисунка 3.4 характер перемагнічування доменної структури для свіжоскондесованих зразків т.р.  $\text{Cu}(\text{Co})$  при паралельній та перпендикулярній геометріях вимірювання суттєво відрізняється. В першому випадку (рис. 3.4 а) спостерігаємо двоетапне перемагнічування при полях 100 Е та 5 кЕ. Дана поведінка може бути обумовлена наявністю окремих проміжних шарів  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$  та т.р.  $\text{Cu}(\text{Co})$ .

У випадку перпендикулярної геометрії вимірювання (рис. 3.4 б)

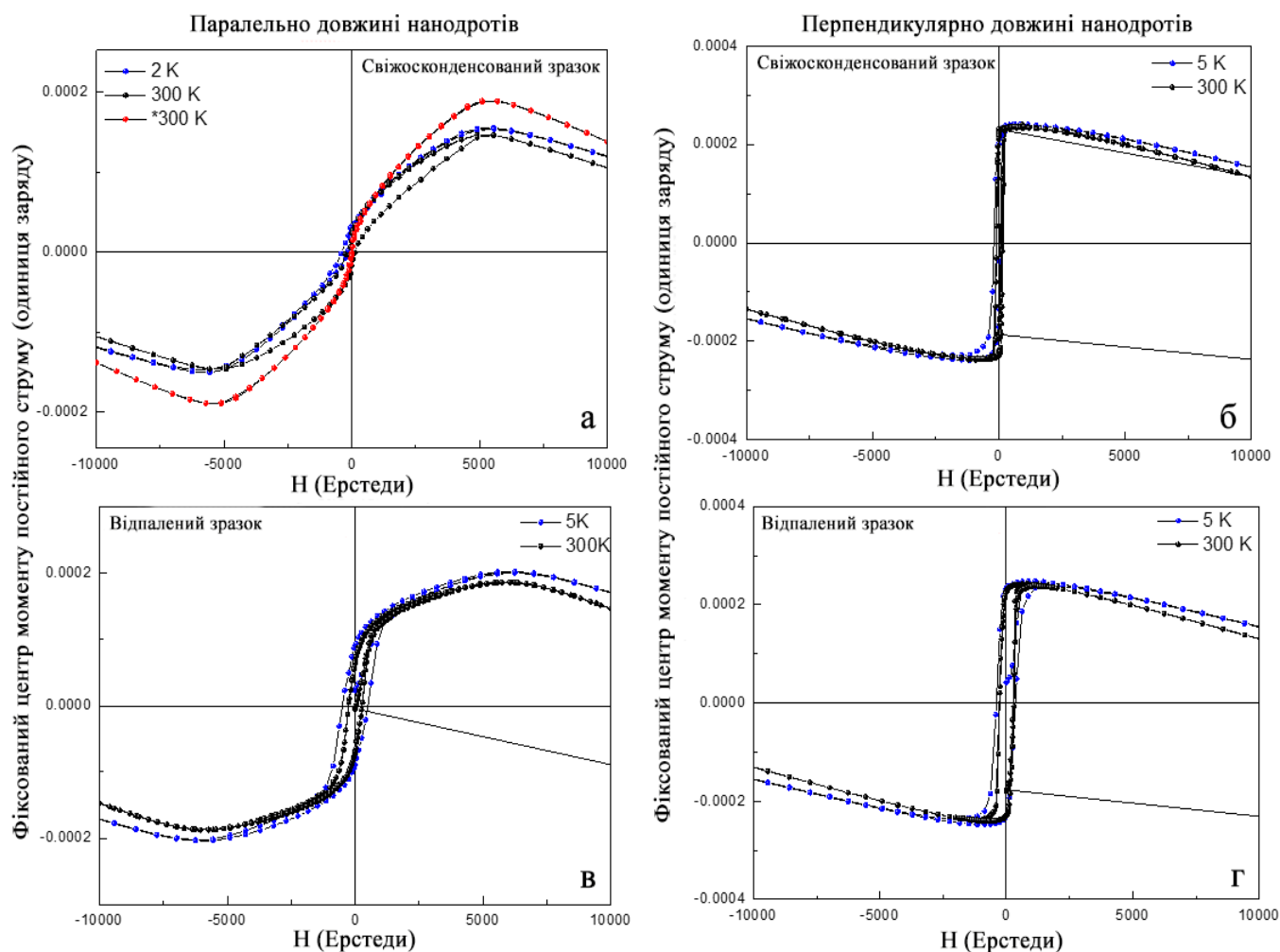


Рис. 3.4. Магнітні петлі гістерезису від зразку нанодротів т.р. Cu(Co) (свіжосконденсованих та відпалених в різних геометріях: паралельно (а, в) та перпендикулярно (б, г) довжині дротини при  $T = 5$  і 300 К

відбувається стрибкоподібне перемагнічування при полях порядку 50 Е , що відповідає осі легкого намагнічування в даному напрямку. Внаслідок відпалювання зразків розміри доменів зменшуються, а величина магнітного поля перемагнічування (рис. 3.4 в, г) збільшується до 800 Е (для першого етапу, для другого – без змін) і 600 Е при паралельній та перпендикулярній геометріях відповідно, проте в цілому вигляд петель гістерезису залишається подібним до невідпалених зразків.

Для порівняння можна навести залежності для масиву нанодротів т.р. Cu(Co, що були отримані в роботі [27], які зображені на рис. 3.5. Рисунок 3.4

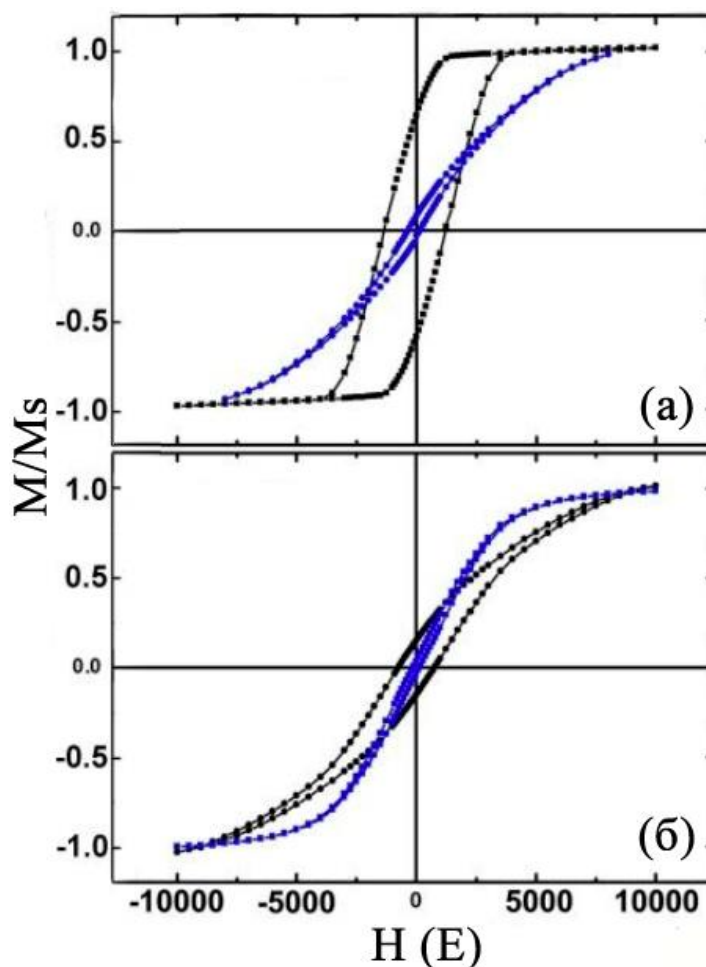


Рис. 3.5. Петлі магнітного гістерезису для отриманих зразків т.р. Cu(Co) при різних геометріях поля (синій колір – перпендикулярне поле; чорний колір – паралельне поле). По діаметру: а – 30 нм; б – 75 нм. Адаптовано з роботи [27]

і 3.5 мають спільні риси, наприклад, доволі широка і протяжна петля магнітного гістерезису для паралельної геометрії вимірювання, проте характер петель відрізняється наявністю двох етапів перемагнічування для зразків на рис. 3.4. Окрім цього, розташування точки залишкової намагніченості значно різняться для отриманих зразків та для нанодротів з роботи [27] для перпендикулярного напрямку прикладання поля.

В залежності від величини шарів та їх кількості повторюваних прошарків магніторезистивні властивості наноструктур різняться. Автори роботи [28] отримали магнітні залежності від системи Co(3)/Cu(3)/NiFe(3,7)/П (П – підкладка) у формі прямокутних ліній (рис. 3.6).

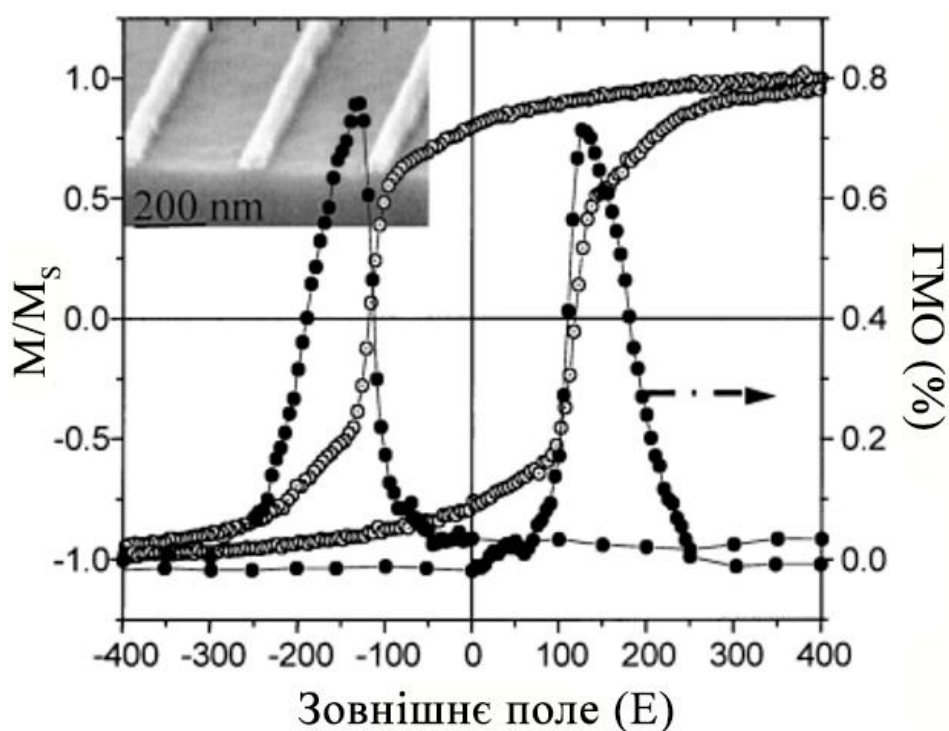


Рис. 3.6. Магніторезистивні залежності для системи Co(3 нм)/Cu(3 нм)/NiFe(3,7 нм)/П. Адаптовано з роботи [28]

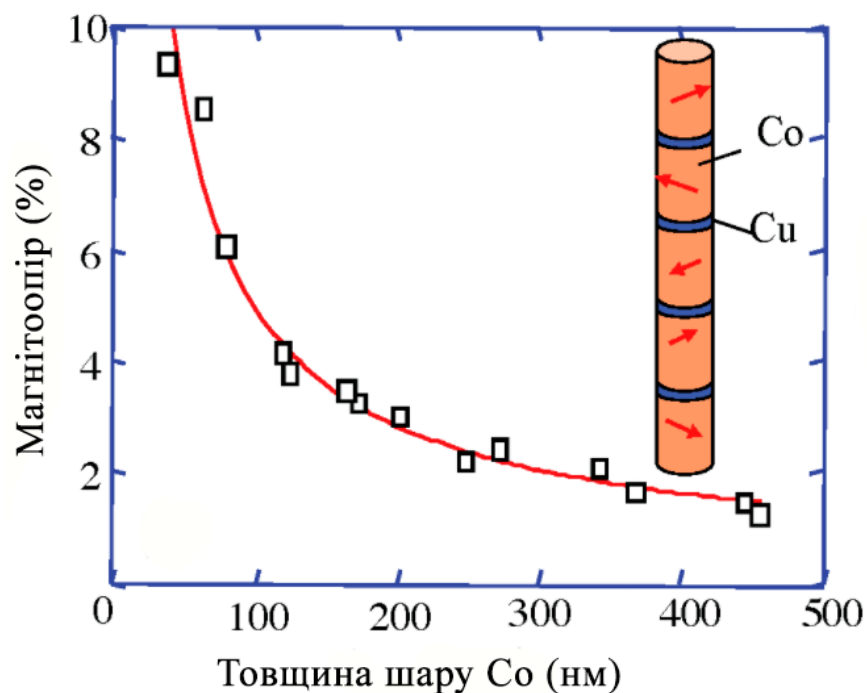


Рис. 3.7. Розмірна залежність магнітоопору від товщини шару Co Cu(8)/Co(x)/П, отримана при  $T = 77$  К (б); дужках товщина вказана в нм. Адаптовано з роботи [25]

Проте, числове значення ГМО для даного масиву нанодротів 0,8%.

В залежності від величини шарів та їх кількості повторюваних прошарків магніторезистивні властивості наноструктур різняться. Автори роботи [28] отримали магнітні залежності від системи Co(3)/Cu(3)/NiFe(3,7)/П (П – підкладка) у формі прямокутних ліній (рис. 3.6). Проте, числове значення ГМО для даного масиву нанодротів 0,8%.

В роботі [25] представлено розмірну залежність магнітоопору від проміжного шару Co виміряну в перпендикулярній геометрії (електричний струм пропускається перпендикулярно площині зразка (CPP)) (рис. 3.7). Подана залежність має гіперболічну поведінку – при малих товщинах феромагнітного шару Co ( $d < 100$  нм) значення МО сильно залежить від неї, а починаючи, приблизно, з  $d > 250$  нм магнітоопір майже не змінюється.

### 3.3 Мікромагнітне моделювання

Мікромагнітне моделювання – важливий інструмент для покращення розуміння процесів в наномагнітних системах та для дослідження складно прогнозованих параметрів. Отримання матеріалів з наперед заданими властивостями є пріоритетною справою науковців. Тому для прогнозування магнітних властивостей використовують підходи на основі моделювання. Хоча даний підхід до вивчення магнітних процесів в нано- та мікроструктурах є доволі новим, але основний фокус вже відійшов від спроб досягти більш швидкого моделювання, до розширення саме мікромагнітних розрахунків [29].

За останні роки галузь мікромагнітного моделювання еволюціонувала до мультифізичного підходу (одночасного вирішення декількох моделей) з використанням рівнянням Ландау – Ліфшиця – Гілберта в основі, що описує прецесійний рух намагніченості у твердому тілі:

$$\frac{dM}{dt} = -\gamma M \times H_{\text{eff}} - \gamma M \times (M \times H_{\text{eff}}),$$

де  $\gamma$  – гіромагнітне співвідношення (між магнітним дипольним моментом і моментом імпульсу частинки) для електрону.

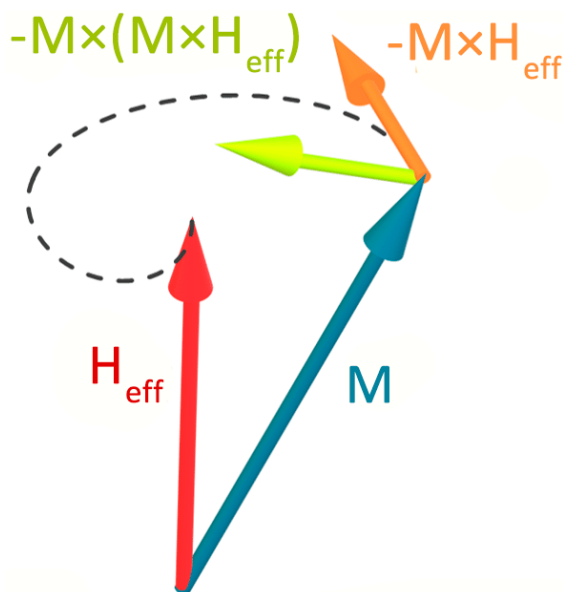


Рис. 3.8. Ілюстрація до рівнянням Ландау – Ліфшиця – Гілберта. Адаптовано з роботи [30]

Мікромагнітні моделювання, вперше з'явилися в 1998 році, коли вийшов вільно доступний пакет Object Oriented MicroMagnetic Framework<sup>27</sup> (OOMMF). Він різко знизив поріг для виконання мікромагнітних моделювань, і все ще залишається одним із найбільш широко використовуваних та надійних пакетів, забезпечуючи раціональні рішення для вирішення проблем моделювання. На даний час існують близько 20 мікромагнітних кодів загального призначення для моделювання.

Щодо застосування даного методу в дослідженні нанодротів, то можна навести в приклад роботу [31]. Мікромагнітне моделювання відіграє важливу роль у виявленні розподілу намагніченості в магнітних нанодротах, а також дає можливість розглянути різноманітність магнітних стінок і магнітних доменів. Результатах роботи представлено, що у нанодротах з великим намагніченням насичення серцевина може утворювати гелікоїдну (“штопорну”) структуру.

## ВИСНОВКИ

В ході виконання кваліфікаційної роботи бакалавра встановлено, що нанодроти – такі наноструктури, які мають широкий потенціал у застосуванні в техніці, оскільки вони володіють особливими фізичними властивостями, та отримано наступні висновки:

1. Формування нанодротів відбувається за схемою: маска з необхідною формою, осадження матеріалу (переважно електрохімічним методом), усунення формуючої маски, і дослідження/використання зразків.

2. Згідно аналізу літературних даних, величина магнітоопору в системі нанодротів на основі Cu і Co знаходиться в межах 0,05–5 % (при  $T = 300$  К) і до 10 % (при  $T = 77$  К), в мультишарах  $[\text{Co} (50 \text{ нм})/\text{Cu} (5 \text{ нм})]_{\times 200}$  досягає 13%.

3. У роботі експериментально отримано нанодроти т.р. Cu(Co), використовуючи метод електронно-променевої літографії з наступним електрохімічним осадженням, шириною 200 нм і загальною довжиною 1 мкм. Отримана калібрувальна залежність величини потенціалу робочого електрода від концентрації Co в зразку в ат. %. При  $U = -1 - -0,6$  В осаджується переважно Cu, при  $U = -1,2 - -1,6$  В – Co і Cu.

4. Проведено дослідження магнітних властивостей при паралельній та перпендикулярній геометріях вимірювання. У першому випадку петлі гістерезису мають двоступеневе перемагнічування при полях 100 Е та 5 кЕ, у другому – різке переключення при 50 Е.

5. Внаслідок відпалювання зразків протягом години при 800 К, розміри доменів зменшуються, і поле перемагнічування становить 800 Е і 600 Е для обох геометрій вимірювання відповідно.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Yamada A., Houga T., Ueda Y. Magnetism and magnetoresistance of Co/Cu multilayer films produced by pulse control electrodeposition method // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2002. – V. 239, №1-3. – P. 272 – 275.
2. <https://encyclopedia.pub/208>; Metallic nanowires; дата доступу 19.05.2021
3. <https://www.britannica.com/technology/nanowire>; Nanowire technology дата доступу 28.04.2021
4. Huang Z., Geyer N., Werner P., de Boor J., Gösele U. Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review // *Advanced Materials* – 2011. – V. 23. – P. 285 – 308.
5. Hill D. J., Cahoon J. F. Nanowire Synthesis: From Top-Down to Bottom-Up // *Material Matters* – 2017. – V. 12, №1. – P. 10 – 17.
6. Wagner R. S., Ellis W. C. Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth // *Applied Physics Letters* – 1964. – V. 4, №5. – P. 89 – 90.
7. Stepiński W. J., Salerno M. Manufacturing Nanostructures (Fabrication of nanowires and nanotubes by anodic alumina template-assisted electrodeposition). – Altrincham: One Central Press, 2015. – 449 p.
8. Козін І. Д., Ткач О. П. Електронна система формування маски для отримання нанодротів / *Фізика, електроніка, електротехніка*. – Суми : Сумський державний університет, 2021. – P. 77.
9. Ruiz-Clavijo A., Caballero-Calero O., Martín-González M. Revisiting anodic alumina templates: from fabrication to applications // *Nanoscale* – 2021. – V. 13. – P. 2227 – 2265.
10. Vivas L. G. On the Magnetic and Structural Properties of Co and Co-based Nanowire Arrays: diploma work in the Master programme – Madrid, 2012. – P. 8 – 9.
11. Pirota K. R., Béron F., Zanchet D., Rocha T. C. R., Navas D. Magnetic and Structural Properties of Fcc/Нср Bi-crystalline Multilayer Co Nanowire Arrays Prepared by Controlled Electroplating // *Journal of Applied Physics* – 2011. – V. 109. – P. 1 – 6.

12. Peng Y. T., Chen Q. F. Fabrication and characterization of crystalline copper nanowires by electrochemical deposition inside anodic alumina template // *Materials Science* – 2013. – V. 58. – P. 3409 – 3414.
13. Staño M., Fruchart O. *Magnetic Nanowires and Nanotubes (Chapter 3)* – Amsterdam : North Holland Publishing Company, 2018. – P. 180.
14. Almasi Kashi M., Ramazani A., Adelnia Najafabadi F., Heydari Z. Controlled Cu content of electrodeposited CoCu nanowires through pulse features and investigations of microstructures and magnetic properties // *Applied Surface Science* – 2011. – V. 257. – P. 9347 – 9350.
15. Liu X., Zhao J., Li Y., Xu S., Zhu Z., Chen J., Wu G. The pH Rule for Fabricating Composite CoCu Nanowire Arrays // *Chemistry Letters* – 2007. – V. 36, №1. – P. 166 – 167.
16. Ghosh S., Mookerjee A. Magnetic properties of disordered CoCu alloys: a first-principles approach // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2000. – V. 214, №3. – P. 291 – 300.
17. Hiep V. V., Chau N., Hong D. M., Luong N. H. High coercivity and giant magnetoresistance of CoAg, CoCu granular films // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2007. – V. 310. – P. 2524 – 2526.
18. Zhang J., Ma H., Zhang S., Zhang H., Deng X., Lan Q., Xue D., Bai F., Mellors N. J., Peng Y. Nanoscale characterisation and magnetic properties of Co<sub>81</sub>Cu<sub>19</sub>/Cu multilayer nanowires // *Journal of Materials Chemistry C* – 2015. – V. 3. – P. 85 – 93.
19. Xi H., Gao Y., Zhong L., Han G., Lu J., Li Y. Inter- and intra-nanowire magnetic interaction in Co/Cu multilayer nanowires deposited by electrochemical deposition // *Physica B* – 2017. – V. 518. – P. 77 – 80.
20. Han J., Qin X., Quan Z., Wang L., Xu X. Perpendicular Giant Magnetoresistance and Magnetic Properties of Co/Cu Nanowire Arrays Affected by Period Number and Copper Layer Thickness // *Advances in Condensed Matter Physics* – 2016. – V. 2016. – P. 1 – 9.

21. Vorobiov S., Tomasova D., Girman V., You H., Čížmar E., Orendáč M., Komanický V. Optimization of the magnetocaloric effect in arrays of Ni<sub>3</sub>Pt nanomagnets // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2019. – V. 474, №15 – P. 63 – 69.

22. Vorobiov S., Stropkai B., Kožejová M., Tkach O., Latyshev V., Čížmar E., Orendáč M., Komanický V. Magnetothermal Properties of Mesoscopic System Based on Ni<sub>3</sub>Pt Nanoparticle // *Acta Physica Polonica A* – 2020. – V. 137, №5. – P. 922 – 925.

23. Latyshev V. Enhancement Activity of Electrocatalysts for Direct Methanol Fuel Cells: Writing Project for Dissertation Examination – Košice, 2019. – P. 19.

24. Darques, M., Bogaert, A.-S., Elhoussine, F., Michotte, S., Medina, J. de la Torre., Encinas, A., Piraux, L. Controlled growth of CoCu nanowires and application to multilayered CoCu/Cu nanowires with selected anisotropy // *Journal of Physics D: Applied Physics*,– 2006. – V. 39. – P. 5025-5032.

25. Piraux L. Magnetic Nanowires / *Applied Science* – 2020. – V. 10, №5. – P. 1832.26. Bran C., Fernandez-Roldan J. A., Palmero E. M., Berganza E., Guzman J., del Real R. P., Asenjo A., Fraile Rodríguez A., Foerster M., Aballe L., Chubykalo-Fesenko O., Vazquez M. Direct observation of transverse and vortex metastable magnetic domains in cylindrical nanowires // *Physical Review B* – 2017. – V. 96, №12. – P. 125415-1 – 125415-5.

27. Esmaeli A., Almasi Kashi M., Ramazani A., Montazer A. H. Tailoring magnetic properties in arrays of pulse-electrodeposited Co nanowires: The role of Cu additive // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2016. – V. 397. – P. 64 – 72.

28. Ross C. A., Haratani S., Castaño F. J., Hao Y., Hwang M., Shima M., Cheng J.-Y. Magnetic behavior of lithographically patterned particle arrays (invited) // *Journal of Applied Physics* – 2002. – V. 91. – P. 6848.

29. Leliaert J., Mulkers J. Tomorrow's micromagnetic simulations // *Journal of Applied Physics* – 2019. – V. 125, №18. – P. 180901-1 – 180910-9.

30. Fernández Roldán J. Á. Micromagnetism of cylindrical nanowires with compositional and geometric modulations: Doctoral thesis submitted to the Universidad Autónoma de Madrid in partial fulfilment of the requirements for the degree of Ph.D.– Madrid, 2019. – P. 10.

31. Fernández Roldán J. Á., Ivanov Y., Chubykalo-Fesenko O. Micromagnetic modeling of magnetic domain walls and domains in cylindrical nanowires // Magnetic Nano- and Microwires – 2020. – V. 2. – P. 403 – 426.