

УДК 548:537.611.44

ФЕРРОМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС И МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ КОМПОЗИЦИОННО МОДУЛИРОВАННЫХ НИТЕЙ НА ОСНОВЕ 3-D МЕТАЛЛОВ

© 2024 г. Е. А. Денисова^{1, 2, *}, Л. А. Чеканова¹, С. В. Комогорцев^{1, 3}, Р. С. Исхаков¹,
И. Г. Важенина^{1, 2}, И. В. Немцев^{1, 2, 4}, О. А. Ли^{2, 4}

¹Институт физики имени Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения “Федеральный исследовательский центр Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, Красноярск, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Сибирский федеральный университет”, Красноярск, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева”, Красноярск, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное научное учреждение “Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, Красноярск, Россия

*E-mail: len-den@iph.krasn.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Обсуждаются результаты исследования характеристик спектров ферромагнитного резонанса массивов нитей Co-Ni, Co-Fe-Ni с различным композиционным профилем, осажденных в поликарбонатные трековые мембраны. Исследовано влияние межфазных границ и градиентов концентрации на эффективное поле исследуемых нитей. Наблюдается аномальная угловая зависимость резонансных полей ФМР для ансамблей таких нитей при плотности пор в мембране ~18%.

DOI: 10.31857/S0367676524040131, EDN: QHMYLL

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные композитные нанонити, осажденные в поры различных матриц, являются хорошими кандидатами для создания новых высокочувствительных сенсоров, элементов магнитной памяти, микромагнитов, микроволновых устройств, таких, например, как настраиваемые СВЧ-фильтры, устройств спинтроники [1–5]. Магнитное поведение наноматериалов определяется их размерностью, особенностями кристаллической структуры и компоновки составных элементов. С этой точки зрения, для достижения уникального сочетания свойств наиболее перспективным является создание нанонитей с различными типами геометрических и композиционных модуляций. Процессы осаждения металлов из растворов открывают перспективу низкотемпературного синтеза разнообразных композиционно-модулированных систем. Создание магнитного потенциала специальной, наперед заданной формы, в нитях посредством

синтеза материалов с градиентом концентрации, создает возможность управления интегральными технически важными характеристиками [6–9].

Следует отметить, что магнитные свойства массивов нанопроволок могут отличаться от свойств отдельных нитей. В эффективную анизотропию массива нанонитей будут вносить вклад как анизотропия формы и магнитокристаллическая анизотропия отдельных нанопроволок, так и анизотропия ансамбля нанонитей, обусловленная диполь-дипольным взаимодействием в массиве, что в итоге определит магнитные свойства композитных материалов магнитные нанонити – матрица [8,10].

В данной работе приведены результаты исследования спектров ФМР массивов нитей на основе 3-d металлов различной архитектуры (с линейным градиентом концентрации Ni, ядро-оболочка или мультисегментных), осажденных в матрице поликарбонатных трековых мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Массивы нитей Co-Ni получены в поры поликарбонатных трековых мембран (ПКТМ) с диаметром пор 0.4 мкм методом химического осаждения, основанном на реакции восстановления солей металлов из водных растворов. В состав растворов для осаждения нитей в поры мембран входили соли металлов (сульфат никеля NiSO_4 или кобальта CoSO_4), соль Мора $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$; комплексообразующая добавка – цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, стабилизатор pH (буферный раствор) – сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. В качестве восстановителя использовался гипофосфит натрия NaPO_2H_2 . Осаждение проводилось при температуре 80°C , величина pH поддерживалась добавлением раствора NaOH.

Были синтезированы Co-Ni нити с различным композиционным градиентом вдоль оси нити внутри поры ПКТМ (с линейным изменением концентрации Ni от 30 до 70 ат.% – “smooth” – серия А или ступенчатым – “step-like”). Нити с градиентом состава “step-like” получены в нескольких модификациях: серия В – Co/Ni нити и серия С – Co/Fe/Ni нити, состоящие из чередующихся слоёв различного состава (MS); серия D – нить с коаксиальной фазовой сегментацией Co@Ni (CS) представляет собой цилиндрический кобальтовый сердечник в никелевой оболочке. Толщина стенок никелевых трубок составляла ~ 100 нм, кобальтовый сердечник имеет диаметр ~ 200 нм. Также были синтезированы нити из сплава Co-Ni с однородным распределением элементов вдоль оси нити – серия Е. Детально технология осаждения нитей с градиентом химического состава в поры ПКТМ описана в нашей работе [11]. Градиент содержания Co и Ni вдоль оси нитей контролировался методом EDX анализа. Синтезированные образцы исследовались методами электронной микроскопии (сканирующие микроскопы S5500 и TM3000 Hitachi с приставкой для энерго-дисперсионного анализа) и рентгеновской дифракции (ДРОН 3). Измерения полевых зависимостей намагниченности проводились на вибрационном магнитометре. Спектры ферромагнитного резонанса (ФМР) регистрировались на частоте 9.4 ГГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования, выполненные с помощью сканирующего электронного микроскопа на образцах нитей различного состава, показали, что исследуемые нити в порах ПКТМ действительно представляют композиционный материал с химическим составом стержня и оболочки для CS нитей, отдельных сегментов для MS нитей, соответствующим технологически заданному регламенту. На рис. 1 представлены РЭМ изображения Co-Ni нитей и поверхности ПКТМ с различной плотностью пор, а также распределение элементов вдоль продольной оси нитей с линейным (рис. 1д)

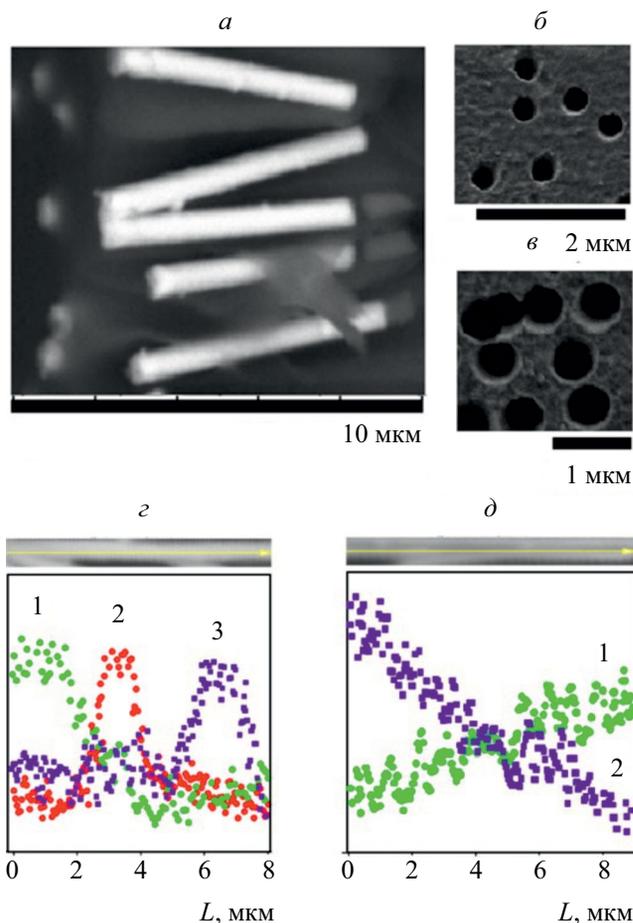


Рис. 1. РЭМ изображения нитей Co-Ni (а); вид сверху на ПКТМ с пористостью 7% (б) и 18% (в); данные EDX анализа, демонстрирующие “step-like” градиент содержания 1 – Co, 2 – Fe и 3 – Ni (д) и “smooth” градиент 1 – Co и 2 – Ni (е) вдоль оси стержня.

и ступенчатым (рис. 1е) градиентами концентрации. Следует отметить, что особенностью метода химического осаждения является тот факт, что одновременно с восстановлением ионов металлов происходит восстановление фосфора. Т.е. в нитях, полученных с использованием гипофосфита натрия в качестве восстановителя, всегда присутствует некоторое количество фосфора, зависящее от количества восстановителя в растворе для осаждения и pH раствора. В свою очередь содержание фосфора в осаждаемом сплаве определяет размер зерна и тип кристаллической решетки [12]. В нашей работе содержание фосфора в сплавах Co(P), Ni(P) и Fe(P) не превышало 5 ат.%, по данным рентгеновской дифракции сплавы Ni и Co в нитях всех типов были кристаллическими с ГЦК структурой.

Установлено, что спектры ФМР для однородных нитей (при отсутствии любого градиента концентрации), осажденных в поры мембраны с номинальным

Таблица 1. Характеристики спектров ФМР градиентных нитей.

Сегмент Серия образцов	Co BMS	Ni BMS	Co CMS	Fe CMS	Ni CMS	Co DCS	Ni DCS	CoNi AGr	CoNi E
H_r , кЭ	1.15	2.3	1.14	0.51	1.68	0.95	2.1	2.4	1.2
ΔH , кЭ	0.9	1.3	0.5	0.3	0.8	0.8	1.15	0.9	0.4
$H_{\text{eff}}^{\text{call}}$, кЭ	4.4	1.5	4.4	5.45	1.5	5.1	1.76	2.48	2.48
$H_{\text{eff}}^{\text{exp}}$, кЭ	2.3	1.16	2.32	2.95	2.29	2.51	1.36	1.06	2.26

диаметром $d \sim 400$ нм, состоят из одной линии поглощения с резонансными полями H_r 1.3 кЭ для кобальтовой нити (1.1 кЭ для $d \sim 200$ нм), 1.64 кЭ для никелевой трубки, 1 кЭ в случае никелевых нитей и 1.2 кЭ для нитей из сплава CoNi. Спектры ФМР исследуемых Co/Ni, Co/Fe/Ni и Co@Ni нитей с различными композиционными профилями состоят из нескольких пиков. Разложение спектров на отдельные резонансные пики, соответствующие различным элементам композиционных нитей, показало, что положение этих пиков не совпадает с положением пиков для реперных образцов в отличие от данных работы [3]. Характеристики спектров ФМР (значения резонансного поля и ширины линии резонансного поглощения ΔH) для нитей с различным композиционным градиентом представлены в табл. 1. Создание градиента концентрации типа “step-like” обеих модификаций вызывает значительное увеличение значений H_r и ΔH ФМР для сегментов Ni, для сегментов Co и Fe изменение величины H_r не превышает 12%. В случае композиционной модуляции “smooth” значение H_r для градиентных CoNi нитей увеличилось в два раза по сравнению с H_r для нитей из однородного сплава CoNi.

Магнитная анизотропия массива нанопроволок определяется двумя основными вкладами. Во-первых, магнитная анизотропия формы отдельной проволоки, H_{sh} – соответствующий вклад в общее поле анизотропии. Второй вклад обусловлен магнито-дипольной связью между проволоками и приводит к формированию магнитной анизотропии типа легкая плоскость (совпадающей с плоскостью мембраны) и характеризующейся полем H_{dip} . Вклад в магнитную анизотропию, вносимый кристаллической текстурой, в случае ГЦК решетки Co и Ni сегментов можно считать незначительным по сравнению с анизотропией формы. Вклад диполь-дипольного взаимодействия между проволоками может быть оценен как $H_{\text{dip}} = 6Pf\pi M_s$, где P – пористость материала, f – заполняющий фактор (оценивается по электронно-микроскопическим исследованиям), M_s – намагниченность насыщения [3], а вклад анизотропии формы как $H_{\text{sh}} = 2\pi M_s$. В итоге $H_{\text{eff}} = 2\pi(3P-1)M_s$.

При приложении поля вдоль оси проволок уравнение Киттеля [13] будет иметь следующий вид:

$$\frac{\omega}{\gamma} = H_r + 2\pi M_s(1 - 3Pf), \quad (1)$$

где $\gamma = g\mu_B/h$ – гиромагнитное соотношение, $g = 2$, P – пористость материала. В этом случае при пористости мембраны порядка 35% второе слагаемое этого уравнения будет обращаться в 0, резонансное поле для такого композиционного материала как “массив металлических нанонитей в порах ПКТМ” будет изотропным. Таким образом, величина H_r не будет зависеть ни от намагниченности нитей (состава сплава), ни от ориентации образца относительно внешнего поля.

На рис. 2 представлены спектры ФМР коаксиальных нитей, измеренные при различной ориентации продольной оси нити относительно внешнего поля для мембран с различной плотностью пор. Разложение составного спектра на отдельные резонансные пики показало, что кроме соответствующих сердечнику из Co и Ni оболочке пиков, в спектре наблюдается дополнительный пик, соответствующий, по-видимому ансамблю композиционных нитей. Видно, что при увеличении плотности пор до 18%, величина и полевые координаты этого дополнительного пика в спектре ФМР практически не зависят от направления внешнего поля. Таким образом, данный образец, представляющий собой пластину из анизотропного композитного материала, демонстрирует значительный изотропный вклад в резонансное поглощение СВЧ. Мы связываем такое поведение с тем, что при плотности распределения нитей $\sim 18\%$ вклад диполь-дипольного взаимодействия сопоставим с вкладом анизотропии формы. На рис. 3 представлены угловые зависимости резонансных полей $H_r(\varphi)$ ($\varphi = 0$ соответствует направлению внешнего поля вдоль продольной оси нитей) спектров ФМР для нитей с различным концентрационным профилем. В случае мембран с плотностью пор 5–7% угловая зависимость $H_r(\varphi)$ имеет вид близкий к поведению ферромагнитного образца в форме вытянутого цилиндра с большим аспектным соотношением (рис. 3а и 3в). Аномальной для нитей угловой зависимостью резонансных полей для одного из пиков в составном спектре СВЧ поглощения (значение резонансного поля остается практически неизменным ~ 3200 Э независимо от

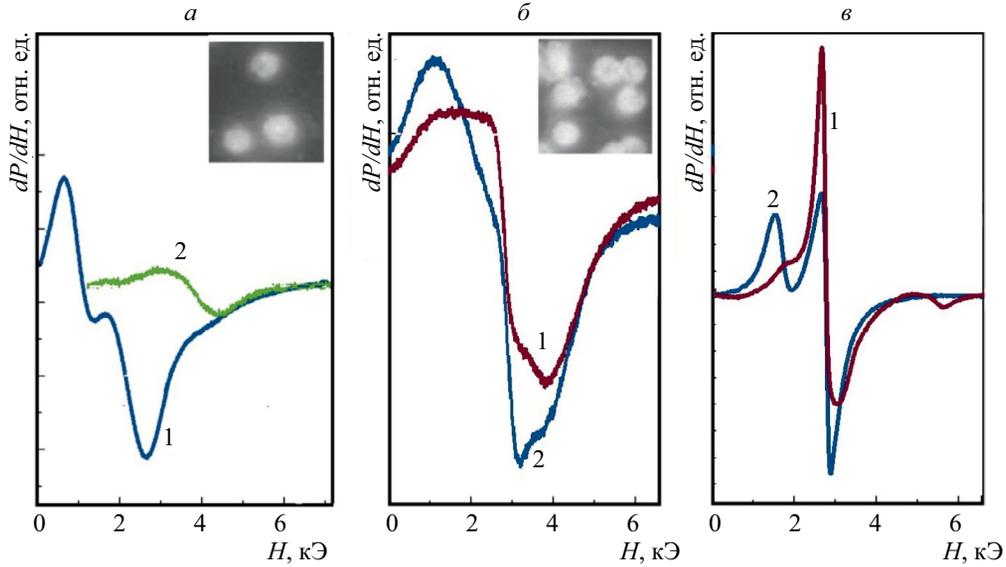


Рис. 2. Спектры ФМР коаксиальных Co@Ni нитей для мембран с различной плотностью пор: 7% (а) и 18% (б) и Co-Ni нитей с линейным градиентом концентрации Ni для мембраны с плотностью пор 18% (в), измеренных при различной ориентации продольной оси нити относительно внешнего поля (1 – поле приложено вдоль продольной оси нити, 2 – перпендикулярно этой оси). На врезках РЭМ изображения поверхности соответствующих ПКТ мембран с осажденными Co@Ni нитями.

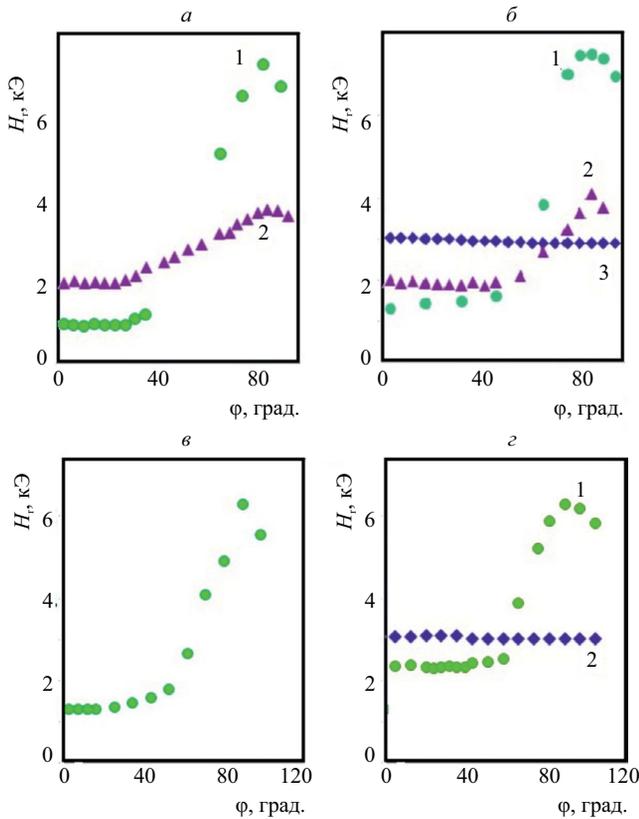


Рис. 3. Угловые зависимости резонансного поля ФМР для коаксиальных Co@Ni нитей в ПКТ мембране с пористостью 5% (а) и 18% (б) (1 – для Co сердечника, 2 – оболочки из Ni, 3 – дополнительный пик). Зависимости $H_r(\varphi)$ для однородных CoNi нитей в ПКТ мембране с пористостью 5% (в) и для градиентных CoNi нитей в ПКТ мембране с пористостью 18% (г) (1 – для CoNi сплава, 2 – дополнительный пик). $\varphi=0$ соответствует направлению внешнего поля вдоль продольной оси нитей

ориентации внешнего поля по отношению к продольной оси нити) в случае $P>18\%$ характеризуются спектры ФМР композиционно модулированных

нитей как со ступенчатым (рис. 3б), так и с линейным (рис. 3г) градиентами концентрации элементов вдоль оси нити. Аномальная для нитей угловая зависимость $H_r(\varphi)$ наблюдается при меньшей плотности пор, чем предсказывается уравнением 1 для бесконечного цилиндра, что может быть связано с дополнительным вкладом в поле анизотропии, вносимым композиционной модуляцией нитей, наличием межфазных границ, изменением анизотропии формы нитей за счет их конечной длины ~ 8 мкм. Путем сравнения экспериментальных и расчетных согласно уравнению (1) значений H_r были оценены величины дополнительной анизотропии $H_{\text{эфф}}$ (табл. 1). Наблюдаемый дополнительный вклад в $H_{\text{эфф}}$ в случае Co@Ni стержня типа ядро-оболочка (2.6 кЭ) больше, чем для двухсегментного Co/Ni стержня (2.1 кЭ). Мы предполагаем, что источником этого вклада являются межфазные границы композитных стержней. В этом случае больший вклад в $H_{\text{эфф}}$ в стержнях типа ядро-оболочка объясняется большей площадью межфазной поверхности

в сравнении с аналогичной площадью мультисегментных стержней.

Неоднородность концентрации Co или Ni на границах слоев может вызвать эффекты градиентной анизотропии (то есть локальные изменения эффективной магнитной анизотропии вдоль оси стержня). Такие отклонения магнитной анизотропии могут приводить к варьированию резонансных полей для разных сегментов нитей и проявляться в увеличении ширины линии ФМР. Ширина линии ФМР для нитей Ni/Co, нитей Co@Ni и градиентных CoNi нитей действительно больше на 40, 60 и 55% соответственно, чем для однородных образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом химического осаждения в поры ПКТМ получены массивы нитей с различными композиционными профилями: с коаксиальной (Co@Ni) и продольной (Co/Ni, Co/Fe/Ni) ступенчатой сегментацией, линейным изменением концентрации элементов вдоль продольной оси нити из CoNi сплава. Обнаружено, что при плотности пор в мембране ~18% массив градиентных нитей демонстрирует изотропное поглощение СВЧ. Продемонстрирована возможность управления характеристиками спектров ФМР композиционных материалов посредством варьирования архитектуры нитей (градиентные, ядро-оболочка или мультисегментные) и морфологических особенностей матрицы (пористость).

Авторы благодарят Красноярский региональный центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН за предоставленное оборудование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pereira A., Palma J.L., Vázquez M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 5033.
2. *Rial J., Proenca M.P. // Nanomaterials.* 2020. V. 10. P. 2403.
3. *Darques M., Spiegel J., De la Torre Medina J. et al. // J. Magn. Magn. Mater.* 2009. V. 321. P. 2055.
4. *Parkin S.S., Hayashi M., Thomas L. et al. // Science.* 2008. V. 320. No. 11. P. 190
5. *Wang D.-S., Mukhtar A., Wu K.-M., Gu L., Cao X. // Materials.* 2019. V. 12. P. 3908.
6. *Zeng M., Yang H., Liu J., Yu R. // J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. Art. No. 17B514.
7. *Загорский Д.Л., Долуденко И.М., Каневский В.М. и др. // Изв. РАН. Сер. физ.* 2021. Т. 85. № 8. С. 1090; *Zagorskiy D.L., Doludenko I.M., Kanevsky V.M. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2021. V. 85. No. 8. P. 848.
8. *Yang H., Li Y., Zeng M. et al. // Sci. Reports.* 2016. V. 6. Art. No. 20427.
9. *Méndez M., Gonzalez S., Vega V. et al. // Crystals.* 2017. V. 7. No. 3. P. 66.
10. *Bran C., Ivanov Y.P., Kosel J. et al. // Nanotechnology.* 2017. V. 28. No. 9. Art. No. 095709.
11. *Denisova E.A., Chekanova L.A., Komogortsev S.V. et al. // IEEE Trans. Magn.* 2022. V. 58. No. 2. Art. No. 2300805.
12. *Iskhakov R.S., Chekanova L.A., Denisova E.A. // IEEE Trans. Magn.* 1997. v. 33. No. 5. P. 3730.
13. *Kittel C. // Phys. Rev.* 1948. V. 73. No. 2. P. 155.

Ferromagnetic resonance and magnetic anisotropy of 3-d metal wires with gradients of composition

E. A. Denisova^{1, 2, *}, L. A. Chekanova¹, S. V. Komogortsev^{1, 3}, R. S. Iskhakov¹, I. G. Vazhenina^{1, 2}, I. V. Nemtsev^{1, 2, 4}, O. A. Li^{2, 4}

¹*Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center Krasnoyarsk Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

²*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

³*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, 660049 Russia*

⁴*Federal Research Center Krasnoyarsk Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

*e-mail: len-den@iph.krasn.ru

We discussed experimental results concerning the ferromagnetic resonance spectra characteristics of Co-Ni and Co-Fe-Ni wires arrays with different gradients of composition deposited into porous of track etched polycarbonate membranes. The influence of interfacial boundaries and concentration gradients on the effective field of the investigated wires has been studied. An anomalous angular dependence of the FMR resonance fields is observed for wires arrays with a membrane pore density of ~18%.