

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

УДК 621.382.822

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-1-37-46>

Поступила в редакцию 04.02.2021

Received 04.02.2021

**В. М. Федосюк***Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению,  
Минск, Республика Беларусь*

## МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ

**Аннотация.** Методом электрохимического двухстадийного анодирования изготовлены матрицы на основе пористого анодного оксида алюминия (МПАОА). Диаметр пор после селективного травления барьерного слоя составлял 70; 50–75; 100–200 нм для толщин матриц 1,3–2,5; 70,0; 13,5–60,0 мкм соответственно. Заполнение пор матриц осуществлялось методом электрохимического осаждения Ni и Cu/CoNi. Исследования морфологии, магнитных, электрохимических свойств и удельного сопротивления магнитных структур в матрице проводили методом сканирующей электронной микроскопии, вибрационной магнитометрии, вольтамперометрии (линейная поляризация) и четырехзондовым методом соответственно. Исследование магнитных характеристик Ni-нанопроволок показало, что нанопроволоки в МПАОА обладают ферромагнитными свойствами, коэрцитивная сила достигает более 750 кЭ, а коэффициент прямоугольности – до 0,65. Изучение экспериментальных поляризационных кривых позволило сделать вывод, что МПАОА не только является основой для шаблонного синтеза, но и выполняет защитные функции. Многослойные Cu/CoNi нанопроволоки в матрицах МПАОА характеризуются отрицательным гигантским магнитосопротивлением (ГМС), которое критически зависит от соотношения «длина/толщина» нанопроволок, количества слоев и их толщины, качества границ раздела чередующихся слоев, химической чистоты. Результаты исследований продемонстрировали перспективность применения матриц из пористого анодного оксида алюминия в качестве основы для шаблонного синтеза функциональных ферромагнитных наноматериалов для использования в биомедицине, сенсорике, микро- и нанoeлектронике.

**Ключевые слова:** матрицы, анодирование, пористый анодный оксид алюминия, упорядоченная структура, наноматериалы, шаблонный синтез

**Для цитирования:** Федосюк, В. М. Матрицы на основе наноструктурированного пористого анодного оксида алюминия для функциональных применений / В. М. Федосюк // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2021. – Т. 66, № 1. – С. 37–46. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-1-37-46>

**Valery M. Fedosyuk***Scientific and Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

## MATRICES, BASED ON NANOSTRUCTURED POROUS ANODIC ALUMINA, FOR FUNCTIONAL APPLICATIONS

**Abstract.** Two-step electrochemical anodization was used for obtaining matrices based on porous anodic alumina (MPAA). Three series of experimental samples were made: 1 – PAAM with thickness 1.3–2.5  $\mu\text{m}$  and 70 nm diameter, 2 – 70.0  $\mu\text{m}$  thickness and 50–75 nm diameter and 3 – 13.5–60.0  $\mu\text{m}$  thickness and 100–200 nm diameter. The pore filling of MPAA was realized using electrochemical deposition. As a result Ni nanopillars, Ni and multilayered Cu/CoNi nanowires were formed. The scanning electron microscopy, vibrating magnetometry, voltammetry techniques and four-probe method were used for experimental samples investigations. The magnetic characteristics of Ni nanowires showed that nanowires in MPAA have ferromagnetic properties, since the coercitivity reaches up to 750 kOe and squareness ratio up to 0.65. The study of the electrochemical behavior of the Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni nanocomposite material in the potential range from –450 to +450 mV in 0.9 % NaCl aqueous solution demonstrated its high corrosion resistance properties. The correlation of the GMR of multilayered Cu/CoNi nanowires to the topological parameters of MPAA, the number of layers, the MPAA and partial layers thickness, and chemical purity has been determined. Thus, it has been demonstrated the prospects of use of matrices based on porous anodic alumina as a base material for the template synthesis of functional ferromagnetic nanomaterials for various practical applications.

**Keywords:** matrices, anodizing, porous anodic alumina, ordered structure, nanomaterials, templated synthesis

**For citation:** Fedosyuk V. M. Matrices, based on nanostructured porous anodic alumina, for functional applications. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2021, vol. 66, no. 1, pp. 37–46 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-1-37-46>

**Введение.** В настоящее время интерес к наноструктурированным материалам не ослабевает из-за их необычных свойств, которые используются во многих функциональных устройствах [1, 2]. Шаблонный синтез – один из наиболее удобных и перспективных методов формирования наноструктур. Наноструктурированный пористый анодный оксид алюминия обладает уникальной упорядоченной сотовой структурой гексагональных ячеек. Отличительной особенностью оксида является потенциальная возможность его синтеза с высокоупорядоченной структурой [3]. Матрицы на основе пористого анодного оксида алюминия (МПАОА) характеризуются регулярным расположением пор, высокой плотностью пор в интервале  $10^9$ – $10^{11}$  см<sup>-2</sup> и длиной каналов пор от десятков нанометров до сотен микрометров. Микроструктурные параметры матриц (диаметр, плотность, длина, толщина стенок и пористость) могут контролироваться режимами электрохимического анодирования (напряжение анодирования, кислотность и температура электролита). МПАОА обычно используются для изготовления новых наноструктурированных композитов на основе наноразмерных структур [4–6].

Магнитные упорядоченные массивы ферромагнитных нанопроволок (наностолбиков), сформированные в МПАОА, представляют интерес для практического применения в биомедицине, сенсорике, гибкой электронике и нанoeлектронике [4, 6, 7]. Использование наноматериалов в биомедицине достигло значительных успехов в диагностике, профилактике и терапии большого количества заболеваний. В этой перспективной области используются различные типы наноструктур (нанопроволоки, нанотрубки, наностолбики, наночастицы и др.) [4–6]. Магнитные наноструктуры применяются в адресной доставке лекарств, контролируемой внешним магнитным полем [6–8]. Однако исследования коррозионных свойств нанокompозитов на основе Ni ограничены [9, 10]. Электрохимическое поведение ферромагнитных наноструктур в МПАОА в искусственном физиологическом растворе не исследовалось. О коррозионно-защитных покрытиях из тонких Ni-нанопроволок говорится лишь в единичных статьях [11, 12].

Немаловажным является и исследование магнитных свойств наноматериалов, сформированных в МПАОА, что обуславливает использование таких структур не только в биомедицине, но и в различных сенсорных устройствах [13–15]. Принято считать, что магнитные свойства зависят от кристаллической структуры (кристаллическая анизотропия) и топологических параметров (анизотропия формы). Эти параметры изменяются в зависимости от длины, диаметра и расстояния между наноструктурами, то есть фактически зависят от топологических параметров МПАОА (аспектное соотношение). В свою очередь их длина критически зависит от условий электрохимического синтеза: плотности тока (потенциала) и продолжительности осаждения [16, 17]. Влияние режимов синтеза на кристаллическую структуру ферромагнитных наноматериалов (Ni, Co, NiFe) было установлено, однако данные в опубликованных работах различаются и противоречат друг другу [18]. По-видимому, это связано с тем, что, как правило, для исследований используются самодельные мембраны с диаметром пор от 20 до 80 нм и значениями толщины не более 30–50 мкм либо коммерческие алюмооксидные мембраны компании Whatman Plc с диаметром пор в сотни нанометров и толщиной 50–100 мкм [19].

Таким образом, *целью данной работы* является показать перспективность использования матриц из пористого анодного оксида алюминия в качестве основы для шаблонного синтеза функциональных ферромагнитных наноматериалов для практического применения.

**Методика эксперимента.** Формирование матриц на основе пористого анодного оксида алюминия осуществляли двухстадийным анодированием в 4%-ном растворе щавелевой кислоты (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) при температуре электролита 11–14 °С. Для исследования функциональных свойств были получены три серии образцов. Первая серия для исследования магнитных свойств – матрица толщиной 70 мкм и диаметром пор 70 нм, сформированная при напряжении 40 В, с электроосажденными Ni-нанопроволоками. Вторая серия для исследования электрохимических свойств – композиционный материал на основе Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni (наностолбики), полученный методом электрохимического осаждения Ni в МПАОА толщиной 1,3–2,5 мкм (диаметр пор 50–75 нм) с токопроводящим слоем Ti на Si/SiO<sub>2</sub>-подложке. Формирование слоя Ti толщиной 450 ± 50 нм проводили путем электронно-лучевого напыления на установке «Оратория-9». Третья серия для исследования магнетотранспортных свойств – матрицы МПАОА толщиной 13,5–60,0 мкм и диаметром пор 100–200 нм с электроосажденными многослойными Cu/CoNi-нанопроволоками. Толщина ферромагнитных слоев составляла 25 нм, а диамагнитных – 2–12 нм. Для всех серий

образцов осуществляли селективное химическое травление барьерного слоя в 4%-ном водном растворе ортофосфорной кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) при температуре 35 °С.

Электрохимическое осаждение Ni для формирования нанопроволок и наностолбиков проводили в следующем электролите: 140 г/л  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 30 г/л  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 25 г/л  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 60 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Кислотность электролита определяли с помощью pH-метра Hanna HI83141 и доводили до уровня 5,2 путем добавления NaOH. Температура осаждения равнялась 20 °С. Плотность тока составляла 1,5 мА/см<sup>2</sup>. Электроосаждение многослойных Cu/CoNi-нанопроволок осуществляли из следующего электролита:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 100–280 г/л,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 20–100 г/л,  $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – 10 г/л,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 30 г/л, сахарин – 1 г/л,  $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 2 г/л. Нанопроволоки CoNi, содержащие 30 ат.% Co и 70 ат.% Ni, осаждали в потенциостатическом режиме при потенциалах  $\varphi_{\text{NiCo}} = -(1,2-1,9)$  В и  $\varphi_{\text{Cu}} = -(0,3-0,4)$  В. Температура электролита равнялась 20–25 °С, кислотность pH 2,4, в качестве анода был выбран никель.

Морфологические параметры полученных экспериментальных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Philips XL30SFEG) при ускоряющем напряжении 15,0 кВ. Магнитные свойства, температурные и полевые зависимости коэффициента гигантского магнитосопротивления (ГМС) измеряли методом вибрационной магнитометрии с помощью универсальной измерительной установки (Cryogenic LTD) в диапазоне температур от –269 до +27 °С и магнитном поле до 14 Тл. Относительная погрешность измерения удельного электросопротивления не превышала 1,5 %. Измерение удельного электросопротивления проводилось четырехзондовым методом в геометрии «ток параллелен магнитному полю и перпендикулярен плоскости матрицы». Электрохимическое поведение композиционного материала Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni исследовалось с помощью потенциостата-гальваностата (AUTOLAB PGSTAT302n) в трехэлектродной ячейке с Ag/AgCl электродом сравнения. Изучение коррозионной стойкости проводили в физиологическом растворе (ФР) (0,9 % NaCl). Данный раствор (ФР–NaCl – 8,5 г, дистиллированная вода – 1000 мл) аналогичен раствору «Тирод», который представляет собой имитацию биологической жидкости [20]. Кислотность ФР составляла  $6,14 \pm 0,01$ .

**Результаты и обсуждение. Магнитные свойства Ni-нанопроволок в МПАОА.** На рис. 1 показаны СЭМ-изображения МПАОА с типичной для сформированного двухстадийным анодированием оксида алюминия. Каждая ячейка состоит из поры в середине и после травления отделена от алюминия барьерным слоем оксида алюминия (рис. 1 *правая вставка* – до травления барьерного слоя, *левая вставка* – после травления).

Видно, что каждая ячейка имеет шесть соседних ячеек и гексагональный пространственный порядок в распределении нанопор в данном образце вполне идеален. Из рис. 1 заметно, что диаметр Ni-нанопроволок равен диаметру поры и нанопроволоки заполняют каждую из пор. Полученные данные СЭМ демонстрируют, что топологические характеристики Ni-нанопроволок (плотность, толщина, однородность и регулярность) зависят от параметров синтеза нанопроволок, а также от морфологии МПАОА.

Нами проведено исследование магнитных свойств Ni-нанопроволок в МПАОА, таких как зависимость удельной намагниченности ( $M$ ) от напряженности магнитного поля ( $H$ ) и температуры (рис. 2). Магнитные характеристики экспериментальных образцов сравнивались с характеристиками объемного Ni и данными других работ [22, 23]. Исследования Ni-нанопроволок в МПАОА показывают, что магнитные свойства материала являются функцией геометрических параметров нанопроволок [21], которые зависят от условий синтеза [22].

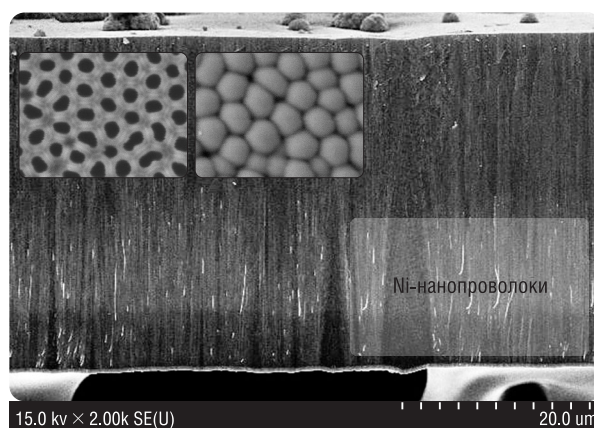


Рис. 1. Поперечное СЭМ-изображение Ni-нанопроволок в матрице на основе пористого анодного оксида алюминия и поверхности барьерного слоя до (*правая вставка*) и после (*левая вставка*) проведения химического травления

Fig. 1. Cross-section SEM image of Ni nanowires in a matrix based on porous anodic alumina and the surface of the barrier layer before (*right inset*) and after (*left inset*) chemical etching

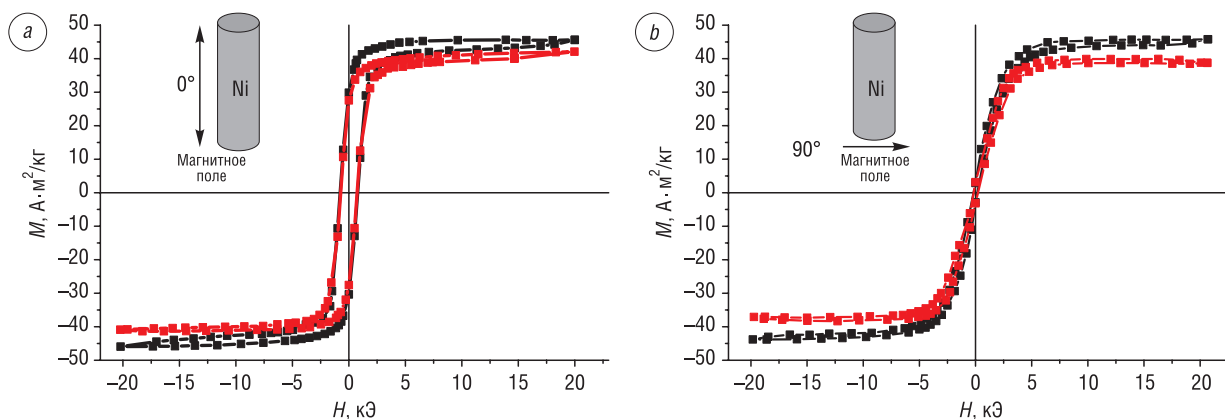


Рис. 2. Петли гистерезиса Ni-нанопроволок при параллельном (а) и перпендикулярном (b) направлении магнитного поля относительно ориентации образца при температуре 27 °С (красные линии) и –269 °С (черные линии)

Fig. 2. Hysteresis loops of Ni nanowires with parallel (a) and perpendicular (b) directions of the magnetic field relative to the sample orientation at temperatures of 27 °C (red lines) and –269 °C (black lines)

Из петель гистерезиса были рассчитаны основные магнитные характеристики ( $H_c$  – коэрцитивная сила,  $M_r$  – остаточная намагниченность,  $M_s$  – намагниченность насыщения). Следует отметить, что измерения незаполненной матрицы проводились в тех же условиях для более точного расчета магнитных параметров. Затем полученные данные удельной намагниченности вычитали из экспериментальных данных Ni-нанопроволок в МПАОА.

Из рис. 2 видно, что квадратная форма и расширение петель гистерезиса больше, когда поле приложено параллельно оси Ni-нанопроволок. Никелевые нанопроволоки имеют характерное поведение удельной намагниченности из-за одноосной анизотропии формы. Анизотропия формы приводит к наличию двух устойчивых ориентаций магнитного момента, особенно в параллельном или антипараллельном направлении оси нанопроволоки [18].

Описание магнитных параметров Ni-нанопроволок в МПАОА в сравнении с объемным кристаллическим Ni и нанопроволоками из [22, 23] представлено в таблице.

Геометрические параметры для нанопроволок Ni взяты из [22]: Ni-нанопроволоки с диаметром  $d = 70$  нм и с толщиной матрицы 50 мкм; объемный Ni [23] – тонкая пленка толщиной 2–3 мкм. Перпендикулярное направление приложенного магнитного поля к поверхности МПАОА соответствует направлению, параллельному оси образца (рис. 2, а). Когда Ni-нанопроволоки с трудом намагничивались в параллельном направлении, коэрцитивная сила достигала более 750 кЭ. Когда нанопроволоки намагничивались в перпендикулярном направлении,  $H_c$  достигала 167 кЭ. Нами установлено, что коэрцитивная сила и отношение прямоугольности  $M_r/M_s$  Ni-нанопроволок больше, чем у объемного Ni [23], и практически сопоставимы с такими же параметрами для Ni-нанопроволок в шаблоне из анодного оксида алюминия в [23].

**Электрохимические свойства Ni-наностолбиков в МПАОА.** На рис. 3 представлено изображение поперечного сечения МПАОА и Ni-наностолбиков (рис. 3, вставка), сформированных в порах матрицы.

**Сравнение магнитных свойств экспериментальных образцов Ni-нанопроволок в МПАОА с данными из [22, 23]**

**Comparison of the magnetic properties of the experimental samples of Ni nanowires in a PAAM matrix with data from works [22, 23]**

Тип образца	Температура, °С	$H_c$   , Э	$H_c$ ⊥, Э	$M_r/M_s$	$M_r/M_s$ ⊥
Ni в МПАОА	–269	769	167	0,65	0,06
	27	724	184	0,65	0,08
[22]	27	580	162	0,49	0,06
[23]	27	100	–	0,049	0

На вставке рис. 3 видно, что при осаждении Ni на постоянном токе в порах МПАОА образуются плотные наностолбики Ni с гладкой поверхностью. Их высота зависит от времени осаждения, необходимого для формирования Ni по обычному механизму электрохимического осаждения – «снизу вверх» (от дна поры к поверхности). Рост массива Ni-наностолбиков с высокой плотностью показывает, что барьерный слой на дне пор был полностью удален в результате химического травления, а Ti-подслой является проводящим и поры МПАОА открыты.

Для изучения электрохимических процессов, происходящих на поверхности композитного материала  $\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ , использовались методы линейной поляризации (вольтамперометрия) или метод потенциодинамической поляризации. На рис. 4 показаны потенциодинамические поляризационные кривые электрода  $\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  (a) и  $\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$  до селективного травления барьерного слоя матрицы (b) в 0,9%-ном водном растворе NaCl (ФР). Фактически второй образец представляет собой границу раздела матрица–электролит, то есть характеризует электрохимическое поведение  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Из потенциодинамической кривой (см. рис. 4) были определены параметры пассивации матрицы: начальный потенциал пассивации ( $E_{\text{пп}} = -0,5$  В по отношению к  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  электроду), полный потенциал пассивации ( $E_{\text{пп}} = -0,37$  В), плотность тока пассивации ( $J_{\text{п}} = 7,0 \cdot 10^{-2}$  мкА/см<sup>2</sup>). Матрица в данном диапазоне потенциалов является пассивной и вносит незначительный вклад в коррозионный ток образца. Кроме того, в этих экспериментальных условиях, когда мог быть реализован электрохимический механизм коррозии во время создания гальванопары ( $\text{Ti}/\text{Ni}$ ), потенциал коррозии ( $E_{\text{кор}}$ ) незначителен.

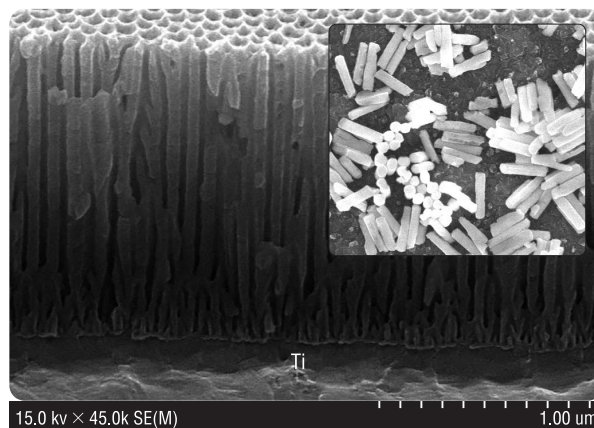


Рис. 3. СЭМ-изображение МПАО и Ni-наностолбиков (вставка)

Fig. 3. SEM image of MPAO and Ni nanopillars (inset)

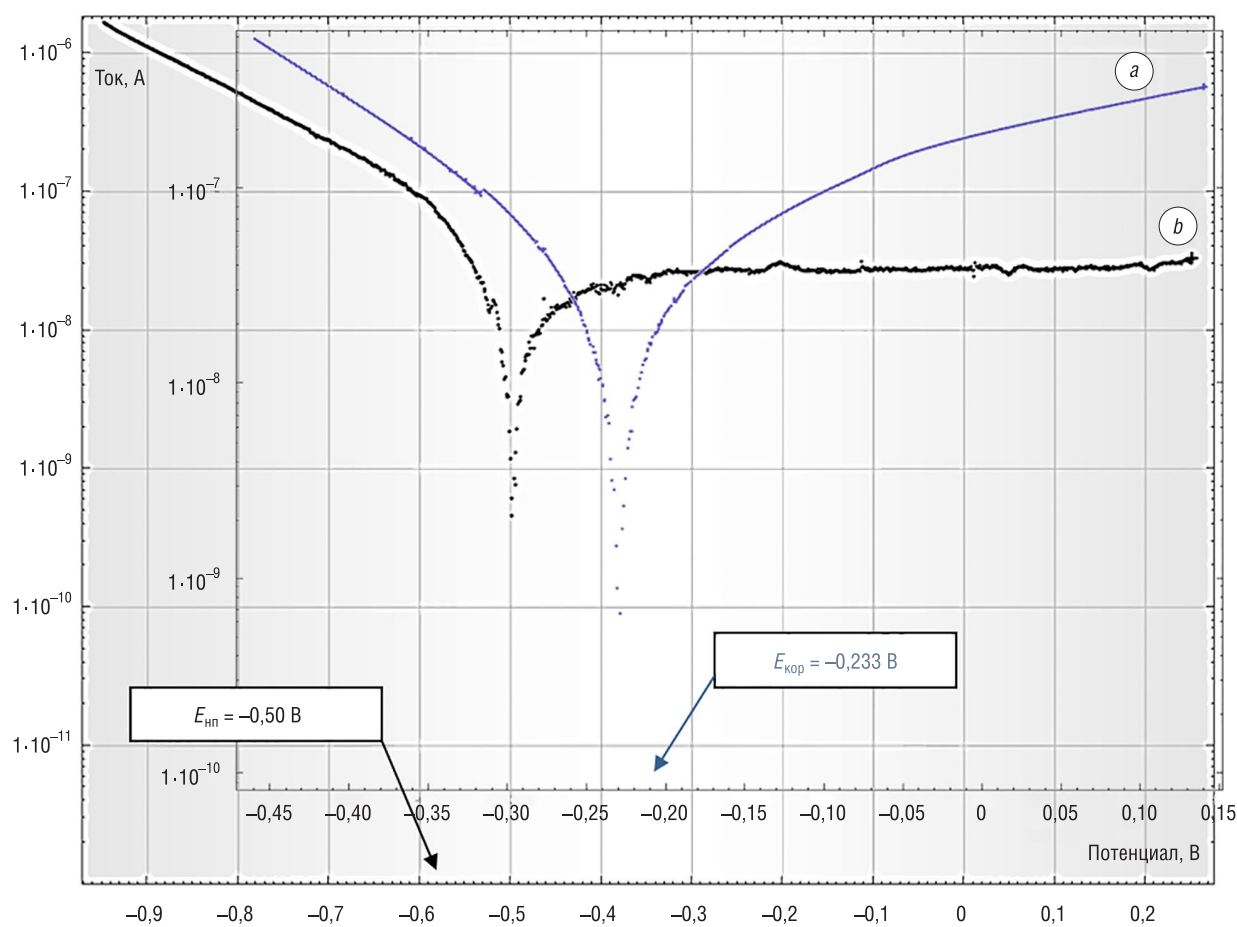


Рис. 4. Вольтамперометрические поляризационные кривые композиционного материала  $\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  (a) и  $\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (b) относительно  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -электрода

Fig. 4. Voltamperometric polarization curves of the  $\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  (a) and  $\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (b) composite materials relative to the  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  electrode

Есть несколько причин, по которым электрохимическое поведение композитного пористого электрода отличается от поведения идеального гладкого электрода с двойным электрическим слоем на границе раздела с электролитом. Во-первых, в этом случае реакции Фарадея и омическое сопротивление (возникающее в результате диффузии электролита вглубь пористого электрода) влияют на поведение композитного материала. Одна из окислительно-восстановительных реакций Фарадея обусловлена переходом  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{Ni}^{3+}$  (с образованием тонкого слоя  $\text{NiO}$  на поверхности  $\text{Ni}$ ) в процессе вольтамперометрических исследований. Во-вторых, на результат влияет и смачиваемость электрода. Гидрофобная поверхность гладкого металлического электрода уменьшает доступную площадь электрода, и разбавленный водный раствор  $\text{NaCl}$  не может полностью его смочить. Развитая поверхность матрицы на основе пористого оксида алюминия с узкими глубокими порами также может иметь разную степень гидрофильности [4]. Кроме того, не исключена возможность образования плотной защитной оксидной пленки на поверхности  $\text{Ni}$ -наностолбиков, препятствующей проникновению активных ионов агрессивной среды и растворению материала.

**Магнитотранспортные свойства  $\text{Cu}/\text{CoNi}$  многослойных нанопроволок в МПАОА.** Образцы нескольких типов были изготовлены с двумя основными переменными параметрами: толщиной МПАОА (переменное геометрическое соотношение «длина/толщина») и толщиной диамагнитных слоев ( $\text{Cu}$ ). С целью установления влияния изменения длины нанопроволок и толщины диамагнитного слоя на коэффициент ГМС диаметр пор был установлен на уровне 100 нм (рис. 5, *b*), а толщина ферромагнитного слоя зафиксирована на уровне 25 нм.

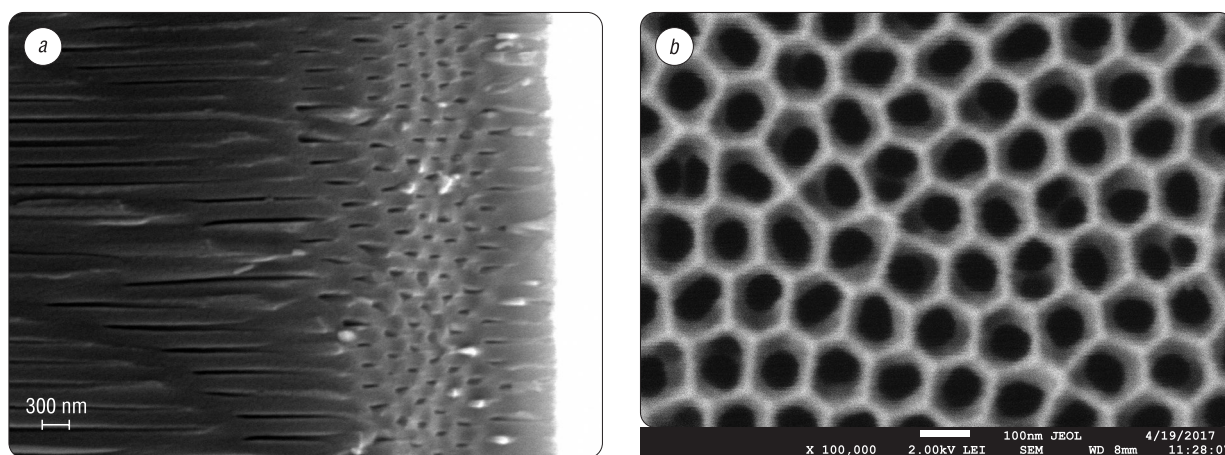


Рис. 5. СЭМ-изображения морфологии МПАОА: *a* – поперечное сечение матрицы, *b* – поверхность матрицы  
Fig. 5. SEM images of MPAOA matrix morphology: *a* – matrix cross-section, *b* – matrix surface

Во всех образцах многослойных нанопроволок  $\text{Cu}/\text{CoNi}$  наблюдалось плотное равномерное заполнение пор. Максимальное соотношение коэффициента ГМС для многослойных нанопроволок, электроосажденных в матрицу с наименьшей толщиной (13,5 мкм) и максимальной толщиной диамагнитных слоев (12 нм), составило 1,9 % в магнитном поле 130 мТл при 300 К. На рис. 6 представлены полевые зависимости коэффициентов ГМС для многослойных нанопроволок в МПАОА с различной толщиной матрицы ( $h$ ) и диамагнитных слоев ( $d_{\text{Cu}}$ ):  $h = 13,5$  мкм,  $d_{\text{Cu}} = 12$  нм (*a*);  $h = 20$  мкм,  $d_{\text{Cu}} = 5$  нм (*b*);  $h = 40$  мкм,  $d_{\text{Cu}} = 5$  нм (*c*);  $h = 40$  мкм,  $d_{\text{Cu}} = 2$  нм (*d*);  $h = 60$  мкм,  $d_{\text{Cu}} = 2$  нм (*e*).

Полевые зависимости коэффициентов ГМС  $\text{Cu}/\text{NiCo}$ -нанопроволок, показанные на рис. 6, имеют симметричную форму, обусловленную простой формой многослойной нанопроволоки, состоящей только из двух чередующихся слоев. Отчетливо видно монотонное увеличение абсолютного значения коэффициента ГМС в магнитном поле 130 мТл при 300 К от 1,9 % до 18,3 % при увеличении отношения «длина нанопроволоки/толщина диамагнитного слоя» от 1 до 30. Коэффициент магнитного рассеяния, как известно, пропорционален общему количеству ферромагнитных/диамагнитных границ раздела в пределах длины нанопроволоки, которая линейно зависит от указанного. Подходит такое же объяснение и для роста фактора ГМС при умень-

шении толщины диамагнитного слоя. Между тем уменьшенная толщина диамагнитного слоя вызывает более сильное взаимодействие спин-поляризованных электронов в магнитных слоях через Рудермана–Киттеля–Касуя–Иосиды (РККИ) обменное взаимодействие. В подтверждение нашего предположения нанопроволока с максимальным отношением ее длины к толщине диамагнитного слоя обладает наибольшим коэффициентом ГМС 18,3 % в 130 мТл (см. рис. 6, e).

В [25] также были показаны зависимости эффекта ГМС от толщины для CoNiCu/Cu-нанопроволок с фиксированной номинальной толщиной слоя CoNiCu и различной толщиной слоя Cu. Толщина ферромагнитного слоя была зафиксирована на уровне 3,3 нм, а диамагнитного слоя варьировалась от 6,6 до 2,0 нм. Как и в нашем случае, авторы [25] также отметили, что коэффициент ГМС увеличивается с уменьшением толщины Cu, как и ожидалось в соответствии с моделью Вале–Ферта (ВФ), поскольку уменьшение толщины Cu снижает составляющую сопротивления, которая не зависит от намагниченности [26].

Исследованы полевые зависимости ГМС нанопроволок Cu (2 нм)/CoNi в МПАОА толщиной 60 мкм. На рис. 7 представлены полевые зависимости во внешнем магнитном поле 0–200 мТл и в интервале температур от –263 до +27 °С.

Видно, что коэффициент ГМС увеличивается с понижением температуры вследствие уменьшения вклада тепловых флуктуаций, которые приводят к увеличению степени магнитного порядка ферромагнитных слоев и, соответственно, к процентному увеличению спин-поляризованных носителей заряда.

### Выводы

1. Показана перспективность использования матриц на основе пористого анодного оксида алюминия в качестве основы для шаблонного синтеза функциональных магнитных структур. Сочетание методики двухстадийного электрохимического анодирования с последующим удалением барьерного слоя и осаждением магнитных наноматериалов в упорядоченные поры открывает перспективы использования композитных материалов в микро- и нанoeлектронике, сенсорике и биомедицине.

2. Исследование функциональных свойств магнитных композиционных материалов на основе Ni и Cu/NiCo показало, что Ni-нанопроволоки, сформированные в МПАОА обладают ферромагнитными свойствами. Значения коэффициентов коэрцитивности и прямоугловности зависят от плотности Ni-нанопроволок, что свидетельствует о магнитной анизотропии и взаимном взаимодействии нанопроволок. Коэрцитивная сила достигала более 750 кЭ, а коэффициент

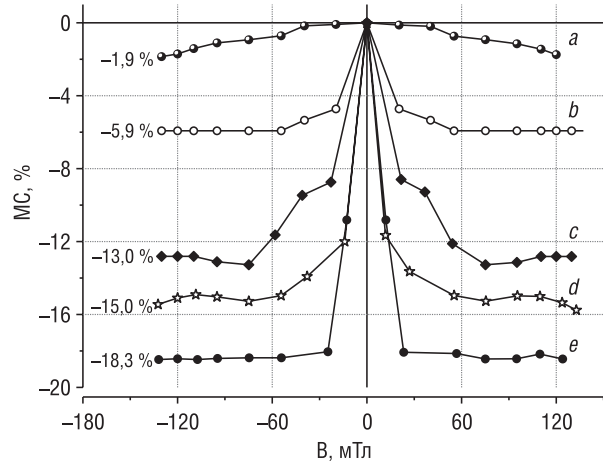


Рис. 6. Полевые зависимости коэффициентов ГМС многослойных Cu/NiCo нанопроволок в МПАОА. Толщина матрицы и диамагнитных слоев составляет: a –  $h \sim 13,5$  мкм,  $d_{Cu} \sim 12$  нм; b –  $h \sim 20$  мкм,  $d_{Cu} \sim 5$  нм; c –  $h \sim 40$  мкм,  $d_{Cu} \sim 5$  нм; d –  $h \sim 40$  мкм,  $d_{Cu} \sim 2$  нм; e –  $h \sim 60$  мкм,  $d_{Cu} \sim 2$  нм

Fig. 6. Field dependences of GMR coefficients of the multilayered Cu/NiCo nanowires in MPAOA. The thicknesses of matrices and diamagnetic layers are: a –  $h \sim 13,5$   $\mu\text{m}$ ,  $d_{Cu} \sim 12$  nm; b –  $h \sim 20$   $\mu\text{m}$ ,  $d_{Cu} \sim 5$  nm; c –  $h \sim 40$   $\mu\text{m}$ ,  $d_{Cu} \sim 5$  nm; d –  $h \sim 40$   $\mu\text{m}$ ,  $d_{Cu} \sim 2$  nm; e –  $h \sim 60$   $\mu\text{m}$ ,  $d_{Cu} \sim 2$  nm

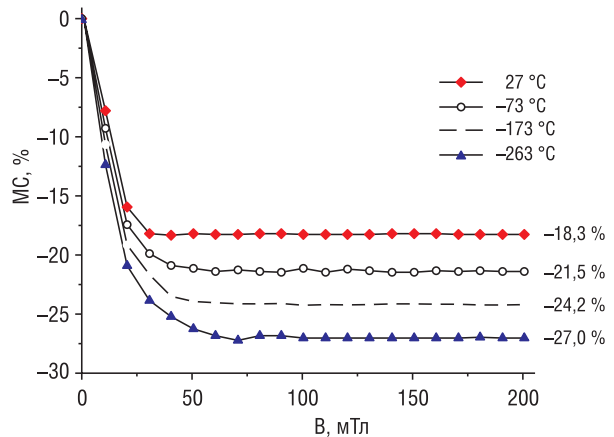


Рис. 7. Полевые зависимости коэффициента ГМС образца Cu (2 нм)/CoNi в МПАОА толщиной 60 мкм в интервале температур от –263 до +27 °С

Fig. 7. Field dependences of the GMR coefficient of a Cu (2 nm)/CoNi in a 60  $\mu\text{m}$  MPAOA in the temperature range from –263 to +27 °C

прямоугольности – до 0,65 при предложенных оптимальных условиях синтеза Ni-нанопроволок. Магнитные параметры упорядоченных массивов Ni-нанопроволок позволяют использовать их в магнитных носителях записи, жестких дисках, системах хранения информации и сенсорах. Кроме того, такие структуры представляют значительный фундаментальный интерес для исследований магнетизма в наноматериалах, который существенно отличается от магнитных свойств объемных и тонкопленочных материалов.

3. Рассмотрен метод формирования композиционного материала на основе Ni-наностолбиков (диаметр пор 50–75 мкм), внедренных в пористую матрицу оксида алюминия. Изучение экспериментальных поляризационных кривых показало, что МПАОА является не только основой для шаблонного синтеза, но и выполняет защитные функции. Коррозионная стойкость композитного Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni материала обусловлена защитными свойствами матрицы, которая является нейтральным и защитным компонентом композита в диапазоне потенциалов от –450 до +450 мВ. Механизм электрохимической коррозии гальванопары Ti/Ni также не реализуется, так как в компактном композиционном материале отсутствуют поры или трещины, а массоперенос ионов Ti или Al в жидкую фазу практически невозможен. Полученные результаты исследований показали, что нанокompозитный материал в МПАОА может быть использован в биомедицине в качестве объекта-носителя для адресной доставки лекарств.

4. Экспериментальные образцы, полученные поочередным осаждением слоев Cu/CoNi в МПАОА (диаметр пор 0,1–0,2 мкм), характеризуются отрицательным ГМС. Величина эффекта ГМС в многослойных структурах зависит от многих факторов: соотношения «длина/толщина» нанопроволок, количества ферромагнитных и диамагнитных слоев и их толщины, качества границ раздела чередующихся слоев, химической чистоты отдельных слоев (наличие диамагнитных примесей в ферромагнитных слоях снижает коэффициент спиновой поляризации носителей заряда) и температуры. Такие структуры могут быть использованы для создания датчиков магнитного поля, биосенсоров, устройств МЭМС и устройств хранения информации с высокой плотностью записи (перпендикулярный тип записи).

### Благодарности

Автор статьи благодарит ведущего научного сотрудника НИЛ 4.2 НИЧ БГУИР кандидата технических наук Аллу Ильиничну Воробьеву и заведующего НИЛ 4.2 Дмитрия Леонидовича Шимановича за содействие в проведении исследований.

### Acknowledgements

The author of the article is grateful to Leading Researcher of Research Laboratory 4.2 of BSUIR, Ph. D. (Engineering) Alla I. Vorobjova and Head of Research Laboratory 4.2 Dmitry L. Shimanovich for assistance in research.

### Список использованных источников

1. Ferry, D.K. Nanowires in nanoelectronics / D.K. Ferry // *Science*. – 2008. – Vol. 319. – P. 579–580. <https://doi.org/10.1126/science.1154446>
2. Long term stability of nanowire nanoelectronics in physiological environments / W. Zhou [et al.] // *Nano Lett.* – 2014. – Vol. 14. – P. 1614–1619. <https://doi.org/10.1021/nl500070h>
3. Шиманович, Д.Л. Методы электрохимического формирования однослойных и двухслойных мембранных структур на основе наноструктурированного анодного оксида алюминия / Д.Л. Шиманович, В.А. Сокол, Д.И. Чушкова // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-техн. наук.* – 2014. – №2. – С. 19–23.
4. Zhou, Z. Progress in nanoporous templates: beyond anodic aluminum oxide and towards functional complex materials / Z. Zhou, S.S. Nonnenman // *Nanomater.* – 2019. – Vol. 12. – P. 2535. <https://doi.org/10.3390/ma12162535>
5. Toward mechano-spintronics: Nanostructured magnetic multilayers for the realization of microcantilever sensors featuring wireless actuation for liquid environments / A. Chiolerio [et al.] // *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* – 2012. – Vol. 24, iss. 18. – P. 2189–2196. <https://doi.org/10.1177/1045389X12445031>
6. FeNi nanotubes: Perspective tool for targeted delivery / E. Kaniukov [et al.] // *Appl. Nanosci.* – 2019. – Vol. 9, iss. 5. – P. 835–844. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0762-4>
7. Novel Fabrication Method for a High-Performance Soft-Magnetic Composite Composed of Alumina-Coated Fe-Based Metal Powder / S. Choi [et al.] // *J. Electronic Mater.* – 2021. – Vol. 50, iss. 2. – P. 664–674. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08607-8>
8. FeCo nanotubes: Possible tool for targeted delivery of drugs and proteins / A. Kozlovskiy [et al.] // *Appl. Nanosci.* – 2019. – Vol. 9, iss. 5. – P. 1091–1099. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0889-3>
9. High corrosion-resistance nanocrystalline Ni coating on AZ91D magnesium alloy / C. Gu [et al.] // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – Vol. 200, iss. 18–19. – P. 5413–5418. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.07.001>
10. Grain size effect in corrosion behavior of electrodeposited nanocrystalline Ni coatings in alkaline solution / L. Wang [et al.] // *Scr. Mater.* – 2006. – Vol. 55, iss.7. – P. 657–660. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.04.009>



11. Composite electrodeposition to obtain nanostructured coatings / L. Benea [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – Vol. 148, №7. – P. C461–C465. <https://doi.org/10.1149/1.1377279>
12. Danişman, M. Effect of Cr content on mechanical and electrical properties of Ni-Cr thin films / M. Danişman, N. Cansever // *J. Alloys Compd.* – 2010. – Vol. 493, – P. 649–653. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.180>
13. Structure and magnetic properties of ferromagnetic nanowires in self-assembled arrays / H. Zeng [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 65, iss.13. – P. 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.134426>
14. A comparison of the magnetic properties of Ni and Co nanowires deposited in different templates and on different substrates / O. Yalçın [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2015. – Vol. 373. – P. 207–212. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.04.004>
15. Fabrication and magnetic properties of nickel nanowires / S.W. Lin [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2004. – Vol. 282. – P. 28–31. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.05.023>
16. Magnetic behaviour of densely packed hexagonal arrays of Ni nanowires: Influence of geometric characteristics / M. Vázquez [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2005. – Vol. 294. – P. 174–181. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.03.032>
17. Targeting and retention of magnetic targeted carriers (MTCs) enhancing intra-arterial chemotherapy / S. Goodwin [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1999. – Vol. 194, iss. 1–3. – P. 132–139. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00584-8](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00584-8)
18. Sellmyer, D.J. Magnetism of Fe, Co and Ni nanowires in self-assembled arrays / D.J. Sellmyer, M. Zheng, R. Skomski // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2001. – Vol. 13, iss. 25. – P. R433–R460. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/25/201>
19. Osmanbeyoglu, H.U. Thin alumina nanoporous membranes for similar size biomolecule separation / H.U. Osmanbeyoglu, T.B. Hur, H.K. Kim // *J. Memb. Sci.* – 2009. – Vol. 343, iss. 1–2. – P. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.07.027>
20. Corrosion behaviour of biomaterials in synthetic biological solutions / R. Nagalakshmi [et al.] // *Eur. Chem. Bull.* – 2013. – Vol. 2, iss. 4. – P. 171–179.
21. Magnetic properties of Ni nanowires in self-assembled arrays / M. Zheng [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol. 62, iss. 18. – P. 12282–12286. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.12282>
22. Fabrication and magnetic properties of metallic nanowires via AAO templates / S. Thongmee [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2009. – Vol. 321, iss. 18. – P. 2712–2716. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.03.074>
23. Magnetic properties of graphitically encapsulated nickel nanocrystals / J.-H. Hwang [et al.] // *J. Mater. Res.* – 1997. – Vol. 12, iss. 4. – P. 1076–1082. <https://doi.org/10.1557/JMR.1997.0150>
24. Srinivasan, V. An Electrochemical Route for Making Porous Nickel Oxide Electrochemical Capacitors / V. Srinivasan, J.M. Weidner // *J. Electrochim. Soc.* – 1997. – Vol. 144, iss. 8. – P. L210–L213. <https://doi.org/10.1149/1.1837859>
25. GMR in multilayered nanowires electrodeposited in track-etched polyester and polycarbonate membranes / F. Nasirpouria [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2007. – Vol. 308, iss. 1. – P. 35–39. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.04.035>
26. Arrays of nanowires of magnetic metals and multilayers: Perpendicular GMR and magnetic properties / L. Piroux [et al.] // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1997. – Vol. 175, iss. 1. – P. 127–136. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(97\)00157-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)00157-1)

## References

1. Ferry D.K. Nanowires in nanoelectronics. *Science*, 2008, vol. 319, pp. 579–580. <https://doi.org/10.1126/science.1154446>
2. Zhou W., Dai X., Fu T.-M., Xie C., Liu J., Lieber C.M. Long term stability of nanowire nanoelectronics in physiological environments. *Nano Letters*, 2014, vol. 14, pp. 1614–1619. <https://doi.org/10.1021/nl500070h>
3. Shimanovich D. L., Sokol V. A., Chushkova D.I. Methods of electrochemical formation of single-layer and double-layer membrane structures based on nanostructured anodic alumina *Vesti Natsyynal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2014, no. 2, pp. 19–23 (in Russian).
4. Zhou Z., Nonnenman S.S. Progress in nanoporous templates: beyond anodic aluminum oxide and towards functional complex materials. *Nanomaterials*, 2019, vol. 12, 2535. <https://doi.org/10.3390/ma12162535>
5. Chiolerio A., Ferrante I., Ricci A., Marasso S. L., Tiberto P., Canavese G., Ricciardi C., Allia P. Toward mecano-spintronics: Nanostructured magnetic multilayers for the realization of microcantilever sensors featuring wireless actuation for liquid environments. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2012, vol. 24, iss. 18, pp. 2189–2196. <https://doi.org/10.1177/1045389X12445031>
6. Kaniukov E., Shumskaya A., Yakimchuk B., Kozlovskiy A., Korolkov I., Ibragimova M., Zdorovets M., Kadyrzhanov K., Rusakov V., Fadeev M. et al. FeNi nanotubes: Perspective tool for targeted delivery. *Applied Nanoscience*, 2019, vol. 9, iss. 5, pp. 835–844. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0762-4>
7. Sungjoon Choi, Sunwoo Lee, Chris Yeajoon Bon, KangHyuk Lee, Seong Jin Choi & Sang-Im Yoo. Novel Fabrication Method for a High-Performance Soft-Magnetic Composite Composed of Alumina-Coated Fe-Based Metal Powder. *Journal of Electronic Materials*, 2021, vol. 50, iss. 2, pp. 664–674. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08607-8>
8. Kozlovskiy A., Zdorovets M., Kadyrzhanov K., Korolkov I., Rusakov V., Nikolaevich L., Fesenko O., Budnyk O., Yakimchuk D., Shumskaya A. et al. FeCo nanotubes: Possible tool for targeted delivery of drugs and proteins. *Applied Nanoscience*, 2019, vol. 9, iss. 5, pp. 1091–1099. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0889-3>
9. Gu C., Lian J., He J., Jiang J., Jiang Q. High corrosion-resistance nanocrystalline Ni coating on AZ91D magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 200, iss. 18–19, pp. 5413–5418. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.07.001>
10. Wang L., Zhang J., Gao Y., Xue Q., Hu L., Xu T. Grain size effect in corrosion behavior of electrodeposited nanocrystalline Ni coatings in alkaline solution. *Scripta Materialia*, 2006, vol. 55, iss. 7, pp. 657–660. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.04.009>

11. Benea L., Bonora P. L., Borello A., Martelli F., Wenger F., Pontiaux P., Galland J. Composite electrodeposition to obtain nanostructured coatings. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, vol. 148, no. 7, pp. C461–C465. <https://doi.org/10.1149/1.1377279>
12. Danişman M., Cansever N. Effect of Cr content on mechanical and electrical properties of Ni-Cr thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, vol. 493, iss. 1–2, pp. 649–653. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.180>
13. Zeng H., Skomski R., Menon L., Liu Y., Bandyopadhyay S., Sellmyer D.J. Structure and magnetic properties of ferromagnetic nanowires in self-assembled arrays. *Physical Review B: Covering Condensed Matter and Materials Physics*, 2002, vol. 65, iss.13, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.134426>
14. Yağın O., Kartopu G., Çetin H., Demiray A. S., Kazan S. A comparison of the magnetic properties of Ni and Co nanowires deposited in different templates and on different substrates. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, vol. 373, pp. 207–212. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.04.004>
15. Lin S. W., Chang S. C., Liu R. S., Hu S. F., Jan N. T. Fabrication and magnetic properties of nickel nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, vol. 282, pp. 28–31. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.05.023>
16. Vázquez M., Pirota K., Torrejón J., Navas D., Hernández-Vélez M. Magnetic behaviour of densely packed hexagonal arrays of Ni nanowires: Influence of geometric characteristics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, vol. 294, pp. 174–181. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.03.032>
17. Goodwin S., Peterson C., Hoh C., Bitther K. Targeting and retention of magnetic targeted carriers (MTCs) enhancing intra-arterial chemotherapy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, vol. 194, iss. 1–3, pp. 132–139. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00584-8](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00584-8)
18. Sellmyer D. J., Zheng M., Skomski R. Magnetism of Fe, Co and Ni nanowires in self-assembled arrays. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001, vol. 13, iss. 25, pp. R433–R460. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/25/201>
19. Osmanbeyoglu H. U., Hur T. B., Kim H.K. Thin alumina nanoporous membranes for similar size biomolecule separation. *Journal of Membrane Science*, 2009, vol. 343, iss. 1–2, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.07.027>
20. Nagalakshmi R., Rajendran S., Sathiyabama O., Pandiarajan M., Christy J.L. Corrosion behaviour of biomaterials in synthetic biological solutions. *European Chemical Bulletin*, 2013, vol. 2, iss. 4, pp. 171–179.
21. Zheng M., Menon L., Zeng H., Liu Y., Bandyopadhyay S., Kirby R. D., Sellmyer D.J. Magnetic properties of Ni nanowires in self-assembled arrays. *Physical Review B: Covering Condensed Matter and Materials Physics*, 2000, vol. 62, iss. 18, pp. 12282–12286. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.12282>
22. Thongmee S., Pang H. L., Ding J., Lin J.Y. Fabrication and magnetic properties of metallic nanowires via AAO templates. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, vol. 321, iss. 18, pp. 2712–2716. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.03.074>
23. Hwang J.-H., Dravid V. P., Teng M. H., Host J. J., Elliott B. R., Johnson D. L., Mason T.O. Magnetic properties of graphitically encapsulated nickel nanocrystals. *Journal of Materials Research*, 1997, vol. 12, iss. 4, pp. 1076–1082. <https://doi.org/10.1557/JMR.1997.0150>
24. Srinivasan V, Weidner J.M. An Electrochemical Route for Making Porous Nickel Oxide Electrochemical Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, vol. 144, iss. 8, pp. L210–L213. <https://doi.org/10.1149/1.1837859>
25. Nasirpouria F., Southern P., Ghorbani M., Irajizad A., Schwarzacher W. GMR in multilayered nanowires electro-deposited in track-etched polyester and polycarbonate membranes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, vol. 308, iss. 1, pp. 35–39. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.04.035>
26. Piraux L., Dubois S., Duvaill J.L., Ounadjela K., Fert A. Arrays of nanowires of magnetic metals and multilayers: Perpendicular GMR and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1997, vol. 175, iss. 1, pp. 127–136. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(97\)00157-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)00157-1)

### Информация об авторе

Федосюк Валерий Михайлович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор физико-математических наук, генеральный директор, заведующий лабораторией физики магнитных пленок, Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению (ул. П. Бровки, 19, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: fedosyuk@physics.by

### Information about the author

Valery M. Fedosyuk – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Physics and Mathematics), General Director, Head of the Laboratory of the Magnetic Films Physics, Scientific-Practical Materials Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus (19, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: fedosyuk@physics.by