

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
образования «Национальный исследовательский технологический университет  
«МИСИС»

На правах рукописи

Евстигнеева Светлана Алексеевна

Исследование корреляции структурных и магнитных свойств в одномерных микро- и  
наноструктурах на основе сплавов Fe-Co

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: Панина Лариса Владимировна  
доктор физико-математических наук,  
профессор кафедры  
Технологий материалов электроники, НИТУ «МИСИС»

Москва - 2023

Введение .....	3
Глава 1      Краткий обзор литературы .....	8
1.1      Обзор технологий получения металлических микро- и нанопроводов с аморфной и кристаллической структурой.....	9
1.2      Особенности магнитных свойств ферромагнитных микро- и наноразмерных проводов и методы их модификации из метастабильного изначального состояния.....	14
1.3      Применение ферромагнитных микро- и наноструктур для создания микроминиатюрных магнитных датчиков и/или сенсорных систем .....	38
1.4      Выводы по главе .....	46
Глава 2      Экспериментальные методы исследований структурных и магнитных свойств микро- и нанопроводов на основе Fe-Co сплавов.....	48
2.1      Метод частичной кристаллизации микропровода на основе Fe-Co сплавов.....	48
2.2      Методы проведения направленной кристаллизации микропроводов на основе Fe-Co сплавов .....	49
2.3      Методы структурно-магнитного анализа одно- и многофазных микропроводов	50
2.4      Выводы по главе .....	57
Глава 3      Исследование корреляции структурных и магнитных свойств аморфных, частично и полностью кристаллизованных микропроводов из сплавов на основе Co .....	58
3.1      Анализ структурных и магнитных свойств микропроводов $Co_{69}Fe_4Cr_4Si_{12}B_{11}$ , полученных при разной скорости закалки на воздухе.....	58
3.2      Методы направленной кристаллизации аморфных микропроводов Co сплавов.	61
3.2.1      Получение относительно магнитожёстких микропроводов при помощи термомагнитного отжига .....	61
3.2.2      Влияние токового отжига вблизи температуры кристаллизации на магнитную структуру микропроводов $Co_{71}Fe_5B_{11}Si_{10}Cr_3$ и $Co_{66.6}Fe_{4.28}B_{11.51}Si_{14.48}Ni_{1.44}Mo_{1.69}$ .....	74
3.3      Вывод по главе.....	79
Глава 4      Исследование магнитной структуры нанопроводов и нанотрубок Fe-Co сплавов, полученных методом электрохимического осаждения .....	81
Выводы .....	87
Список литературы .....	89

## Введение

Актуальным направлением развития наноэлектроники является усовершенствование элементной базы за счет использования микро- и наноструктур с различной морфологией и составом. Наиболее перспективными рассматриваются одномерные микро- и наноструктуры, такие как микро- и нанопровода, нанотрубки на основе ферромагнитных 3d- металлов. При этом необходимо решение таких научных задач, как установление корреляции между режимами синтеза и микроструктурой, что определяет магнитную структуру и природу процессов перемангничивания. Учитывая высокую магнитную анизотропию кристаллического кобальта, одномерные микро- и наноструктуры на его основе позволяют реализовать миниатюрные элементы с двумя магнитными стабильными состояниями (бистабильность), что открывает перспективы для их использования в устройствах магнитной памяти, а также в качестве миниатюрных датчиков, например, тактильных датчиков (Cilia Tactile Sensor) [1] для конструирования искусственной электронной кожи (e-skin) [2]. Другое важное приложение связано с конструированием систем миниатюрных постоянных магнитов для снижения энергопотребления в системах памяти, а также для создания сильно градиентных магнитных полей в системах иммуноанализа [3].

Магнитомягкие микропровода на основе сплавов кобальта перспективны для применений в сенсорных приложениях [4-6], а использование магнитотвердых элементов аналогичных размеров может обеспечить дополнительную функциональность. Например, для реализации линейности выходного сигнала магнитоимпедансных датчиков часто требуется дополнительное магнитное поле [3,7].

На магнитное состояние влияют многие факторы: химический состав, кристаллическая симметрия и размер кристаллитов, наличие аморфных фаз, геометрическая структура. В зависимости от этих факторов могут реализовываться различные типы магнитной анизотропии. Соответственно, исследование этих проблем является актуальной научной задачей.

### **Цель работы**

Установление корреляции микроструктуры и магнитных свойств в одномерных ферромагнитных микро- и наноматериалах для контролируемого модифицирования процессов перемангничивания.

### **Основные задачи**

В работе ставились следующие конкретные задачи:

1. Формирование магнитотвердых фаз и/или магнитной текстуры в ферромагнитных микропроводах в стеклянной оболочке путем контролируемой модификация их микроструктуры в процессе изготовления или кристаллизации из аморфного состояния.

2. Исследование влияния различных режимов отжига на структурные и магнитные свойства аморфных ферромагнитных микропроводов.

3. Формирование магнитотвердых фаз в нанопроводах на основе Fe-Co сплавов, полученных путем электроосаждения в мембранах полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с разными диаметрами пор 30,65,100 нм.

4. Исследование магнитных свойств нанотрубок из сплавов Fe-Co, полученных путем электроосаждения в мембранах полиэтилентерефталата (ПЭТФ).

### **Объекты исследования**

В работе исследовались два типа образцов:

1. Микропровода, полученные методом Тейлора-Улитовского, были предоставлены компанией MFTI Ltd, Кишинев. Провода производятся в стеклянной оболочке марки Ругех, внутренняя металлическая жила имеет аморфное или частично кристаллическое состояние. Были исследованы следующие серии образцов:

а. Образцы, полученные при разной скорости вытягивания в воздушной среде с целью получения как аморфного так и частично кристаллизованного состояния. Состав-  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{4.5}\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ , диаметр металлической жилы- 8 – 15мкм, толщина стеклянной оболочки- 2,5 – 6 мкм;

б. Аморфные образцы, полученные с закалкой в водной среде при вытягивании. Состав-  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{Cr}_3\text{B}_{11}\text{Si}_{10}$ , диаметр металлической жилы - 25мкм, толщина стеклянной оболочки 3 мкм, состав -  $\text{Co}_{67}\text{Fe}_{3.8}\text{B}_{11.5}\text{Si}_{14.6}\text{Ni}_{1.44}\text{Mo}_{1.69}$ , диаметрами металлической жилы 19 -25 мкм, толщина стеклянной оболочки 3 - 5 мкм.

2. Нанопровода на основе Fe-Co сплавов, и нанотрубки на основе Fe-Co и Fe-Ni сплавов, полученные методом электрохимического осаждения в мембранах полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с разными композиционными составами и разными диаметрами пор. Эти образцы были получены в Институте химии новых материалов, Белорусской академии наук, и в ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

### **Научная новизна**

Научная новизна данных исследований обусловлена разработкой способов получения одно и многофазных нано- и микромагнитных систем с контролируемыми магнитными параметрами, выявлением и демонстрацией возможности достижения магнитотвердого состояния ферромагнитных материалов в нано- и микропроводниковой геометрии без использования редкоземельных элементов.

Впервые для получения магнито жестких микро материалов (мю-магниты) было предложено использовать процессы кристаллизации аморфных микропроводов из сплавов на основе кобальта, который в кристаллическом состоянии обладает высокой

магнитокристаллической анизотропией. Однако наблюдаемые коэрцитивные силы в микропроводах из сплавов очень похожего состава могут существенно отличаться от 25 до 700 Э в зависимости от процедуры кристаллизации, что обусловлено формированием различных кристаллических фаз, имеющими разную энергию анизотропии. В данном исследовании были разработаны два метода кристаллизации, позволяющие контролируемо увеличивать коэрцитивность до 600 Э, что составляет почти максимальное значение для данных материалов. Это было достигнуто за счет образования кристаллической текстуры, а также оптимального размера кристаллитов. Кроме того, при определенных условиях возможно формирование двухфазных систем с разными коэрцитивными силами.

Сплавы FeNi и FeCo известны как превосходные магнитомягкие материалы. Однако в одномерных наноструктурах доминирующий вклад в магнитную анизотропию вносит эффект анизотропии формы. Были получены нанопроволочные матричные материалы из сплавов FeCo с поперечным размером включений порядка 30 нм, в которых изменение намагниченности реализуется путем когерентного вращения, что приводит к высокой коэрцитивной силе порядка 1.5 кЭ.

Предложен оригинальный способ улучшения магнитомягких свойств и температурной стабильности аморфных микропроводов с помощью отжига в узком температурном интервале вблизи температуры кристаллизации.

Анализ влияния режимов получения одномерных микро- и наносистем на основе сплавов кобальта на их структурные параметры позволил установить механизмы формирования микро- и нанопроводов с заданными физико-химическими свойствами, в частности, с определенными направлениями осей легкого намагничивания и высокими значениями эффективной магнитной анизотропии.

### **Практическая ценность работы**

Практическая важность данного исследования заключается в создании новых магнитно-жестких одномерных микро- и наноструктур, которые могут использоваться в микромагнитных системах для управления магнитными частицами и биологическими объектами (например, клетками), а также в микроминиатюрных сенсорных системах для подстройки операционного режима. Для достижения линейного режима работы сенсора часто необходимо применение дополнительных магнитных полей смещения. Это может быть сделано индуктивным методом, что усложняет конструкцию и увеличивает размер сенсорного элемента. Используя разработанные режимы отжига аморфных микропроводов, удастся увеличить их коэрцитивность с 0.25 Э до 625 Э, что обеспечивает стабильность работы сенсорного элемента.

Предложенная методика улучшения магнитомягких свойств аморфных микропроводов и улучшения их температурной стабильности важно для применения таких материалов в качестве сенсорных элементов, например, в магнитоимпедансных датчиках.

#### **Основные положения и результаты, выносимые на защиту:**

1. Метод направленной кристаллизации из аморфного состояния ферромагнитных микропроводов из сплавов на основе кобальта позволяет получить микропровода с увеличенной коэрцитивностью до 50 мТ за счет преимущественного роста Со-кристаллитов вдоль оси микропровода, при этом формируется и дополнительная магнитная фаза с более высокой коэрцитивностью до 120 мТ.

2. Метод кристаллизации аморфных микропроводов с помощью токового отжига позволяет устанавливать температуру отжига непосредственно вблизи температуры кристаллизации, что обуславливает формирование в основном однодоменных кристаллитов со средним размером 70 нм при сохранении небольшого объема (меньше 10%) аморфной фазы, и приводит к контролируемому изменению коэрцитивной силы до 60 мТ.

3. При уменьшении диаметра FeCo нанопроводов до 30 нм и оптимальном составе происходит преимущественный рост кристаллитов вдоль оси нанопровода, при этом реализуется максимальная коэрцитивная сила до 135 мТ за счет влияния анизотропии формы. Нанотрубки аналогичного состава не обнаруживают магнито жестких свойств, что обусловлено формированием вихревых магнитных структур.

#### **Достоверность результатов работы**

Результаты диссертационной работы были получены, используя современное измерительное и аналитическое оборудование. Структурные свойства исследовались методами ДСК (DSC 204F1, Netzsch Instrumentation), XRD (D8 ADVANCE ECO: CuK $\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.1540$  nm) и электронной микроскопией (JEM 2100, JEOL, Japan: 200 kV accelerating voltage). Магнитные свойства измерялись с помощью индуктивных методов (магнитомягкие материалы) и вибрационными методами (магнито жесткие материалы). Эксперименты физически обоснованы и повторно воспроизводимы. Полученные результаты согласуются с результатами, ранее полученными другими исследователями для аналогичных систем. Результаты работы докладывались на международных конференциях, а также опубликованы в журналах с высоким импакт фактором, в том числе входящих в Q1.

#### **Личный вклад автора**

Автор выполнила критический анализ литературы по теме диссертационной работы, принимала участие в обсуждении постановки задач, выполнила значительный объем экспериментальных исследований, принимала участие в разработке теоретических моделей,

формировании научных положений и выводов, обработке и обобщении полученных результатов, написании публикаций.

### **Апробация работы**

Результаты работы представлялись на следующих международных конференциях:

1. The 8th International Workshop on Magnetic Wires, г. Светлогорск (Россия), 21-22 августа 2019 г. (стендовый доклад, очно)
2. Joint European Magnetic Symposia (JEMS 2019), г. Упсала (Швеция), 26-30 августа 2019 г. (стендовый доклад, очно)
3. XXIV Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (НМММ-2021), г. Москва (Россия), 1-6 июля 2021 г. (устный доклад, онлайн)
4. INTERMAG 2021, г. Лион (Франция), 26-30 апреля 2021 г. (стендовый доклад, онлайн)
5. The IV International Baltic Conference on Magnetism, г. Светлогорск (Россия), 29 августа – 2 сентября 2021 г. (устный доклад, очно)

### **Публикации**

По материалам диссертации были опубликованы 5 статей, 5 входящих в базу данных WOS/SCOPUS.

### **Структура и объем диссертации**

Содержание диссертации - введение, четыре главы, список литературы из 174 наименований и заключения. Работа представлена на 101 странице, имеет 3 таблицы и 65 рисунков.

## Глава 1      Краткий обзор литературы

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор, посвященный обсуждению особенностей наиболее распространенных технологий получения ферромагнитных микропроводов и синтеза одномерных наноструктур на основе сплавов переходных 3d металлов (Fe, Co, Ni), анализу структурных и магнитных свойств микро- и наноструктур на основе 3d металлов (Fe, Co, Ni). Особое внимание уделено исследованию влияния различных методов термомагнитной обработки на структурные и магнитные свойства микро- и наноструктур. Подчеркнуто, что исследования в данной области ведутся во многих ведущих лабораториях (Китай, Испания, США). В конце первой главы сформулированы основные цели и задачи исследования на основе проведенного анализа.

Магнитофункциональные экономичные материалы с легко настраиваемыми магнитными свойствами и малыми размерами пользуются большим спросом во многих технологических приложениях, таких как датчики слабых магнитных полей, медицина, микроэлектроника, автомобильная и авиационная промышленность, среды для записи информации и др. В том числе особый интерес представляют материалы для сенсорных систем с дистанционным опросом, например, для осуществления неразрушающего контроля структурной целостности композитных материалов. Для построения таких устройств доступен широкий спектр магнитных материалов, среди которых выделяются аморфные ферромагнетики [8-10], которые доступны на рынке. Магнитные сенсорные системы/датчики [11] в целом основаны на детектировании под действием определенного внешнего воздействия изменений магнитной проницаемости, сопротивления, фазы и амплитуды электрического сигнала (вследствие изменения ориентации намагниченности). В свою очередь, известно, что магнитная проницаемость материалов определяется их магнитной анизотропией, структурной однородностью (в том числе поверхности), формой, а также внешним магнитным полем (частота, напряженность). Многие эти факторы могут влиять на выходные характеристики датчиков, нацеленных на определение конкретных физических параметров. Поэтому важно при разработке учитывать влияние этих факторов на уровень полезного сигнала по отношению к уровню фонового шума. Многие эти ограничения подробно проанализированы для сенсорных элементов на основе аморфных и нанокристаллических ферромагнитных материалы [12].

Микро- и нанообъекты цилиндрической формы представляют особый интерес, благодаря особенностям их магнитной анизотропии и микромагнитной структуры, магнетокалорическому эффекту, динамике доменных границ, высокочастотному импедансу, магнитной зависимости электрической поляризации. Микропровода перспективны для применений в сенсорных устройствах и биоинженерии, а область применений нанопроводов включает спинтронику,

логические устройства и новые носители магнитной записи. Ферромагнитные нано- и микропровода относятся к числу наиболее изученных материалов, в которых обнаружено множество практически важных физических эффектов. В настоящее время они рассматриваются как основные элементы гибкой электроники, благодаря возможности управления их геометрией и свойствами.

### 1.1 Обзор технологий получения металлических микро- и нанопроводов с аморфной и кристаллической структурой

Аморфные сплавы металлов можно получить разными физико-химическими методами, которые условно разделяются на группы, которые представлены на Рисунок 1.1

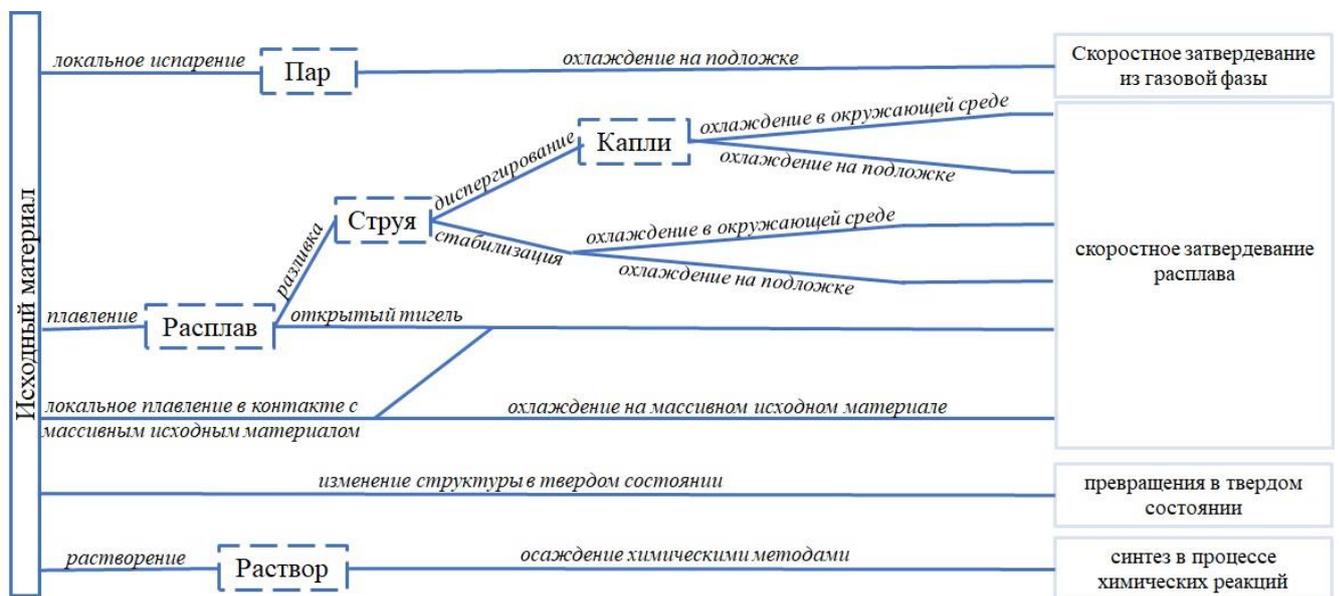


Рисунок 1.1 – Классификация методик изготовления аморфных металлических сплавов

Технологии производства микро- и наноразмерных проводов цилиндрической формы и лент из металлических сплавов существуют еще с начала XX века. Одним из традиционных способов получения литого микропровода является способ Волластона [13], с помощью которого можно получать провода диаметром менее 0,5мм. Заготовка исходного материала подвергалась волочению с помощью вспомогательной заготовки другого металла, размеры которых друг относительно друга не меняются в течение всего процесса совместной деформации. После окончания процесса волочения оболочка из вспомогательного сплава удаляется электрохимическими методами. Методом «выдавливания» в вакууме в стяжном устройстве при температуре ниже температуры плавления Overcash D.R. и др. получали монокристаллические нитевидные волокна Bi (~ 1500 Å) [14].

С развитием литографических процессов в производстве полупроводниковой электронной компонентной базы были разработаны и литографические методы получения микро- и

нанопроводов. D. E. Prober и др. разработали метод ступенчатой фотолитографии для изготовления узких ( $< 200 \text{ \AA}$ ) лент (Pt) из тонких металлических пленок [15]. Flanders D. C. и White A. использовали электронно-лучевую литографию высокого разрешения для производства массивов Ni и Cu лент шириной до  $150 \text{ \AA}$  [16]. В целом все эти методы являются довольно трудоемкими, обеспечивают лишь возможность изготавливать короткие по длине провода и имеют низкую производительность по выходу структурно идентичных друг другу проводов.

Наиболее распространенными в промышленном производстве микропроводов являются методы, основанные на вытяжке провода из расплава металлов. Данные способы позволяют получать совершенные кристаллические структуры (в том числе монокристаллы) за счет роста в свободном объеме (вероятность появления в нем напряжений при затвердевании минимальна).

К числу наиболее эффективных относятся методы, которые основаны на использовании эффекта текучести расплава металла и сплавов в термопластичной, формообразующей оболочке. Впервые тонкие металлические микропровода (Pb, Sb, Bi, Au, Ag, Cu, Fe, Sn, Cd, Co, Ga) в стеклянной изоляции были получены Тейлором в 1924 [17,18]. Сущность данного метода заключается в нагреве газовой горелкой навески металла в горизонтально расположенной трубке до смятения трубки и плавления металла с последующим быстрым вытягиванием трубки. Метод не получил широкого применения из-за ограниченной длины получаемого микропровода и неконтролируемости его геометрических параметров.

Одним из простейших способов изготовления одиночного непрерывного провода со стеклянным покрытием долгое время являлся метод формирования «спинингование». В данном методе также, как и в предыдущем, материнский сплав загружался в кварцевое сопло и подвергался индукционной плавке. Струя расплавленного металла под давлением выбрасывалась через отверстие кварцевого сопла во вращающийся слой воды (барабан). Данным способом получили аморфные микропровода Fe, Fe-Co сплавов в стеклянной оболочке диаметром 60-300 мкм, длиной 15 – 40 см [19,20]. Также в [21] этим методом была продемонстрирована возможность получения толстых микропроводов на основе сплавов Pd и Ni. Длина изготавливаемого провода данным методом, как правило, ограничена характеристиками (диаметром) барабана с охлаждающей средой.

Новый способ получения микропроводов из различных сплавов был предложен в 1948 г Улитовским [22], который по сути являлся модификацией метода Тейлора. В результате дальнейших модификаций метода [23] были получены ферромагнитные микропроводы на основе Fe [24,25], FeCo [26], Cu-Mn-Ni [27].

Современная технологическая установка представлена на рисунке 1.2. Навеска металла внутри стеклянной трубки, расположенной вертикально, подвергается воздействию высокочастотного электромагнитного поля, и при размягчении трубка с металлом вытягивается

в капилляр, который затем захватывался приемным устройством с катушкой и наматывается на приемную катушку, «бабину».



Рисунок 1.2 – Внешний вид установки для изготовления микропроводов в стеклянной оболочке по методу Тейлора-Улитовского

Магнитное поле индуктора обеспечивает поддержание металла в средней части индуктора во взвешенном состоянии в виде микрованны, таким образом осуществляется непрерывное заполнение жидким металлом капилляра. Как правило, на пути от микрованны до приемной катушки микропровод проходит через охлаждающую среду (вода, масло), которая выступает в роли катализатора процесса формирования конечной структуры микропровода. Есть несколько режимов подачи материала металлической жилы: «капельный» - расход металла на формирование жилы ограничивается массой исходной навески, дальнейшее добавление навески, как правило, приводит к нарушению процесса получения и повторной отладки; «непрерывный» - уровень металла в микрованне непрерывно восполняется вводимым в нее стержнем шихтового металла. Данный метод позволяет получать микропровода достаточно длинных отрезков. В зависимости от скорости охлаждения могут образовываться различные метастабильные фазы: пересыщенный твердый раствор, микрокристаллические и аморфные фазы. В некоторых случаях образуется смешанная микроструктура, состоящая из нано- или микрокристаллов, включенных в аморфную матрицу.

Формирование микропровода в стеклянной изоляции зависит от физико-химических процессов [28,29], которые протекают в микрованне под воздействием высоких температур и поля высокочастотного индуктора. Практически все металлы и сплавы вступают в процессе литья в активное взаимодействие со стеклом (материалом капилляра) с образованием в расплаве шихты исходного металла и его силикатов и окислов, которые концентрируются в переходном

слое между стеклом и жилой. Концентрация силикатов и оксидов металла в расплаве увеличивается с увеличением времени нахождения расплава металла в микрованне под воздействием высоких температур в контакте с большой массой стекла. Наличие такого переходного слоя, величиной в сотые доли микрона, никак существенно не отражается на магнитных свойствах микропровода, но обеспечивает «смачиваемость» на границе металл-стекло. В процессе вытягивания в охлаждающей среде стеклянного капилляра с жидким металлическим расплавом внутри будет происходить фазовый переход из жидкого состояния в твердое (кристаллизация), который характеризуется сокращением объема. Если скорость охлаждения будет достаточно высока, жидкое состояние может сохраняться вплоть до температуры стеклования, то есть будет происходить переход из жидкого состояния в аморфное, и в данном случае процесс не будет характеризоваться скачкообразным изменением объема. Температура стеклования сильно зависит от скорости охлаждения, то есть изменяя скорость охлаждения можно сдвигать температуру стеклования на несколько градусов. Многие материалы могут быть переведены в аморфное состояние при достаточно высокой скорости охлаждения, достаточной для подавления зародышеобразования [30]. Структура аморфных металлических материалов зависит от состава сплава и типа межатомной связи между его компонентами, а также от факторов, таких как размер и валентность атомов, электроотрицательность и сжимаемость. Усиление межатомного взаимодействия и замедление диффузии компонентов способствуют аморфизации металлического сплава.

Наиболее эффективным путем поиска методов изготовления нанопроводов была адаптация известных технологий изготовления аморфных микропроводов на более малую размерность. Используя метод Тейлора-Улитовского удалось изготовить субмикронные провода и нанонити с диаметром металлической жилы от 900 до 90 нм [31]. Однако уменьшение диаметра провода создало множество технических трудностей, связанных с большой скоростью волочения и необходимости компенсации сопровождающих вибраций, которые могли повлиять на непрерывность процесса литья провода. По этой же причине увеличивается поверхностное натяжение расплавленного сплава при его непрерывном течении через размягченный стеклянный капилляр. Типичную длину нанопроводов, полученных по данной методике, составляет порядка десятков сантиметров. Следует отметить, что с помощью других методов, например электроосажденные, позволяющих получать нанопровода с аналогичной цилиндрической симметрией, длина не превышает нескольких десятков микрометров [32, 33].

Еще одним методом получения непрерывных проводов в аморфном состоянии диаметром в диапазоне 50–2000 нм является метод газового распыления [34]. Материнский сплав, как и в методах вытягивания микропроводов из сплава, рассмотренных выше, разогревался в кварцевом сопле высокочастотным нагревателем. Затем расплав вытеснялся перепадом давления в газовое

сопло, где высокоскоростными газовыми струями (например, аргона) фрагментировался. Формы и размеры фрагментов могут варьироваться в зависимости от ускоряющей силы давления струи газа и вязкости расплавленного сплава. Массив нанопроводов в конечном счете представляет собой клубок из нанонитей, и сепарирование на отдельные нанопровода может быть затруднено. Также синтезировать цилиндрические нанопровода с диаметром в диапазоне до 100 нм можно методами литографии [35] и осаждения, индуцированное сфокусированным электронным лучом [36].

К химическим методам изготовления нанопроводов относится полиольный метод. В данном методе в качестве растворителя и/или восстановителя используются многоатомные спирты. Использование полиолов позволяет получать более высокодисперсную суспензию частиц, так как полиолы дополнительно координируются ионами металлов на поверхности частиц и тем самым ограничивают рост частиц. Данным методом можно вырастить удлиненные нанопровода на основе сплавов Co диаметром от 8 до 40 нм и длиной от 50 до 400 нм, путем контролируемого восстановления солей металлов в жидкости. Важно отметить, что нанопровода были получены с заостренной эллипсоидальной формой концов стержней [37], что представляет интерес для формирования структурированных магнитных наноструктур.

Авторы [38] изготовили нанотрубки (диаметр 100-200 нм, толщина стенок 1-10 нм) составом Fe, Ni, Pb и CoFe при помощи золь-гель метода внутри пор в шаблонах из оксида алюминия. Внешний диаметр нанотрубок можно контролировать путем изменения диаметра пор в шаблоне, а толщину стенок - контролируя концентрацию ионов металла в растворе солей металла и времени погружения-отжига-погружения.

Метод электрохимического осаждения металлических наноструктур в порах шаблонов позволяет манипулировать физическими и химическими свойствами наноструктур путем варьирования условий проведения процесса: состава электролита, потенциала и времени осаждения, а также параметрами шаблона (Рисунок 1.3).

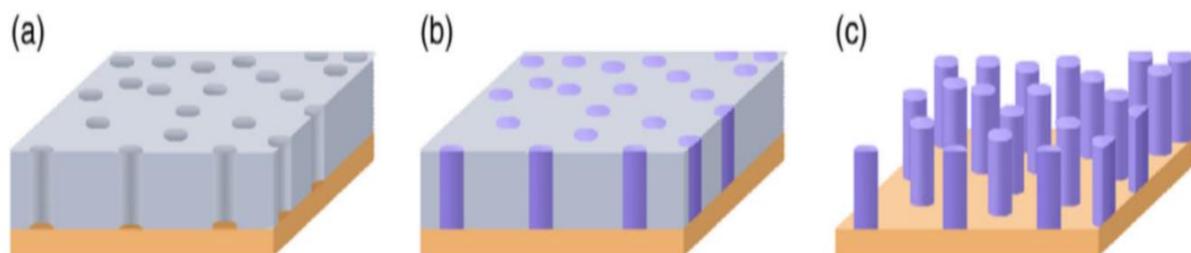


Рисунок 1.3 – Схематическая иллюстрация этапов электроосаждения: (а) создание проводящего слоя на «нижней» поверхности, (б) рост нанопроводов/трубок внутри пор и (в) стравливание мембраны [39]

Этот метод дает возможность создавать нанопровода/трубки заданной длины и с контролируемой структурой, а значит представляет интерес как способ управления магнитными свойствами наноструктур. Также использование шаблонов позволят контролировать ориентацию роста наноструктур. В процессе электроосаждения из прекурсора (растворы солей металлов) электрохимически восстанавливается металл путем прямого переноса электронов с рабочего электрода, таким образом в порах шаблона формируется наноструктура (самоорганизованный рост). Потенциал, приложенный к электродам, напрямую влияет на скорость генерации электронов, а также на зарождение и рост кристаллов металла. В качестве шаблонов можно использовать различные пористые материалы: на основе кремния [40], анодированный оксид алюминия [41,42], мембраны, изготовленные методом литографии [43], полимерные трековые матрицы [44-46]. Среди этих шаблонов наиболее популярными материалами, которые используют для производства нанопроводов, это анодированный оксид алюминия (ААО) и полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Матрицы ААО обычно получают путем двухэтапного анодирования поверхности алюминия [47]. Эти матрицы устойчивы к температуре, и полученные наноструктуры внутри таких мембран можно отжигать для модификации их микроструктуры. В шаблонах ААО можно получить высокую плотность и равномерное распределение пор, однако ограничена возможность варьирования диаметра пор (диаметр нанопроводов/трубок). Кроме того, зачастую невозможно получить все поры строго цилиндрической формы [48]. Полимерные трековые мембраны [44] перспективны для использования в разработке гибкой электроники на их основе. Один из методов изготовления: облучение тонких полимерных пленок (таких как поликарбонат, полиэтилентерефталат [ПЭТФ] и полиимид) быстрыми тяжелыми ионами. Поры распределены в матрице неравномерно, но основные параметры, такие как плотность и диаметр пор, можно независимо варьировать в широком диапазоне, как и соотношение диаметр к длине в диапазоне 1 – 1000 [44]. Возможно выращивание как металлических [42], так и полупроводниковых [20] наноструктур.

## 1.2 Особенности магнитных свойств ферромагнитных микро- и наноразмерных проводов и методы их модификации из метастабильного изначального состояния

Микропровода в аморфном виде представляют интерес, который во многом сохраняется на протяжении многих лет в связи с их необычной структурой, во многих случаях уникальными свойствами, а также возможностью получения нанокристаллических материалов из аморфных сплавов. Свойства аморфных сплавов отличаются от свойств кристаллических материалов того же состава. С помощью различных внешних воздействий (нагрев, деформация, облучение или

магнитная обработка) структуру аморфной фазы и её магнитные свойства можно существенно изменить, что будет подробно рассмотрено дальше.

Магнитомягкие сплавы на основе Fe, Co и Ni отличаются высокой остаточной намагниченностью, низкими потерями при перемагничивании (из-за низкой магнитокристаллической анизотропии). Для сплавов с большим содержанием Fe характерна высокая магнитная проницаемость, а при большом содержании Co - близкая к нулю магнитострикция. Магнитомягкие характеристики аморфных сплавов можно легко модифицировать с помощью релаксационных отжигов и отжигов в магнитном поле или в присутствии внешней нагрузки.

Наибольший интерес с точки зрения практического применения представляют аморфные сплавы  $(\text{Co, Fe, Ni})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$  (Рисунок 1.4), так как они обладают высокой индукцией насыщений (1,6 Тл) при комнатной температуре.

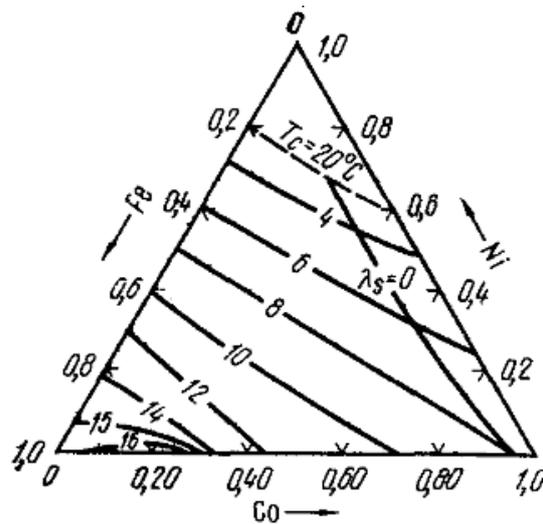


Рисунок 1.4 – Магнитная индукция насыщения при комнатной температуре аморфных сплавов  $(\text{Co, Fe, Ni})_{78}\text{Si}_8\text{B}_{14}$  (цифры у кривых, 0,1Тл) и составы, соответствующие почти нулевой магнитострикции [49]

В первую очередь магнитные свойства микропроводов будут зависеть от сформированной в результате их изготовления структуры. При быстром охлаждении во время вытягивания микропроводов по методу Тейлора-Улитовского не образуются кристаллическая структура, при температурах ниже температуры плавления образуется переохлажденная жидкость. С уменьшением температуры увеличивается степень переохлаждения, скорость движения атомов в жидкости снижается (вязкость увеличивается, а коэффициент диффузии уменьшается) и замедляется настолько, что не происходит кристаллизация и образование периодических атомных упорядочений. Вместо этого образуется твердое тело, структура которого подобна

структуре переохлажденной жидкости. Фазовая структура в результате такой закалки неравновесная, не метастабильное закаленное состояние релаксирует до метастабильного (локальный минимум свободной энергии).

Как показано в [51,52,59], внутри металлического ядра и стеклянного покрытия возникают значительные механические напряжения в результате различия термического расширения стеклянного покрытия и металлической жилы. Внутренние напряжения чувствительны к внешнему воздействию (температура, механические напряжения), которое в первую очередь приводит к их релаксации. Процесс релаксации обычно включает в себя обратимые (изменение химического ближнего порядка) и необратимые (изменение топологического порядка) структурные изменения. Объем, вязкость, диффузионная подвижность и хрупкость, как правило, изменяются необратимо при релаксации. Наведенная магнитная анизотропия, модуль Юнга, теплоемкость, коэрцитивная сила, температура Кюри могут изменяться как обратимо, так и необратимо. Скорость релаксации определяется свободным объемом (меньше свободный объем, медленнее структурные перестройки). Например, подробные теоретические исследования влияния свободного объема и релаксационные процессы на  $T_{\text{Кюри}}$  микропроводов сплавов Fe-Zr и Fe-Ni были представлены в работах [53,54]. При нагреве до достаточно высоких температур появляется возможность смещения атомов на большие расстояния (за счет диффузии). В реальных сплавах структурные изменения при нагреве претерпевают несколько этапов структурных изменений в аморфной фазе, которые трудно отделить друг от друга: уменьшение свободного объема (структурная релаксация), изменение параметров геометрического (топологического) ближнего порядка, изменение параметров химического ближнего порядка [55]. Изменение топологического (например, возникают небольшие кристаллические кластеры) и химического ближнего порядка (фазовое расслоение) предшествуют обычно кристаллизации. Так в [56] было показано, что в сплаве состава  $\text{Fe}_{67}\text{Co}_{18}\text{B}_{14}\text{Si}_1$  в исходно аморфной однородной фазе после нагрева до 400-600 К образовывались области Fe-Co и области, обогащенные бором (области с разным типом ближнего порядка (окружения)). Концентрационное перераспределение компонентов в аморфной фазе может происходить не только до начала кристаллизации, но и в процессе первичной кристаллизации, когда состав возникающих кристаллов отличается от состава матрицы. Химическое окружение будет определять, в том числе, и формирование кристаллизованных фаз. В следствии чего, в процессе кристаллизации может происходить фазовое расслаивание аморфной фазы. Так во многих работах, например, на примере систем Al-Si-Ni, Al-Ge-Ni [57], Pd-Si-Sb [58], Ni-Mo-P/B [59], была показана независимая кристаллизация нескольких аморфных фаз, которые выделились в процессе термического нагрева, при температурах выше или ниже температуры стеклования. Важным следствием процессов фазового расслоения в аморфном состоянии является возможность управления

структурой, образующейся при кристаллизации. Если кристаллизации предшествует отделение аморфной фазы, можно получить нанокристаллическую структуру, которую невозможно получить при обычном отжиге.

В энергию магнитной анизотропии  $E_m$  (формула (1)) вклад будут вносить магнитокристаллическая анизотропия  $E_{cr}$ , магнитоупругие взаимодействия  $E_{me}$ , а в результате отжигов в различном режиме также надо учитывать вклад наведенной анизотропии  $E_u$ .

$$E_m = E_{cr} + E_{me} + E_u \quad (1)$$

Энергии магнитокристаллической, магнитоупругой и наведенной анизотропий описываются формулами (2)-(4):

$$E_{cr} = -K \left( n_k \cdot \frac{M}{M_s} \right)^2 \quad (2)$$

$$E_{me} = -\frac{3}{2} \lambda_s \left( \hat{\sigma} \frac{M}{M_s} \right) \cdot \frac{M}{M_s} \quad (3)$$

$$E_u = -K_u \left( n_u \cdot \frac{M}{M_s} \right)^2 \quad (4)$$

где  $K$  и  $n_k$  — величина и направление кристаллической анизотропии;

$K_u$  и  $n_u$  — величина и направление кристаллической анизотропии

$M_s$  — намагниченность насыщения;

$\lambda_s$  — константа магнитострикции;

$\hat{\sigma}$  — тензор механических напряжений, включающий внутренние и приложенные напряжения.

Доменные структуры являются результатом сложного энергетического баланса между вкладами энергии магнитостатических полей рассеяния, магнитной анизотропии и обменной энергией (в том числе поверхностная энергия доменных стенок) [60]. В магнитомягких материалах энергия поля рассеяния значительно превышает энергию анизотропии и доменной стенки. Таким образом, доменная граница находится в состоянии свободных спиновых конфигураций. Геометрическое расположение доменов определяется магнитной анизотропией, энергией доменной границы и формой образца. Ферромагнитные микропровода в стеклянной оболочке имеют сложную магнитную структуру [61-64].

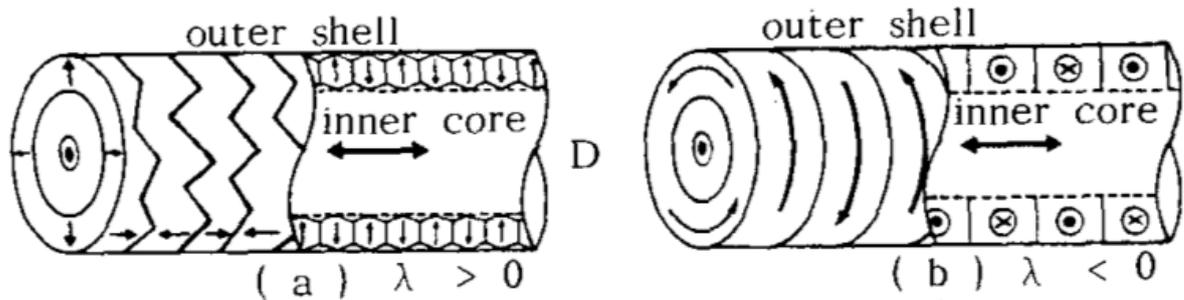


Рисунок 1.5 – Модель доменной структуры для аморфных микропроводов с (а) положительным и (б) отрицательным знаком коэффициента магнитострикции

В результате изготовления сначала затвердевает внешняя оболочка (стекло), а затем затвердевает внутреннее ядро (металлическая жила), таким образом формируя сильные остаточные напряжения в радиальном направлении, которые находятся в противоположных направлениях на границе раздела стекла и металлической жилы. Внутри микропровода имеются крупные цилиндрические домены, намагниченные вдоль оси микропровода, что в основном обусловлено вкладом эффекта формы, возникающего в результате более медленного охлаждения в процессе изготовления. Также в поверхностном слое микропровода сформирована структура, состоящая из поверхностных более мелких доменов, ориентированных перпендикулярно оси провода и возникающих из-за распределения внутренних напряжений.

В зависимости от величины внутренних напряжений и магнитострикции в аморфных микропроводах можно наблюдать три типа петель магнитного гистерезиса [65]. В микропроводах с отрицательной магнитострикцией магнитоупругая энергия превышает магнитоэластическую, а ось легкого намагничивания устанавливается перпендикулярно (по окружности) оси микропровода. Как следствие, при приложении внешнего аксиального магнитного поля, намагниченность вращается от круговой к осевой ориентации, демонстрируя минимальный и наклонный гистерезис. При положительной константе магнитострикции магнитоупругая анизотропия приводит к образованию осевых легких осей, что усиливает анизотропию формы. В таком случае при приложении аксиального магнитного поля наблюдается петля с одним или несколькими большими скачками Баркгаузена [62] (эффект бистабильности), в следствие наличия одно- или квазиоднодоменной структуры. Происхождение бистабильного характера перемагничивания обусловлено высоким значением плотности энергии доменной стенки, которая заставляет доменную границу распространяться вдоль оси провода для осуществления перемагничивания с минимальной энергией магнитного поля. Главная отличительная особенность бистабильного магнитного поведения, которая перспективна для использования в сенсорных приложениях, наличие двух устойчивых положения намагничивания, которые сохраняются (не размагничиваясь) при наличии воздействия на микропровод магнитных полей,

меньших переключющего поля (коэрцитивной силы). При малом отрицательном значении константы магнитострикции может иметь место «компенсация анизотропии». Здесь магнитоупругая энергия имеет тот же порядок, что и магнитоэстатическая энергия. Процесс намагничивания происходит сначала за счет движения доменных стенок, а затем за счет изменения ориентации намагничивания.

Важно отметить, что у микропроводов, изготовленных с одинаковым химическим составом, но с разными соотношениями диаметров жилы к общему (вместе со стеклянной оболочкой), могут отличаться петли магнитного гистерезиса (Рисунок 1.6) в следствие разного вклада внутренних напряжений [66].

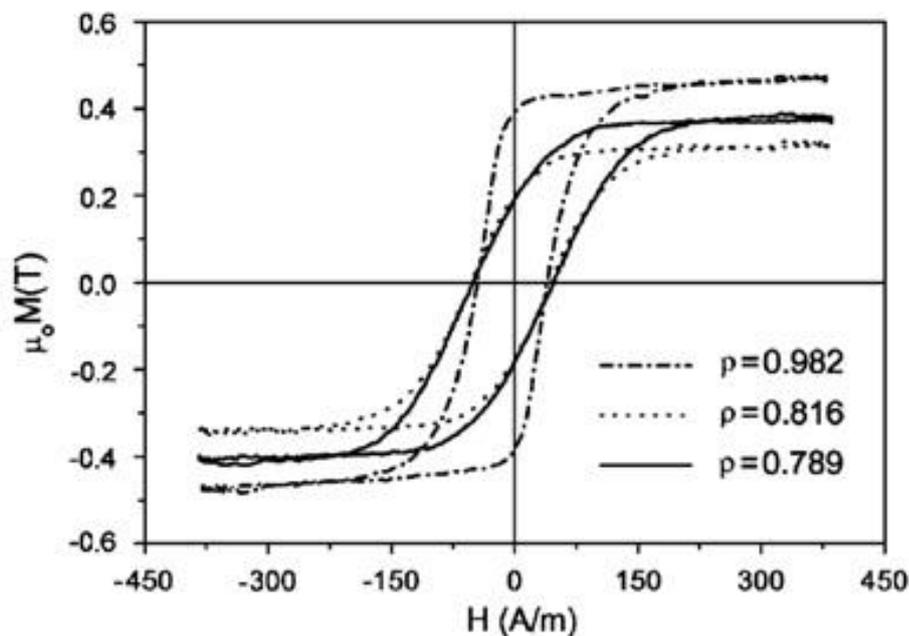


Рисунок 1.6 – Петли гистерезиса микропроводов  $\text{Co}_{67}\text{Fe}_{3.85}\text{Ni}_{1.45}\text{Si}_{14.5}\text{B}_{11.5}\text{Mo}_{1.7}$  различной геометрии [66]

Удаление стеклянного покрытия является способом регулирования магнитоупругой энергии. После удаления стеклянного покрытия химическим травлением (в разбавленной плавиковой кислоте) в микропроводах  $\text{Co}_{70.5}\text{Mn}_{4.5}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  было зафиксировано постепенное изменение формы петли гистерезиса (Рисунок 1.7) от линейной с низкой коэрцитивной силой до почти прямоугольной [67].

Еще один яркий пример изменения типа анизотропии при удалении стеклянной оболочки был продемонстрирован в работе [68]. Кривые намагничивания для проводов в аморфном состоянии со стеклянной оболочкой и без показаны на Рисунок 1.8. В микропроводе состава  $\text{Co}_{66.94}\text{Fe}_{3.83}\text{Ni}_{1.44}\text{B}_{11.51}\text{Si}_{14.59}\text{Mo}_{1.69}$  после снятия стекла изменился тип преобладающей

анизотропии с циркулярной на осевую. В этом случае произошло изменение знака магнитострикции с отрицательного на положительный вследствие зависимости магнитострикции от внутренних напряжений. В случае микропровода состава  $\text{Co}_{23.67}\text{Fe}_{7.14}\text{Ni}_{43.08}\text{B}_{13.85}\text{Si}_{12.26}$  (положительная магнитострикция) тип гистерезиса после удаления стекла не изменяется, но коэрцитивность уменьшилась с 51 до 20 А/м, что отражает влияние внутренних напряжений, вызванных стеклянной оболочкой.

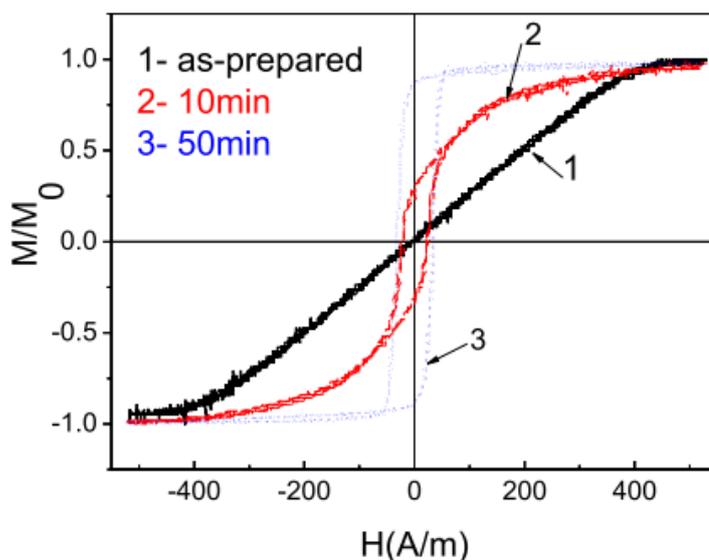


Рисунок 1.7 – Кривые намагничивания микропровода  $\text{Co}_{70.5}\text{Mn}_{4.5}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  с постепенно удаляемой стеклянной оболочкой в течение 10 и 50 мин [67]

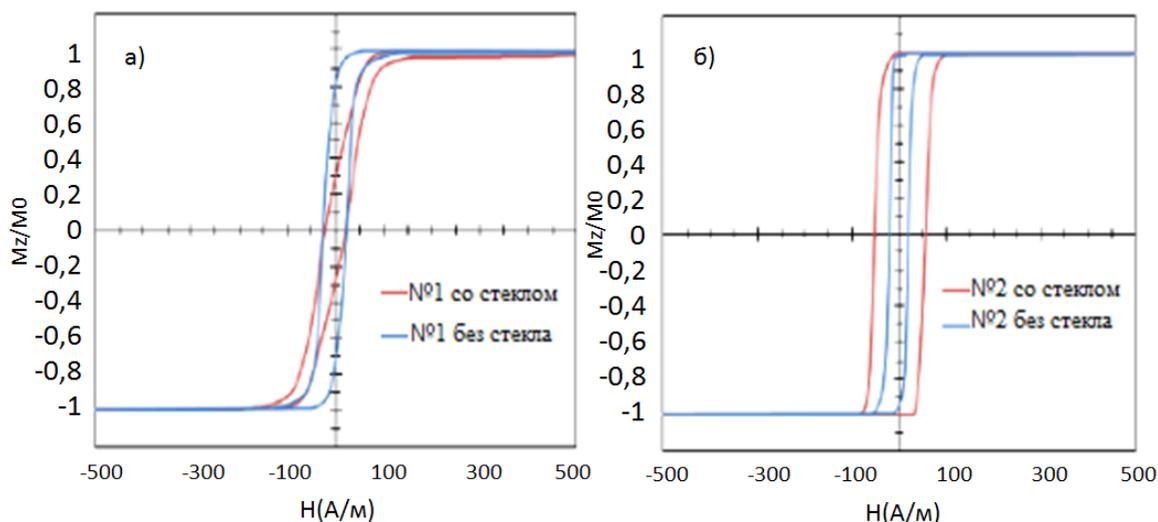


Рисунок 1.8 – Петли гистерезиса микропроводов

(а) –  $\text{Co}_{66.94}\text{Fe}_{3.83}\text{Ni}_{1.44}\text{B}_{11.51}\text{Si}_{14.59}\text{Mo}_{1.69}$  и (б) –  $\text{Co}_{23.67}\text{Fe}_{7.14}\text{Ni}_{43.08}\text{B}_{13.85}\text{Si}_{12.26}$  в аморфном состоянии (в стеклянной оболочке) и после снятия стекла [68]

Подбирая сплавы с низкой магнитострикцией, а также при помощи отжига (релаксации внутренних напряжений), можно уменьшить магнитоупругую анизотропию. Однако, устраняя влияние внутренних напряжений, угловое распределение ориентации легких осей локальной анизотропии может иметь высокую степень разброса и приводит к изменению петли магнитного гистерезиса на округлую форму с относительно высокой коэрцитивной силой и низкой магнитной проницаемостью. К сплавам с околонулевой магнитострикцией относятся сплавы типа (Co-Fe)(Si/P-B) с содержанием Fe около 5%, также сплавы, легированные никелем [69,70], сплавы с замененным Fe на Mn и др. [71]. В аморфных сплавах Co с металлоидами (Me) магнитострикция отрицательная и нечувствительна к типу Me. В работе [71] было показано, что в сплавах Co с немагнитными металлами (Ti, Zr, Nb и др.) магнитострикция изменяется от положительных значений до отрицательных по мере уменьшения атомного размера этих металлов.

В целом для аморфных проводов композиционная зависимость коэффициента магнитострикции подчиняется тому же правилу, что и для сплавов в целом [72], но для микропроводов с околонулевой магнитострикцией может еще сильно зависеть от распределения механических напряжений. В работах [67,73] было показано, что при термическом отжиге (при температурах выше [73] или ниже  $T_{\text{Кюри}}$  [67], в следствии релаксации внутренних напряжений, знак коэффициента магнитострикции претерпевал изменения: в сплавах  $\text{Fe}_{47.42}\text{Ni}_{26.6}\text{Si}_{11}\text{B}_{12.99}\text{C}_{1.99}$  происходило уменьшение коэффициента магнитострикции при увеличении времени отжига (Рисунок 1.9а), а в сплавах  $\text{Fe}_{3.9}\text{Co}_{67}\text{Ni}_{1.5}\text{B}_{11.5}\text{Si}_{14.5}\text{Mo}_{1.6}$  - изменялся знак с отрицательного на положительный (Рисунок 1.9б).

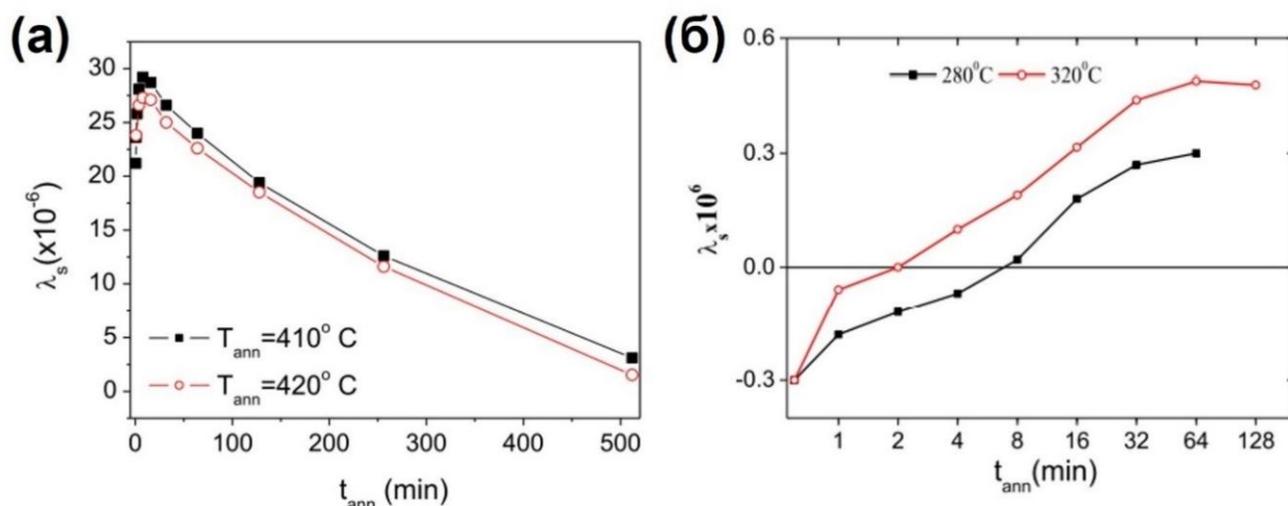


Рисунок 1.9 – Влияние условий отжига на коэффициент магнитострикции

(а) -  $\text{Fe}_{47.42}\text{Ni}_{26.6}\text{Si}_{11}\text{B}_{12.99}\text{C}_{1.99}$  [ (73)] и (б) -  $\text{Fe}_{3.9}\text{Co}_{67}\text{Ni}_{1.5}\text{B}_{11.5}\text{Si}_{14.5}\text{Mo}_{1.6}$  [67]

Однако при отжиге выше  $T_{\text{Кюри}}$  изменение магнитострикции может быть связано также с формированием наведенной анизотропии. Снятие стеклянной оболочки приводит к небольшому росту значения магнитострикции (Рисунок 1.10), что для сплавов с околонулевым коэффициентом магнитострикции также может привести к смене знака магнитострикции.

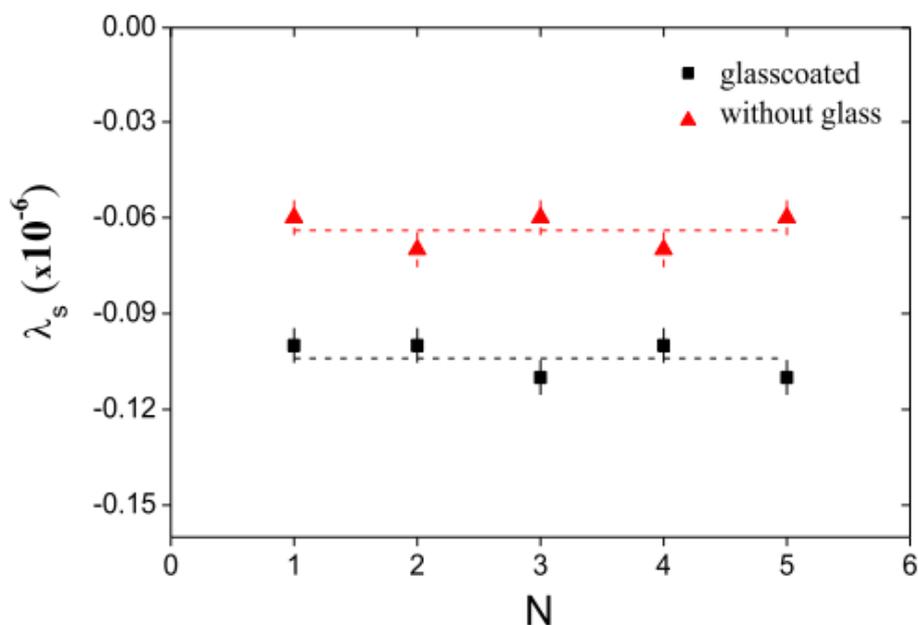


Рисунок 1.10 – Влияние удаления стеклянного покрытия на значения  $\lambda_s$  микропроводов  $\text{Fe}_{3.83}\text{Co}_{66.94}\text{Ni}_{1.44}\text{B}_{11.51}\text{Si}_{14.59}\text{Mo}_{1.69}$  [73]

Различные элементы в качестве добавок в сплав FeCo также будут влиять и на другие магнитные свойства материала. Так, аморфные сплавы на основе CoFe, содержащие Cr, имеют пониженную  $T_{\text{Кюри}}$  из-за образовывания антиферромагнитных связей между атомами Cr-Fe и Cr-Co. С увеличением концентрации Cr значение  $T_{\text{Кюри}}$  первоначально падает примерно на 24–25 °C на ат% Cr, причем еще более сильное снижение происходит, если концентрация Cr превышает 10% [74].

Благодаря своей специфичной магнитной структуре, а именно наличия отдельной поверхностной доменной структуры, ферромагнитные микропровода в стеклянной оболочке, произведенные методом Тейлора-Улитовского, стали объектом пристального внимания и исследований явления магнитоимпеданса (МИ). В первых работах этот эффект связывали с явлением гигантского магнитосопротивления (ГМС). Авторы работы [75] зарегистрировали зависимость реактивного сопротивления от магнитного поля при пропускании переменного тока через провода FeCoSiB. Было также обнаружено изменение индуктивности на 75% во внешнем магнитном поле 10 Э. Этот эффект был обнаружен и в аморфных лентах [76]. В работе [77] был

обнаружен эффект гигантского магнитного импеданса (ГМИ) при протекании высокочастотного переменного тока с частотой выше 100 кГц через аморфный провод FeCoSiB. В работах [78,79] был зарегистрирован эффект ГМИ в микропроводах на основе Co в аморфном состоянии с околонулевой магнитострикцией, что обусловлено высокими значениями циркулярной магнитной проницаемости.

Высокочастотный переменный ток создает изменяющееся магнитное поле внутри проводника (микропровода), которое, в свою очередь, создает электрическое поле. Электрическое поле противодействует изменению плотности тока, и большая часть сопротивления току возникает в сердцевине провода, заставляя ток течь по внешней «оболочке» проводника (проявляется скин-эффект), что хорошо графически представлено в [80].

По мере увеличения частоты ток концентрируется вблизи поверхности проводника из-за скин-эффекта, что можно описать формулой (5).

$$I = I_0 e^{-x/\delta} e^{-j\omega t}, \quad (5)$$

где  $x$  – расстояние от поверхности провода по нормали,

$\delta$  – глубина скин-слоя.

Величина скин-слоя зависит не только от формы проводника и частоты, но также от поперечной магнитной проницаемости по отношению к приложенному току. Высокочастотная магнитная проницаемость проводника может сильно зависеть от внешнего магнитного поля. Поскольку импеданс в высокочастотном приближении обратно пропорционален  $\delta$ , это приведет к чувствительной реакции выходного регистрируемого напряжения.

В магнитомягких материалах магнитная проницаемость имеет очень высокие значения, так что глубина проникновения будет меньше радиуса провода или толщины ленты уже на МГц частотах. В этом случае приложенный ток эффективно протекает именно в оболочке вблизи поверхности (скин-эффект), что приводит к большим значениям полного сопротивления. При приложении продольного магнитного поля будут изменяться поперечная магнитная проницаемость, глубина проникновения и, следовательно, значения измеренного импеданса.

Аморфные микропровода, полученные методом Тейлора-Улитовского, в стеклянной оболочке имеют специфичное распределение закалочных внутренних напряжений, что определяет радиальное распределение магнитоупругой анизотропии. В аморфных материалах магнитоупругая энергия играет определяющую роль в процессах намагничивания из-за отсутствия магнитокристаллической анизотропии. Следовательно, магнитная проницаемость будет также иметь радиальную зависимость и является комплексной величиной, мнимая

составляющая которой связана с магнитными потерями. Для относительно низких частот импеданс не зависит от поля, поскольку глубина проникновения тока ( $\delta$ ) больше радиуса провода ( $a$ ).

Используя уравнения Максвелла, импеданс провода в приближении однородной скалярной проницаемости можно определить из точного решения уравнений (6):

$$Z = R + iX = \frac{R_{DC}}{2} ka \frac{J_0(ka)}{J_1(ka)} \quad (6)$$

где  $J_l$  - функции Бесселя первого рода,

$R_{DC}$  - электрическое сопротивление проволоки постоянному току ( $f=0$ ),

$a$  - радиус провода,

$k$  - волновой вектор, описывается формулой (7)

$$k = \frac{a}{\delta} (1 + i) \quad (7)$$

В случае металлических проводов величина скин-эффекта (глубина проникновения) определяется по формуле (в сгс-системе) (8):

$$\delta = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\frac{\rho}{\mu_\phi f}} \quad (8)$$

где  $\rho$  — удельное электрическое сопротивление,

$\mu_\phi$  — циркулярная магнитная проницаемость,

$c$  — скорость света,

$f$  — частота возбуждающего тока (циркулярного поля).

Регистрируемый сигнал с проводника, свойства которого зависят от свойств материала и изменяющихся внешних условий, описывается формулой (9) [81].

$$V_c = R_0(\pi na) \frac{a}{2\delta} ((\sqrt{\mu_\phi} - 1) \sin(2\varphi)) \quad (9)$$

где  $n$  - количество витков на единицу длины считывающей катушки,

$\varphi$  - угол между вектором намагниченности в микропроводе и его осью.

В работе [81] авторы подтвердили высокую чувствительность отклика магнитного импеданса на изменение распределения намагниченности (зависимость от параметров материала), режима возбуждения и внешних условий (напряженности внешнего магнитного поля и его ориентации). А в работе [82] авторы предложили новый метод восстановления радиальной зависимости проницаемости в аморфных магнитных микропроводах с циркулярной анизотропией в приповерхностной области. Подход основан на зависимости импеданса от магнитной проницаемости.

Магнитный импеданс, как выше было сказано, будет зависеть от магнитоупругой анизотропии, что подтверждается экспериментами по снятию стеклянного покрытия и варьированию соотношения диаметра жилы к общему.

Снятие стекла приводит к температурной стабилизации МИ эффекта. В работе [68] показано, что импеданс микропровода состава  $\text{Co}_{66.94}\text{Fe}_{3.83}\text{Ni}_{1.44}\text{B}_{11.51}\text{Si}_{14.59}\text{Mo}_{1.69}$  в стеклянной оболочке имеет сильную зависимость от температуры. Два симметричных пика постепенно сливаются с ростом температуры (Рисунок 1.11а), и наблюдается один пик при нулевом поле при температуре 335 К (намного ниже температуры Кюри). Однако после снятия стекла температурная зависимость импеданса значительно ослабевает (Рисунок 1.11б), что указывает на то, что при формировании магнитоупругой анизотропии и её температурной зависимости основную роль вносит изменение внутренних напряжений, обусловленных разницей температурных коэффициентов расширения металла и стекла.

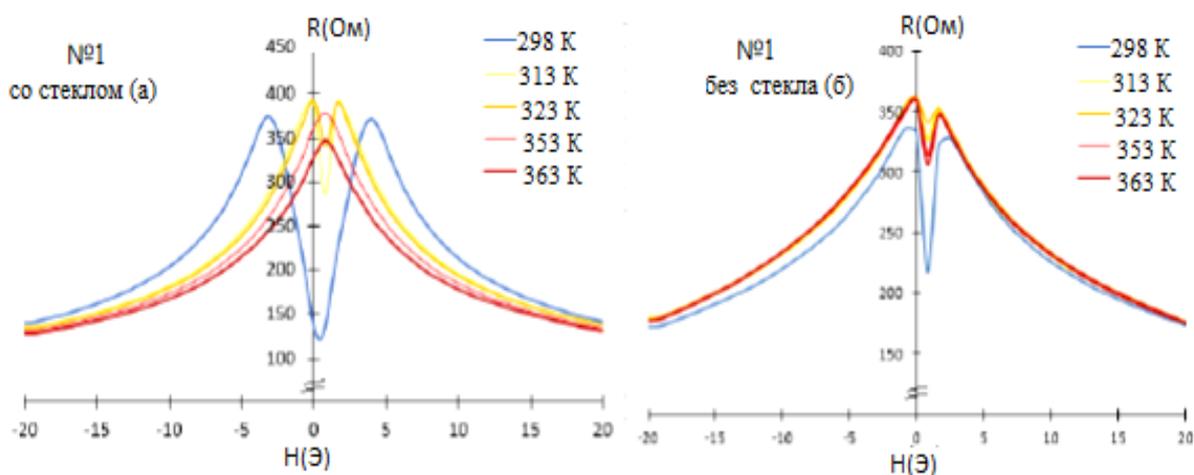


Рисунок 1.11 – Реальная часть импеданса покрытых стеклом микропроводов состава  $\text{Co}_{66.94}\text{Fe}_{3.83}\text{Ni}_{1.44}\text{B}_{11.51}\text{Si}_{14.59}\text{Mo}_{1.69}$  ( $T_{\text{Кюри}} = 335\text{K}$ ) до (а) и после (б) удаления стеклянной оболочки при разной температуре окружающей среды ( $f = 80$  МГц) [68]

В работе [66] было показано, что уменьшение соотношения  $d_{\text{жила}}/d_{\text{общ}}$  микропроводов с одинаковым химическим составом приводит к уменьшению эффекта ГМИ и увеличению поля магнитной анизотропии (Рисунок 1.12).

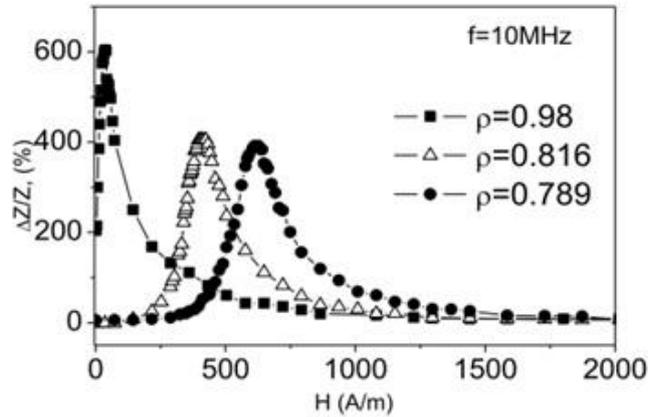


Рисунок 1.12 – Зависимости  $\Delta Z/Z(H)$  аморфных микропроводов  $\text{Co}_{67}\text{Fe}_{3,85}\text{Ni}_{1,45}\text{B}_{11,5}\text{Si}_{14,5}\text{Mo}_{1,7}$  с разными соотношениями  $d_{\text{жила}}/d_{\text{общ}}$ , измеренные на частоте 10 МГц [66]

Авторы [83] провели ряд экспериментов по оценке влияния изменения диаметра микропровода за счет уменьшения толщины стеклянного покрытия на магнитные свойства. Для микропровода состава  $(\text{Co}_{0,94}\text{Fe}_{0,06})_{72,5}\text{Si}_{12,5}\text{B}_{15}$  с околонулевой и отрицательной магнитострикцией величина частоты тока, при которой начинал проявляться МИ, уменьшалась с уменьшением толщины стеклянной оболочки. Изменения МИ также уменьшались за счет увеличения вклада энергии циркулярной анизотропии провода. Уменьшение диаметра провода привело к ухудшению магнитомягких свойств (Рисунок 1.13).

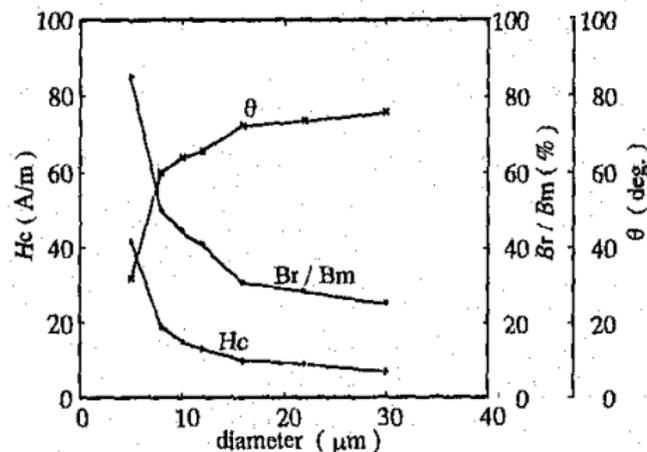


Рисунок 1.13 – Зависимость коэрцитивной силы ( $H_c$ ), коэффициента прямоугольности петли магнитного гистерезиса ( $Br/B_m$ ), угла направления легкой оси намагничивания относительно оси провода ( $\theta$ ) от изменения диаметра провода [83]

Анализируя поведение магнитного импеданса при протекании высокочастотного переменного тока с разной амплитудой через проводник и оценке толщины скин-слоя можно косвенно судить о распределении намагниченности (направления: осевая, циркулярная) по сечению микропровода. Так на рисунке 1.14 показано изменение МИ характеристик, которые меняются при разных частотах переменного тока [84]. При частотах менее 5 МГц кривая имеет один пик, и при увеличении частоты переменного тока этот пик начинает раздваиваться. При частоте менее 5 МГц импеданс определяется свойствами основной части жилы провода, а при частоте более 5 МГц - структурой приповерхностной области. Наличие одного центрального пика на зависимостях  $\Delta Z/Z(H)$  свидетельствует о преобладании вклада осевой анизотропии, а два симметричных пика свидетельствуют о преобладающем влиянии циркулярной анизотропии.

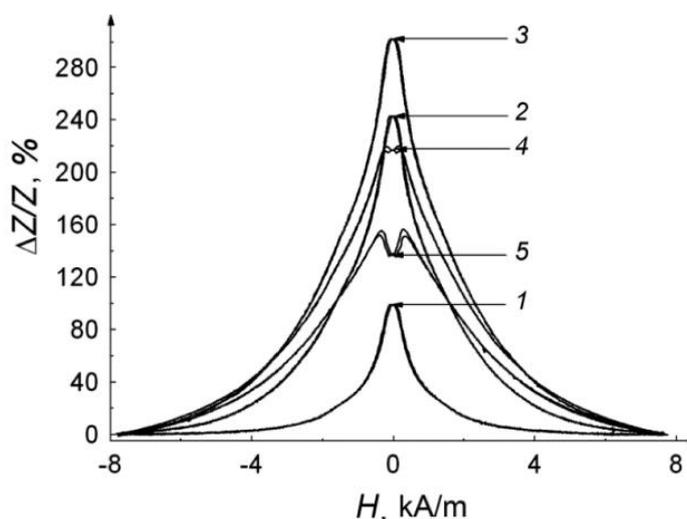


Рисунок 1.14 – Зависимость  $\Delta Z/Z(H)$  провода  $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$  для частот 100 кГц (кривая 1), 500 кГц (кривая 2), 1 МГц, (кривая 3), 5 МГц (кривая 4) и 10 МГц (кривая 5) [84]

Электросопротивление аморфных проводов выше, чем у их кристаллических аналогов с одинаковым составом. Однако для разработки датчиков на основе ГМИ снижение удельного сопротивления аморфных материалов необходимо для улучшения эффекта ГМИ.

Термическая обработка является традиционным способом, позволяющим ослабить/снять внутренние напряжения в аморфных материалах. Процессы, приводящие к изменению магнитных характеристик при температуре отжига ниже  $T_{\text{Кюри}}$ , связаны с гомогенизацией внутренних напряжений и релаксацией атомной структуры ближнего порядка. Однако нужно учитывать то, что возможно формирование наведенной анизотропии в результате изменения локальной спонтанной намагниченности внутри ферромагнитных доменов из-за слабого изменения ближнего атомного порядка. Это приводит к случайному распределению одноосной

анизотропии, индуцированной параллельно вектору намагниченности в каждом домене. Внутри каждого домена вызванные направления анизотропии колеблются в масштабе, превышающем длину обменного взаимодействия, и могут вносить ощутимый вклад в изменение формы петли гистерезиса.

Образцы, отжигаемые в магнитном поле, могут иметь меньшую коэрцитивную силу по сравнению с образцами, отжигаемыми без поля [66]. Это объясняется тем, что в процессе отжига формируется более простая структура доменов (метастабильная структура с другим минимум свободной энергии), формируется однородная наведенная анизотропия. Оптимальный режим отжига в присутствии магнитного поля позволяет получить материалы с более высокой магнитной проницаемостью по сравнению с традиционной термообработкой [85].

В работе [86] авторы изучали влияние температуры термического отжига на основные магнитные характеристики (Рисунок 1.15). Уменьшение  $H_c$  и электропроводности, увеличение магнитной проницаемости при температурах отжига 300 – 400 °С можно объяснить релаксацией микроструктуры (высвобождение внутреннего напряжения и дефектов). А увеличение  $H_c$  и электропроводности при отжиге выше 400 °С вероятно связано с зарождением нанокристаллитов. Намагниченность насыщения ( $B_s$ ) отожженных микропроводов возрастает с увеличением температур отжига не только из-за релаксации микроструктуры, но и из-за образования новых наноразмерных фаз, таких как ГЦК кобальт.

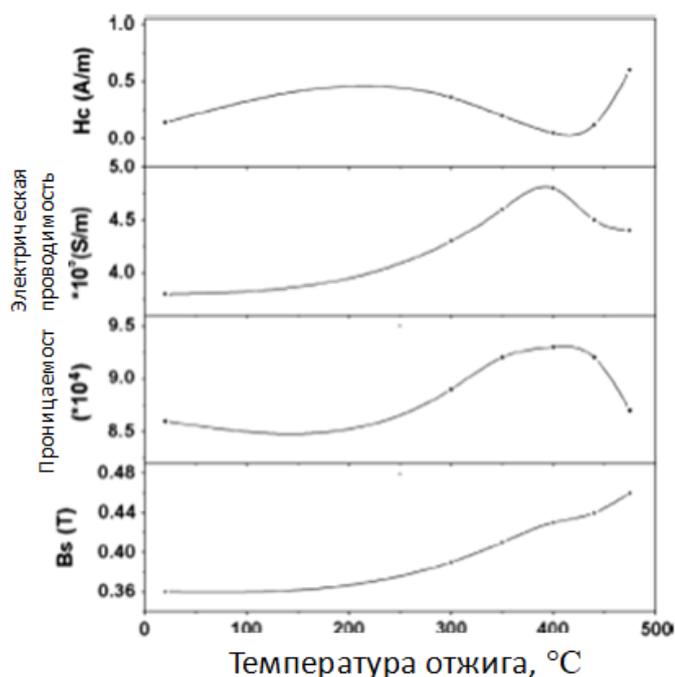


Рисунок 1.15 – Влияние режима термического отжига на коэрцитивную силу ( $H_c$ ), магнитную проницаемость, намагниченность насыщения ( $B_s$ ) и электрическую проводимость

Авторы [67] провели отжиг  $\text{Co}_{69.2}\text{Fe}_{4.1}\text{B}_{11.8}\text{Si}_{13.8}\text{C}_{1.1}$  в конвекционной печи при температуре 200 °С. Помимо увеличения прямоугольности петли и усиления влияния осевой анизотропии (преобладание влияния анизотропии формы), было отмечено снижение эффекта ГМИ с 280% до 150% и небольшое снижение чувствительности импеданса к малым полям. Это связано с уменьшением магнитной проницаемости.

Кратковременный отжиг, как было отмечено в [87], однако приводит к небольшому увеличению эффекта ГМИ, как показано на Рисунок 1.16. При дальнейшем увеличении времени отжига коэффициент ГМИ также падает.

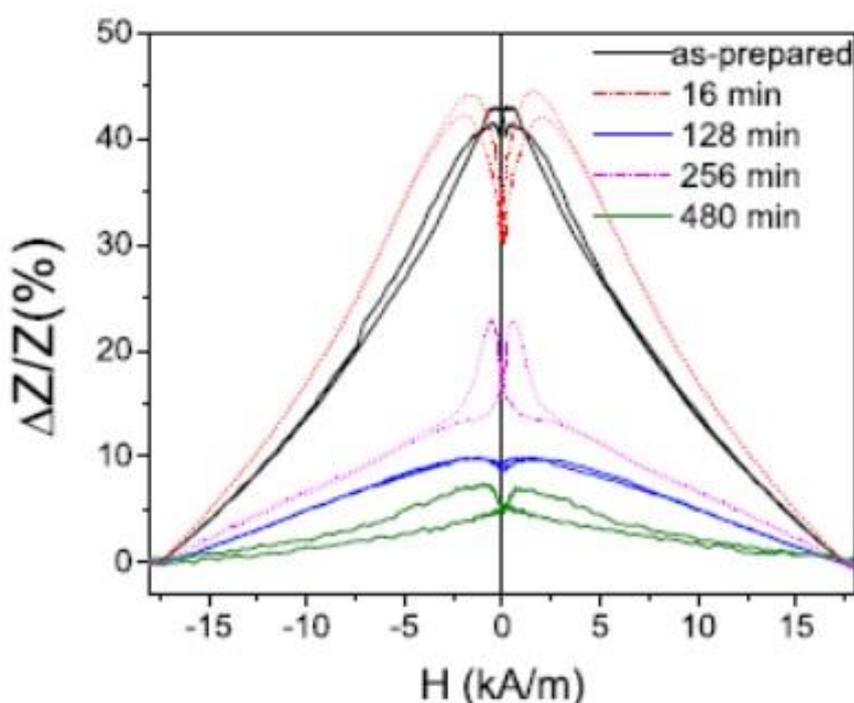


Рисунок 1.16 – Зависимость МИ микропровода  $\text{Fe}_{47.42}\text{Ni}_{26.6}\text{Si}_{11}\text{B}_{12.99}\text{C}_{1.99}$  от времени отжига  $T_{\text{ann}} = 400$  °С ( $f = 600$  МГц) [87]

В [66] обычный термический отжиг  $\text{Fe}_{74}\text{B}_{13}\text{Si}_{11}\text{C}_2$  при 400 °С не привел к существенным изменениям магнитных свойств. Однако приложение дополнительно внешнего растягивающего механического напряжения 458 МПа привело к резкому изменению петли гистерезиса на наклонную, с полем магнитной анизотропии около 1000 А/м. Увеличение вклада радиальной магнитной анизотропии также выразилось и в поведении магнитного импеданса. Отожженный  $\text{Co}_{69.2}\text{Fe}_{4.1}\text{B}_{11.8}\text{Si}_{13.8}\text{C}_{1.1}$  микропровод при температуре 200 °С и воздействии механических напряжений также демонстрировал увеличение коэффициента ГМИ (Рисунок 1.17) [67]. А в микропроводах  $\text{Fe}_{75}\text{B}_9\text{Si}_{12}\text{C}_4$  в результате отжига под действием растягивающих напряжений было получено увеличение эффекта ГМИ с 15% до 110% [67].

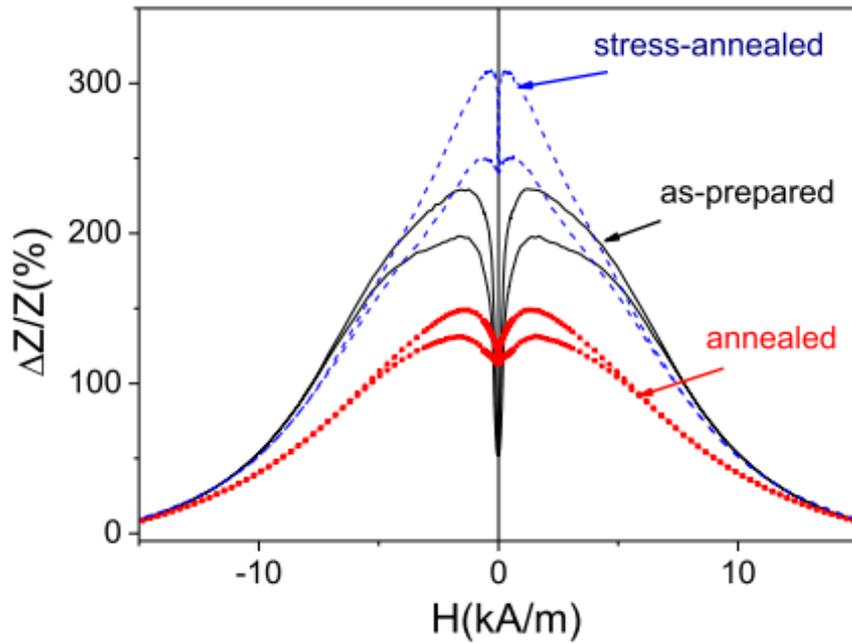


Рисунок 1.17 – Зависимости  $\Delta Z/Z(H)$  для аморфного  $\text{Co}_{69.2}\text{Fe}_{4.1}\text{B}_{11.8}\text{Si}_{13.8}\text{C}_{1.1}$  микропровода: в исходном состоянии, отожженного в конвекционной печи и отожженного при приложении растягивающего напряжения ( $f = 200$  МГц) [67]

В работе [88] отжигали микропровод  $\text{Co}_{69.2}\text{Fe}_{4.1}\text{B}_{11.8}\text{Si}_{13.8}\text{C}_{1.1}$  при  $300^\circ\text{C}$  в присутствии растягивающих напряжений  $80$  МПа, что привело к усилению одноосной анизотропии и увеличению коэрцитивной силы до  $25$  А/м (в аморфном состоянии  $\sim 1$ - $5$  А/м). Изменение петли гистерезиса связано с изменением знака коэффициента магнитострикции после релаксации внутренних напряжений в результате отжига. Но значения коэрцитивной силы отожженных под напряжением образцов значительно ниже, чем для микропроводов, отожженных с использованием обычного отжига в печи без воздействия механических напряжений (Рисунок 1.18).

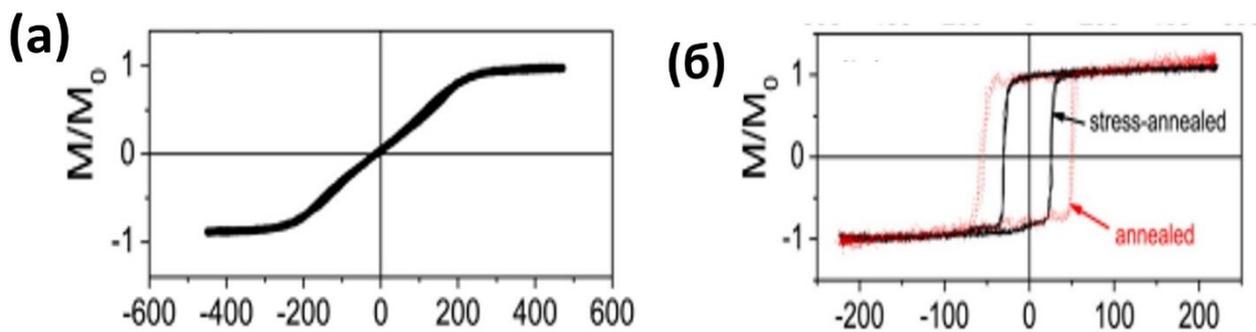


Рисунок 1.18 – Петли магнитного гистерезиса (а) – аморфных и (б) отожженных при 300 °С (5 мин) микропроводов  $\text{Co}_{69.2}\text{Fe}_{4.1}\text{B}_{11.8}\text{Si}_{13.8}\text{C}_{1.1}$  [88]

Особый интерес представляет возможность образования неравновесных фаз путем быстрого нагрева. Из-за простоты процесса наиболее широко применяется метод, использующий тепло, выделяемое во время протекания электрического тока через металлический образец. Этот метод впервые был использован в аморфных сплавах с использованием нагрева за счет импульсного тока большой плотности [89,90].

При длительном времени пропускания тока с меньшей плотностью через образец («токовый отжиг» или Джоулев нагрев) микропровод также подвергается воздействию циркулярного магнитного поля, генерируемого током. Следовательно, индуцируется магнитная анизотропия. Токовый отжиг аморфных микропроводов активно используется с целью установления четко выраженной циркулярной анизотропии, что позволяет реализовать большое и чувствительное изменение ГМИ (вплоть до 400-600%). Токовый отжиг будет также приводить к релаксации внутренних напряжений и установлению лучшей температурной стабильности. В работе [91] отжиг микропровода  $\text{Co}_{69.25}\text{Fe}_{4.25}\text{Si}_{13}\text{B}_{13.5}$  небольшим постоянным током (5-20 мА) в течение 20 мин привел к увеличению ГМИ в 1,7 раз (от 380% до 610 %), также увеличилась чувствительность МИ в области малых полей с 225%/Э до 500%/Э на частоте 40 МГц. В работе [66] с увеличением значения постоянного тока при токовом отжиге  $\text{Co}_{67}\text{Fe}_{3.85}\text{Ni}_{1.45}\text{B}_{11.5}\text{Si}_{14.5}\text{Mo}_{1.7}$  увеличивается влияние циркулярной анизотропии: петля становится более наклонной и в зависимости импеданса от поля появляются два симметричных пика.

Зависимость коэрцитивной силы ( $\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}$ ) $_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  от времени отжига ( $t_{\text{ann}}$ ) в разных диапазонах амплитуд тока при отжиге ( $I_{\text{an}}$ ) показана на Рисунок 1.19. Коэрцитивная сила монотонно возрастает при отжиге  $I_{\text{an}}$  менее 620 мА (Рисунок 1.19а) и выходит в состояние насыщения при определенном значении  $t_{\text{ann}}$ . При  $I_{\text{an}} < 620$  мА отжиг соответствовал нагреву образца ниже 340 °С, что ниже температуры кристаллизации и температуры Кюри. Наблюдаемые изменения вероятно связаны с релаксацией внутренних напряжений и наведением циркулярной анизотропии. При более высоких температурах отжига наблюдается различное поведение  $H_c$  (Рисунок 1.19б). В этом случае  $H_c$  увеличивается при небольшом  $t_{\text{ann}}$  и, достигнув максимума, уменьшается при более длительном времени отжига. При  $I_{\text{an}} > 700$  мА отжиг соответствовал  $T_{\text{an}} > 385$  °С. Резкий рост  $H_c$  при  $I_{\text{an}} = 760$  мА вероятно соответствовал началу процесса кристаллизации [89].

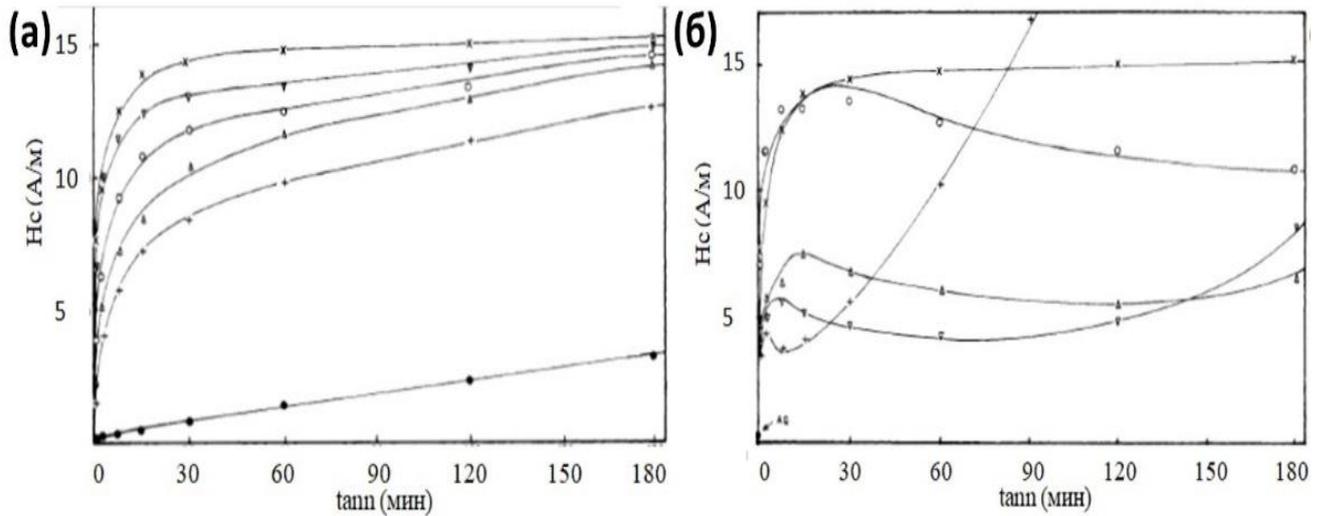


Рисунок 1.19 – Зависимость коэрцитивной силы от времени отжига  $t_{\text{анн}}$  и величины тока (а)  $I_{\text{ан}} < 620$  мА: ● 360, + 440, Δ 480, ○ 520, ▼ 560, × 620; (б) –  $I_{\text{ан}} > 620$  мА: × 620, ○ 640, Δ 680, ▼ 720, + 760 [89]

Джоулев нагрев постепенно уменьшает общее значение импеданса, а также эффект ГМИ. Такое поведение типично для процесса рекристаллизации, который зависит как от амплитуды тока при отжиге, так и от времени. В работе [92], несмотря на уменьшение коэффициента МИ, отжиг при токе 50 мА позволил получить плавную кривую зависимости  $Z$  от  $H$  на частоте 1,8 ГГц (Рисунок 1.20).

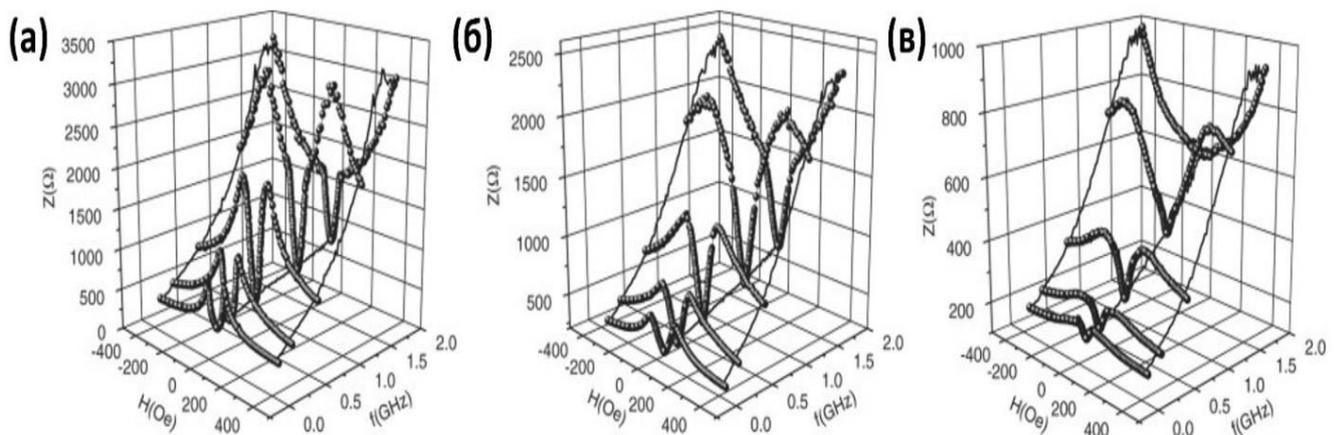


Рисунок 1.20 – Кривые МИ микропроводов  $\text{Co}_{70,4}\text{Fe}_{4,6}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$  частотах: , в а – аморфном состоянии, б – отожженные при токе 30 мА 10 мин, в – отожженные при токе 50 мА 10 мин [92]

Внешнее приложенное аксиальное магнитное поле в процессе токового отжига будет усиливать аксиальную магнитную анизотропию. В работе [66] авторы отжигали постоянным

током 30-40 мА аморфные микропровода состава  $\text{Co}_{67}\text{Fe}_{3.85}\text{Ni}_{1.45}\text{B}_{11.5}\text{Si}_{14.5}\text{Mo}_{1.7}$  при приложении аксиального магнитного поля 8 кА/м, увеличивая таким образом прямоугольность петли магнитного гистерезиса (Рисунок 1.21).

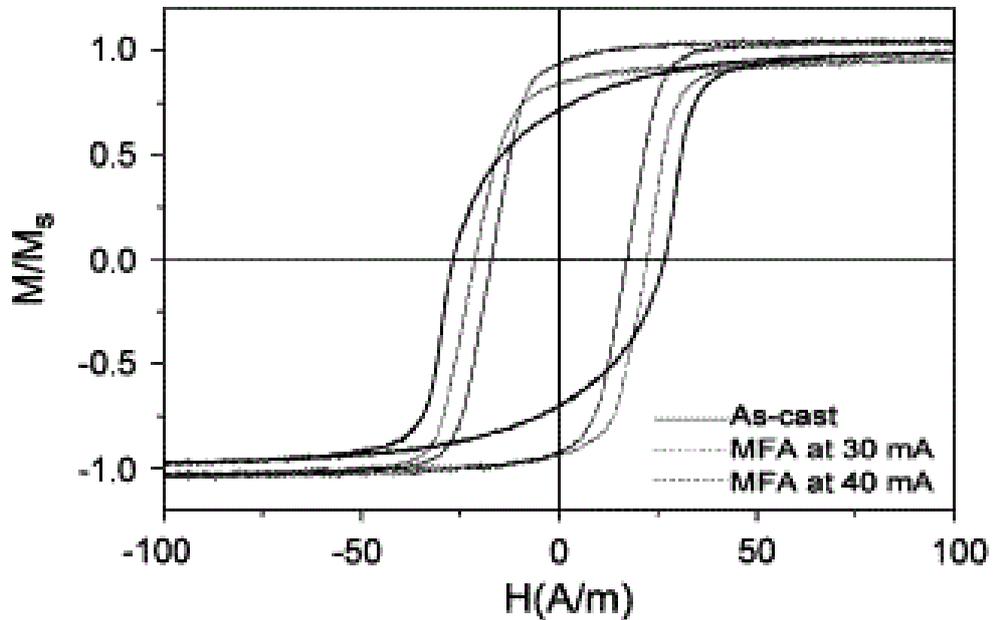


Рисунок 1.21 – Эффект токового отжига с приложенным магнитным полем на кривые намагничивания  $\text{Co}_{67}\text{Fe}_{3.85}\text{Ni}_{1.45}\text{B}_{11.5}\text{Si}_{14.5}\text{Mo}_{1.7}$  [66]

В работе [93] был проведен токовый отжиг и исследован эффект ГМИ на всех стадиях до и после кристаллизации  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ . При нагреве выше температуры Кюри ( $340\text{ }^\circ\text{C}$ ), но ниже температуры кристаллизации, происходит активное перераспределение атомов и развивается начальная стадия кристаллизации. в начальный момент происходит перераспределение атомов и упорядочение атомных областей, фиксируется максимальный эффект ГМИ, увеличение магнитной проницаемости сплава, кластеры будут закреплять доменные границ тем самым стабилизируя их, уменьшение шума. Одной из причин такого улучшения магнитных свойств является гомогенизация и релаксация аморфной фазы за счет уменьшения числа дефектных атомных конфигураций. Авторы определили, что максимального отношения ГМИ  $\Delta Z/Z$  микропроводов соответствует процессу образованию первичных кластеров размером 1 – 2 нм. При длительном нагреве аморфной фазы в объеме микропровода появляется несколько типов кластеров с размерами от 1 до 20 нм. Образуется в том числе магнитная текстура. Преимущественное направление кластеров не соответствует направлению кругового поля, создаваемого постоянным током при отжиге. Магнитное поле не оказывает ориентирующего воздействия на кластеры, образующиеся в немагнитной аморфной матрице,

поскольку их размеры меньше ферромагнитного предела. При дальнейшем нагреве кластеры вырастают до более крупных размеров, в результате чего коэрцитивная сила  $H_c$  незначительно растет, а эффект ГМИ исчезает.

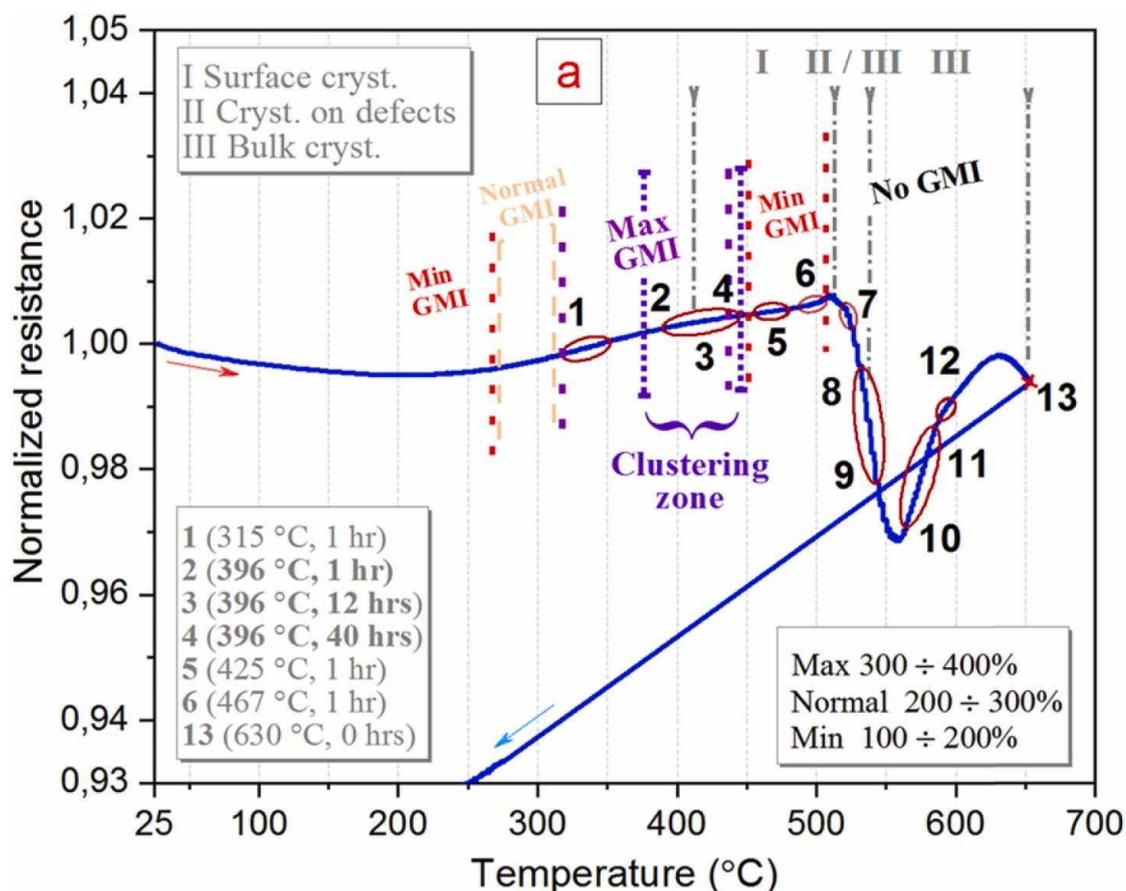


Рисунок 1.22 – Изменение сопротивления и эффекта ГМИ при изменении температуры отжига [93]

В большинстве случаев кристаллизация аморфной фазы происходит за счет механизма зародышеобразования и роста кристаллитов, в зависимости от состава сплава реализуется за счет первичной, или эвтектической, или полиморфной кристаллизаций. В процессе первичной кристаллизации градиент концентрации атомов, возникающий вокруг растущего зародыша кристаллита, замедляет его рост. Это является важным фактором в формировании структуры, будет определять размеры и количество образующихся кристаллов в аморфной матрице [94].

Одной из особенностей фазовых превращений при нагреве аморфных сплавов является то, что при затвердевании переход из жидкой фазы (расплава) в кристаллическую сопровождается выделением тепла. В случае недостаточно быстрого теплоотвода будет происходить повышение температуры образца и может остановиться процесс кристаллизации. Тепло выделяется и при кристаллизации аморфной фазы, которая по сути является замороженной жидкостью, но в этом

случае нагрев материала, окружающего возникающий кристалл, ускорит процесс кристаллизации. Причем с достаточно медленной скоростью нагревания можно сделать этот процесс самоускоряющимся (взрывная кристаллизация). Управление параметрами кристаллизации в ряде случаев позволяет создавать структуры с крупным или малым размером зерен, равноосной или существенно неравноосной формой кристаллов, содержащие стабильные или метастабильные фазы. Такие структуры обладают разными свойствами.

Сплавы FeNi и FeCo известны как относительно магнитомягкие материалы с самой высокой намагниченностью насыщения среди сплавов переходных металлов. В случае сплавов с высоким содержанием железа и никеля кубическая решетка ОЦК или ГЦК создает небольшую кристаллическую анизотропию, которая может быть усилена анизотропией формы. Среди 3d-металлов наибольшей кристаллической анизотропией обладает кобальт, при кристаллизации ферромагнитных микропроводов на основе Co-сплавов из изначально аморфного состояния их магнитомягкие свойства снижаются. В процессе кристаллизации сплавов на основе Co могут формироваться различные кристаллические структуры: гексагональный плотноупакованный кобальт (ГПУ-Co) или гранцентрированный кубический кобальт (ГЦК-Co), которые имеют разные энергии магнитной анизотропии. Повышение значения коэрцитивной силы можно добиться, в таком случае, при переходе к одномерным наноструктурам, в которых основной вклад в магнитную анизотропию вносят магнитостатические взаимодействия, обусловленные эффектом формы.

Однако значения коэрцитивной силы в микропроводах из сплавов схожего состава могут существенно различаться в зависимости от процедуры кристаллизации: от 25 Э до почти 875 Э, из-за сложности отслеживания кинетики процесса. Влияние режимов синтеза на структуру и магнитные свойства микропроводов ранее исследовалось в ряде работ, например, в [95]. Было показано, что уменьшение скорости отвердевания приводит к формированию многофазных FeCo микропроводов, в которых аморфная и нанокристаллическая фазы пространственно разделены, и между ними возможно магнитостатическое взаимодействие. Такие системы характеризуются ступенчатыми кривыми магнитного гистерезиса. В работе [95] были получены образцы с  $H_c$  около 125 Э. В работе [96] был реализован вид «взрывной» кристаллизации  $Fe_{4.3}Co_{67.7}Si_{11}B_{14}Cr_3$ , в результате которой было получено увеличение коэрцитивной силы от 0,25 Э в аморфном состоянии до 868 Э (отожжённые при приложении магнитного поля  $\sim 1$  кЭ). Авторы связывают такое значительное увеличение  $H_c$  с формированием кристаллитов ГПУ кобальта, которые направлены поперечно к оси провода. При помощи подобного метода проведения направленной кристаллизации авторами [97] были получены микропровода на основе Co сплава с нанокристаллической структурой с увеличением коэрцитивности до 320 Э. Для получения

нанокристаллов в аморфной матрице предлагалось также добавление новых компонентов в исходный сплав (CoFeSiB), таких как медь [98], что приводило к снижению намагниченности.

Для многих выше рассмотренных составов ферромагнитных микропроводов в стеклянной оболочке характерна кристаллизация в несколько стадий. На Рисунок 1.23 представлена микроструктуры образцов после термообработок, соответствующих первой и второй стадиям кристаллизации аморфного сплава [99].

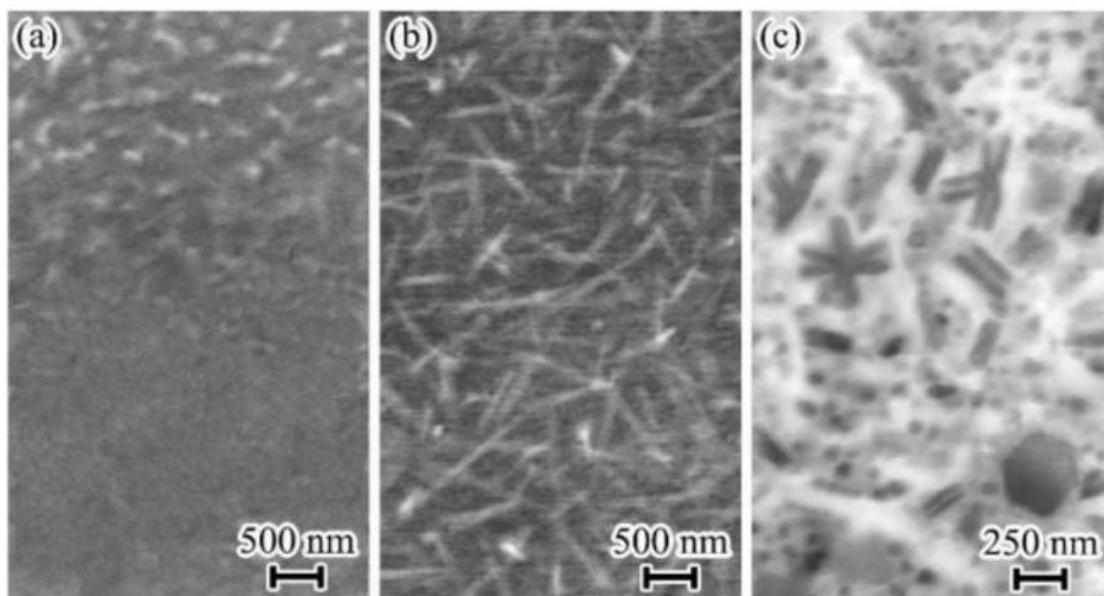


Рисунок 1.23 – Микроструктура образцов, прошедших отжиг при (а) 477 °С (первая стадия кристаллизации), (б) 498 °С (вторая стадия) и (в) 600 °С [99]

В работе [99] было проведено подробное исследование фазовых переходов при термическом отжиге  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  до температуры кристаллизации (прохождение нескольких стадий кристаллизации), при помощи рентгенофазового и магнитного анализа. Количество кристаллической Co-фазы после завершения первой и второй стадии составила 36 мас.%. Время отжига до 30 мин не привело к заметному изменению намагниченности этой фазы, что свидетельствует о стабильности ее состава. При отжиге 600 °С регистрируется две основные фазы: ГЦК и ГПУ Co ( $\gamma$ ), а также фазы Co-B, Co-Si и др. По завершении процесса кристаллизации при 750 °С количество Co-фазы увеличилось до 56 мас.%. Кристаллы на основе Co образуются в виде одномерных структур, ГПУ-Co специфической игольчатой или ГЦК-Co округлой формы.

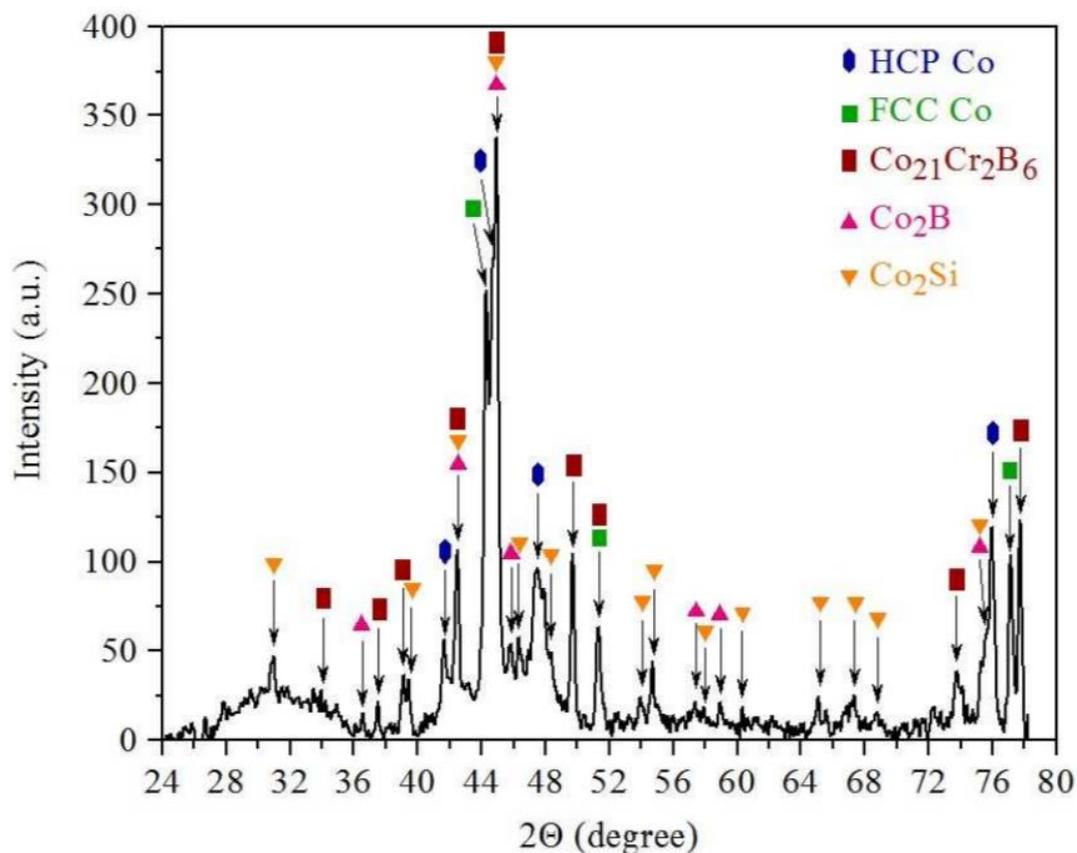


Рисунок 1.24 – РФА спектр микропровода  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ , прошедшего отжиг при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  [99]

Однако при применение таких методов отжига возникает проблема контроля степени кристаллизации и размеров кристаллитов. Изменение свойств от магнитомягких к магнито жестким происходило неконтролируемым образом и оказывалось нестабильным. Для контролируемой структурной модификации проводятся отжики при приложении магнитного поля (или магнитного поля тока) и/или внешних механических напряжений (растягивающие, скручивающие), что позволяет упорядочить кристаллиты. При температурах отжига, соответствующих началу кристаллизации, можно реализовать нанокристаллическую текстурированную структуру с размером кристаллитов порядка размера доменной стенки. Это создает условия получения теоретически максимальной коэрцитивной силы.

Наноструктуры сплавов Fe-Co интенсивно исследовались, поскольку они могут проявлять как магнитомягкие, так и магнитотвердые свойства. Сплавы Fe-Co, близкие к эквиаtomному составу, имеют наибольшую намагниченность насыщения  $M_s$ . Сплавы Fe-Ni и их наноструктуры также широко используются благодаря своим магнитомягким свойствам, низкой магнитострикции и высокой намагниченности насыщения. Массивы наноструктур Ni и Fe-Ni часто демонстрируют текстурированную структуру с высокой внеосевой анизотропией [100,101]

Нанопровода на основе Co обладают, как правило, гексагональной (ГПУ) симметрией с легкой осью анизотропии, ориентированной перпендикулярно оси провода. Эта перпендикулярная магнитокристаллическая анизотропия почти уравнивает анизотропию формы (осевая), приводя к образованию сложных магнитных доменов. В нанопроводах с высоким содержанием Co (ГПУ) образуются либо поперечные, либо вихревые домены. Эти перпендикулярные домены в сочетании с вихревыми доменами были обнаружены в нанопроводах Co-Ni [102] и Co-Fe/Cu [103] с помощью фотоэмиссионной электронной микроскопии в сочетании с рентгеновским магнитным круговым дихроизмом (XMCD-PEEM) и магнитосиловой микроскопии. Массивы нанопроводов из сплавов Fe-Co могут иметь высокую анизотропию формы для конкретной геометрии и условий отжига, когда перемагничивание осуществляется за счет когерентного вращения [104-106]. Это приводит к достаточно высоким значениям коэрцитивной силы и высокой прямоугольности (0,7–0,9) петель магнитного гистерезиса, что представляет особый интерес для магнитной записи, а также для разработки безредкоземельных альтернатив постоянным магнитам. В тонких однодоменных нанопроводах коэрцитивность может находиться в пределах нескольких кЭ из-за большой анизотропии формы [107,108]. Еще одной интересной особенностью наноструктурированных сплавов Fe-Co является возможность моделирования их кристаллической симметрии. Тонкие пленки Fe-Co с наноточками могут демонстрировать очень высокую магнитокристаллическую анизотропию и магнитотвердые свойства благодаря формированию тетрагональной кристаллической структуры [109,110].

Соотношение между геометрией, структурой, морфологией, составом и магнитными свойствами выращенных наноструктур является основным предметом исследовательского интереса к этим структурам. Например, процесс переключения намагниченности в нанопроводах и нанотрубках сильно зависит от их диаметра, меняясь от когерентного вращения до формирования вихревых структур, когда их диаметр уменьшается ниже некоторого критического значения [111].

### 1.3 Применение ферромагнитных микро- и наноструктур для создания микроминиатюрных магнитных датчиков и/или сенсорных систем

В развитии современных технологий всё большую роль приобретают композиционные материалы, которые позволяют сочетать в одном устройстве комплекс свойств. Рассмотренные выше микро- и наноструктуры на основе Co-сплавов можно использовать как функциональные включения, например, в составе полимерных (гибких) матриц. Микро- и нанопровода будут выступать как структурно укрепляющие (упрочнение), так и как чувствительные,

радиопоглощающие, актуаторные элементы. Такие системы, благодаря чувствительности свойств функциональных включений к изменению параметров матрицы, в которой они находятся, позволяют реализовать дистанционный мониторинг внутреннего состояния материала, включая градиент напряжений, нагрузки, дислокации (structural health monitoring [112]). Основные направления исследований в этой области нацелены на разработку функциональных (интеллектуальных) композитов, которые обладают свойством самомониторинга. Это достигается за счет включения активных сенсорных элементов в композитную матрицу или использования поверхностных сенсоров. Сенсорный элемент может быть исполнен в виде волокон, пленок, микрочастиц, а сенсорные функции основаны на различных свойствах: пьезоимпеданс (PI) [113], волоконная оптика (FO) [114], пьезоэлектричество (PE) [115], магнитострикция (MS) [112,116], память формы (SM) [117]. Перечисленные подходы могут обеспечить *in situ* мониторинг, но все они имеют внутренние ограничения и требуют дальнейших усовершенствований. Так, использование PI требует значительных концентраций сенсорных волокон, применение FO ограничивается их хрупкостью, сложным и дорогим процессом обработки сигнала, электрический пробой может быть проблемой для PE, а нелинейность, гистерезис и низкочастотный отклик из-за передачи тепла ограничивают использование SM. Магнитоимпедансные микропровода с диаметром меньше 20 мкм, организованные в определенные структуры можно использовать в качестве сенсорной системы композиционных материалов.

Геометрические размеры микропроводов позволяют внедрять их в композит без нарушения его механических свойств, концентрация микропроводов может быть меньше 0.01%. При дистанционной регистрации эффекта ГМИ на ГГц частотах высокая чувствительность достигается за счет коллективного электромагнитного отклика системы проводов, обладающей аномальной дисперсией эффективной диэлектрической проницаемости. Эффективная диэлектрическая проницаемость и спектры рассеяния от решетки таких МИ проводов будут зависеть от внешних напряжений или температуры. Если системы МИ проводов входят в состав композиционного материала, то измеряя спектры рассеяния на ГГц частотах, можно осуществить мониторинг внутреннего состояния матрицы.

Системы, состоящие из упорядоченных решеток непрерывных металлических проводов [118], или произвольно расположенных коротких проводов [119,120] представляют интерес с точки зрения создания искусственных диэлектриков с аномальной дисперсией диэлектрической проницаемости: плазмонного типа для непрерывных проводов и резонансного для коротких проводов. Такие материалы находят широкое применение для формирования антенных пучков. Очень интересными оказываются метаматериалы с отрицательными значениями действительных частей магнитной и диэлектрической проницаемостей и, как следствие, отрицательным (или

левосторонним) коэффициентом преломления [121,122]. Используя резонансные волокна различной длины, которые приводят к резонансным спектрам на различных частотах, можно будет реализовать многопараметрический анализ, что практически невозможно при других сенсорных эффектах.

Учитывая, что в качестве шаблонов для изготовления нанопроводов/трубок могут использоваться гибкие полимерные пленки, актуальной становится задача создания устройств гибкой наноэлектроники на их основе [123]. Мировые университеты, национальные лаборатории, оборонные ведомства и крупные компании, такие как Philips, IBM, Motorola и Siemens, активно работают над созданием устройств гибкой электроники, которые будут применяться для производства светоизлучающих диодов [124,125], радиочастотных идентификационных меток, интегральных схем [126], которые будут дешевле и эффективнее аналогов на базе кремниевой технологии. Протяженная форма и малые размеры одномерных наноструктур позволяют компактизировать получаемые устройства, а возможность взаимодействия с внешними магнитными полями позволяет придать им дополнительный функционал и могут быть использованы как чувствительные элементы датчиков магнитного поля для носимых устройств [127], биосенсоров [128,129] и др.

После открытия гигантского магнитосопротивления в металлических ферромагнитных/немагнитных мультислоях исследователи разработали большое количество устройств памяти, работающих при комнатной температуре, с использованием ферромагнитных металлов (Ni, Co, Fe и их сплавы). Единица информации в этих устройствах представлена как намагниченный в одном направлении небольшой ферромагнитный элемент, которым могут стать нанопровода на основе Co, так как благодаря своей магнитной анизотропии в них реализуются два бистабильных магнитных состояния. Наличие магнитных вихрей, спиновых эффектов в данном типе материалов позволит конструировать устройства магнитной памяти со сверхвысокой плотностью записи [130,131]. Передача данных может осуществляться за счет движения доменной границы.

В аморфных ферромагнитных микропроводах на концах провода сформированы замыкающие домены для уменьшения магнитостатической энергии, доменные стенки которых могут распространяться под действием внешнего магнитного поля. В таких структурах можно реализовать процесс переключения намагниченности в малых полях (коэрцитивная сила у таких микропроводов 1-5 Э) за счет открепления одиночной  $180^\circ$  доменной границы от одного замыкающего домена при достижении поля переключения и последующего быстрого распространения по всему микропроводу (Рисунок 1.25). В работе [132] сообщалось об очень быстром движении доменной стенки в планарной однослойной ферромагнитной наноленте  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  (шириной 200 нм) со скоростью до 1500 м/с при приложенном поле 4000 А/м. В

аморфных микропроводах  $\text{Co}_{40}\text{Fe}_{36}\text{Si}_{1.15}\text{B}_{12.9}$  (диаметр жилы 15 мкм, толщина стеклянной оболочки 6 мкм) авторы [133] получили скорость движения доменной границы 300 – 1800 м/с под действием внешнего аксиального магнитного поля.

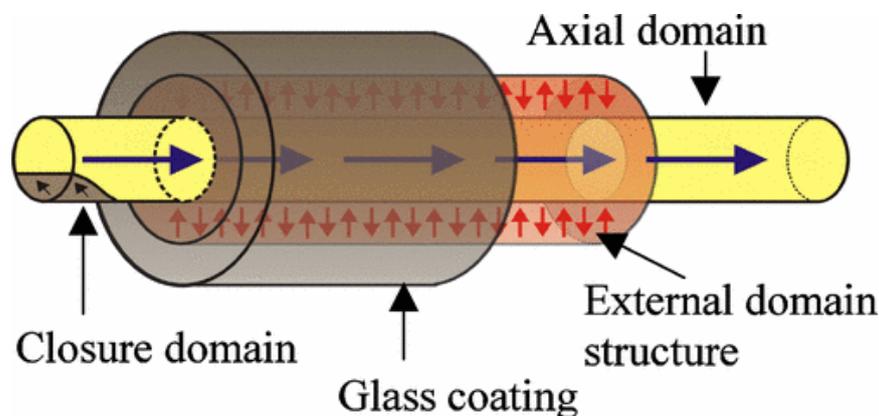


Рисунок 1.25 – Схематичное изображение движения доменной стенки в ферромагнитном микропроводе в стеклянной оболочке [132]

R. Varga и др. отметили, что можно увеличивать подвижность доменных границ путем проведения температурного отжига до 100 °С, так как уменьшается вклад магнитоупругой анизотропии, возникающий из-за внутренних напряжений в микропроводе (подвижность обратно пропорциональна энергии доменной границы, которая пропорциональна корню константы анизотропии).

Еще одним прорывным направлением использования одномерных наноструктур является создание тактильных датчиков (Cilia Tactile Sensor) [134] и искусственной электронной кожи (e-skin) [135]. К сожалению, несмотря на широкие перспективы применения одномерных наноструктур на основе кобальта и его твердых растворов в устройствах гибкой наноэлектроники, литературные данные о возможности их применения в таких устройствах носят отрывочный характер.

Также перспективно построение миниатюрных датчиков магнитного поля на основе данных ферромагнитных микропроводов или магнитных меток [136].

Важно отметить, что эффекта ГМИ в микропроводах на основе кобальта [77,95] открывает возможности построения элементов и устройств с расширенным функционалом и диапазоном по чувствительности к различным внешним факторам и воздействиям (температуре окружающей среды, магнитным полям, механическим напряжениям (давлению, растяжению, кручению, изгибу)) [137,138]. Анализ воздействия магнитных полей различной природы на распределение намагниченности в МИ проводнике, проведенный авторами [81], выявил условия, при которых поперечная составляющая внешнего магнитного поля не влияет на сигнал чувствительного

элемента, что перспективно для разработки трехмерных интеллектуальных датчиков магнитного поля. В [80] авторами был построен спиралевидный сенсор (Fe-Ni сплав) на эффекте ГМИ, позволяющий проводить измерения в X и Y плоскостях пространства с чувствительностью 0,2-2%/Гс в малых полях.

В работе [139] было продемонстрировано, что магнитоимпеданс в проводах со стеклянным покрытием может иметь значительную температурную зависимость (рис. 1.26) даже при температурах до 100 °С (значительно ниже  $T_{\text{Кюри}}$ ). Отжиг микропровода в составе чувствительного элемента в течение нескольких минут позволяет значительно улучшить как чувствительность, так и температурную стабильность недиагонального магнитного импеданса. Например, отжиг при температуре 160 °С чувствительного элемента с аморфным проводом состава  $\text{Co}_{66,94}\text{Fe}_{3,83}\text{Ni}_{1,44}\text{B}_{11,51}\text{Si}_{14,59}\text{Mo}_{1,69}$  увеличил чувствительность МИ более чем в 2,5 раза до 1400 мВ/Э (в области полей 0,7 Э). После отжига выходной сигнал МИ датчика в области малых полей проявлял температурную стабильность до 90 °С.

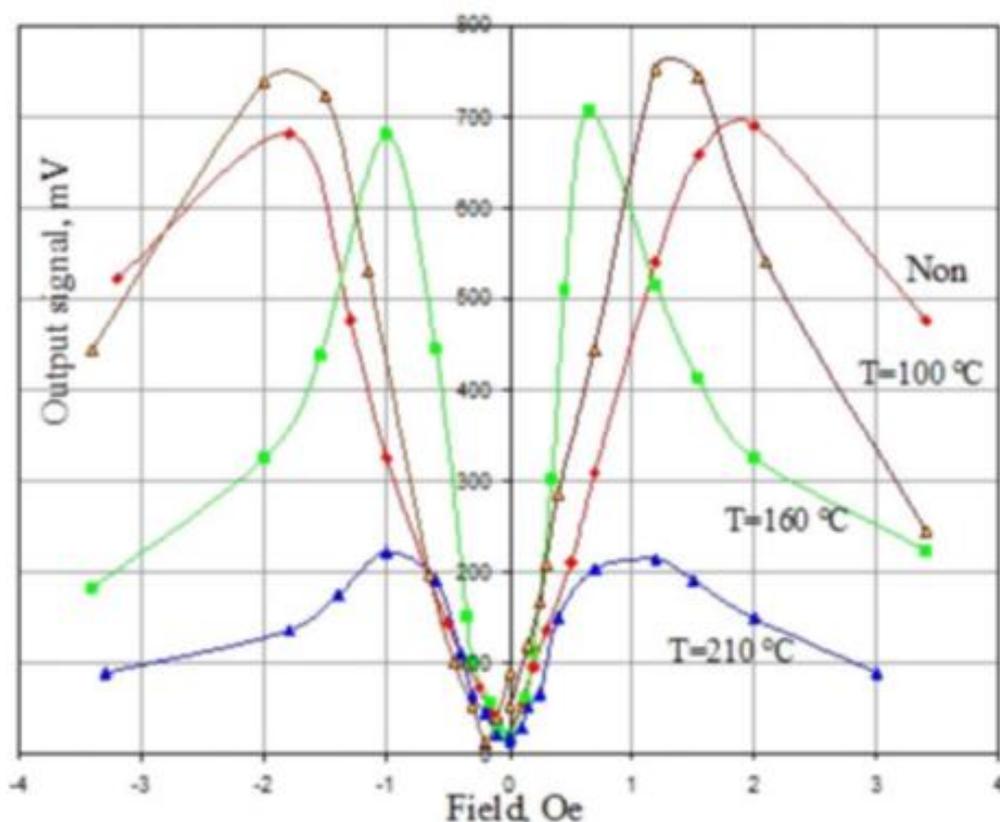


Рисунок 1.26 – Полевая зависимость выходного напряжения недиагонального МИ сенсорного элемента после отжига при различных температурах в течение 2–3 мин [139]

В [140] авторы проектировали функциональные блоки микропроводов (рис. 1.27) и, собирая их в определенном порядке, программировали микроволновый отклик, который основан

на электромагнитных колебаниях, а также на изменении эффективной проводимости. Варьирую состав композитной системы, смещали полосу пропускания.

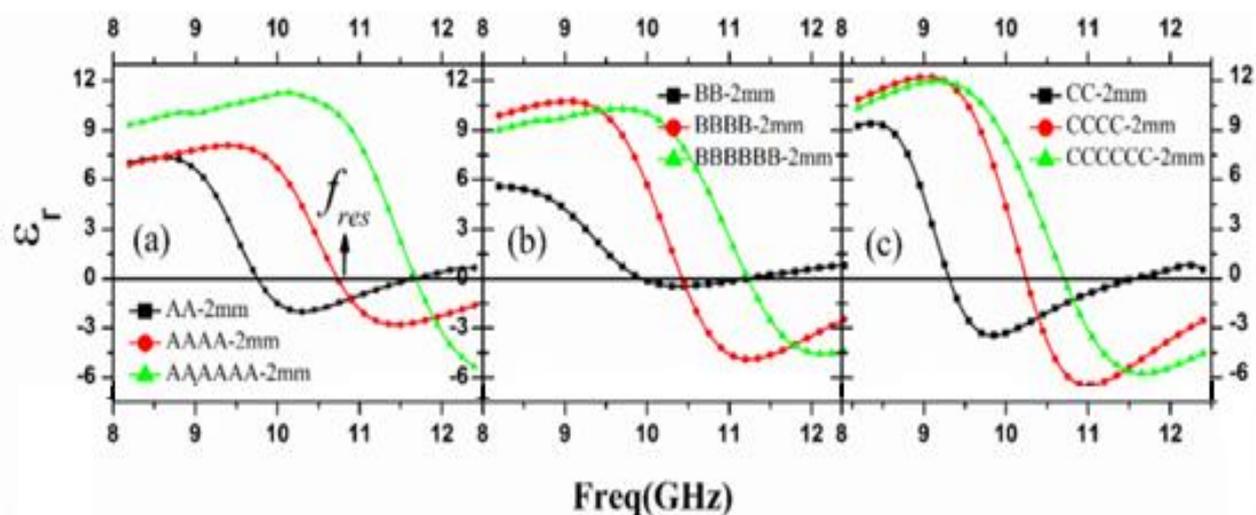


Рисунок 1.27 – Частотная зависимость реальной части диэлектрической проницаемости композитов, содержащих однотипные микропровода, для различного количества проволок (а) аморфных и отожжённых током (б) 30 мА и (в) 40 мА [140]

В работе [136] был сконструирован прототип меток (рис. 1.28) на основе ферромагнитных микропроводов с возможностью дистанционного опроса. Метки содержали бистабильные микропровода с разным полем переключения.

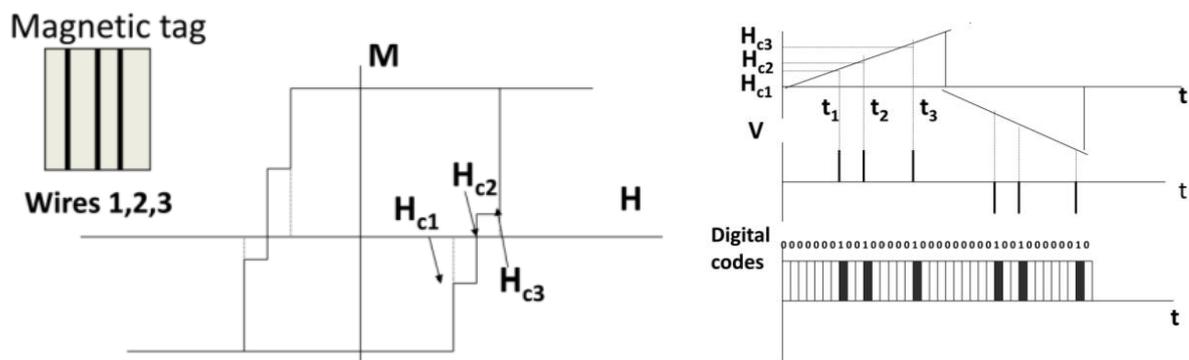


Рисунок 1.28 – Схематичное изображение системы кодирования на основе магнитно бистабильных микропроводов [136]

Во многих областях электронной промышленности температурная стабильность работы устройства играет ключевую роль, требуется использовать функциональные материалы с высокой  $T_{\text{Кюри}}$ . А применение в составе миниатюрных датчиков температуры требует использование материалов с перестраиваемой  $T_{\text{Кюри}}$ . Благодаря возможности варьировать состав

металлической жилы, можно производить ферромагнитные микропровода на основе Fe-Co с высокой (выше 300 °С) и пониженной  $T_{\text{Кюри}}$ .

В работе [141] была рассмотрена возможность построения температурного датчика на основе микропроводов с разной  $T_{\text{Кюри}}$ . Для аморфных микропроводов, сохраняющих прямоугольный гистерезис вблизи температуры Кюри, амплитуды гармоник резко уменьшаются при приближении к температуре Кюри. Наиболее чувствительная температурная область изменения гармонического спектра находится вблизи температуры Кюри, где намагниченность начинает падать. У микропровода состава  $\text{Fe}_{3,9}\text{Co}_{64,82}\text{B}_{10,2}\text{Si}_{12}\text{Cr}_9\text{Mo}_{0,08}$   $T_{\text{Кюри}} = 61,5$  °С диапазон, в котором начинает падать амплитуда гармоник, находится в пределах 55–61 °С. Этот диапазон можно настроить, используя комбинацию микропроводов с разными  $T_{\text{Кюри}}$  (Рисунок 1.29).

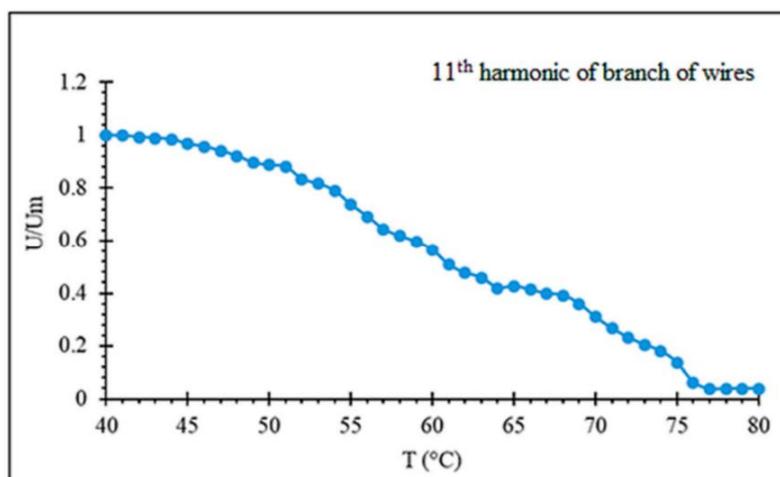


Рисунок 1.29 – Влияние температуры на амплитуду 11-й гармоники пяти микропроводов с разными  $T_{\text{Кюри}}$  [141]

Еще одним интересным направлением использования микро- и наноструктур являются различные биоприменения. Учитывая, что кобальт считается токсичным материалом, его непосредственное использование (без покрытия) невозможно. С этой точки зрения важным является то, что при использовании метода Тейлора-Улитовского после синтеза микропровода изначально покрыты стеклянной оболочкой, что делает их инертными к окружающей биологической среде. Для получаемых электрохимическим методом можно создавать покрытия на основе благородных металлов, что увеличивает биосовместимость [142,143] и позволяет придать новую функцию – возможность использования для исследования биологических объектов и молекулярных соединений с использованием метода Гигантского комбинационного рассеяния света (SERS). В этом случае магнитные наноструктуры могут быть распределены по объему изучаемого вещества и будут сорбировать исследуемое вещество на своей поверхности. После этого они могут быть при помощи магнитного поля сконцентрированы в малом объеме,

что теоретически позволит значительно увеличить регистрируемый сигнал и, соответственно, снизить минимально детектируемую концентрацию аналита.

Авторы [142] представили теоретические расчёты, подтверждающие возможность создания магнитной ловушки (рис. 1.30) из ферромагнитных микропроводов для захвата помеченных магнитными частицами клеток. По расчетам, а также результатам экспериментов, дальность захвата таких проводов (концентрирования магнитных наночастиц) составляет около 5 радиусов провода. При использовании конфигурации с тремя проводами становится возможным маневрирование объектов в 2D [144].

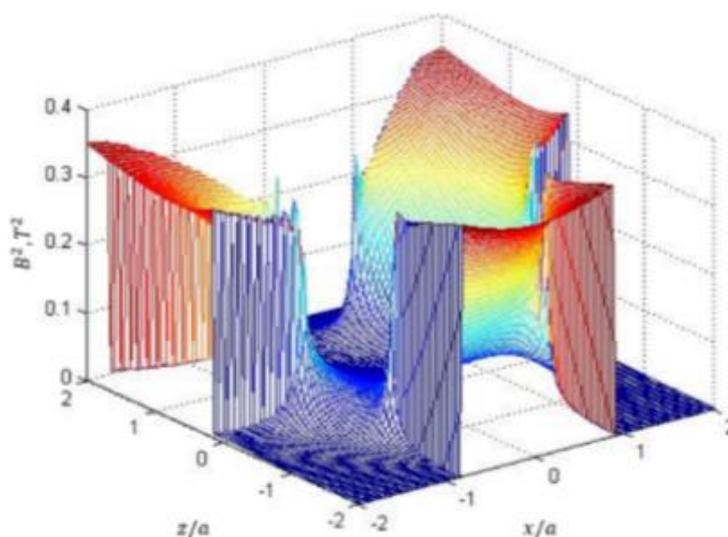


Рисунок 1.30 – Распределение квадрата индукции магнитного поля, генерируемого 3-проводной системой по координатам  $x$ ,  $z$ ,  $y$  [142]

Разработка новых семейств постоянных магнитов, в частности, не содержащих редкоземельных элементов или Pt, является активной темой исследований в последние несколько лет [145]. В этом отношении массивы магнитных нано- и микропроводов могут стать перспективными альтернативными вариантами материалов. Например, структурированные наностержни Co диаметром 10–30 нм, изготовленные полиольным методом с эллипсоидными концами, показали высокое значение коэрцитивной силы, близкой к 1 Тл [146]. Магнитная жесткость в таких структурах достигается за счет эффекта анизотропии формы и магнитокристаллической анизотропии, ось гексагональной фазы расположена вдоль оси нанопроводов. Нанонити FeCo с большой намагниченностью 2,3 Тл и высокой температурой Кюри были получены электрохимическим путем и последующих термических обработок [147]. Путем уменьшения диаметра, подбора рН электролита, который будет влиять на симметрию

кристалла ГПУ, или синтеза многослойных нанопроводов можно формировать магнитотвердые структуры (на примерах нанопроводов сплавов Fe/Pt, FePt/Ag, Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>/Fe<sub>7</sub>Co<sub>3</sub> [148]).

#### 1.4 Выводы по главе

Аморфные и нанокристаллические микропровода, полученные в результате закалки из расплава, могут обладать весьма своеобразными магнитными свойствами, такими как спонтанная магнитная бистабильность, связанная с одиночным и большим скачком Баркгаузена, и эффект магнитоимпеданса. Магнитные свойства аморфных микропроводов связаны с величиной и знаком константы магнестрикции, поскольку магнитоупругая анизотропия вносит основной вклад в магнитную анизотропию. Модифицировать магнитную структуру, а именно управлять направлением осей легкого намагничивания, можно путем изменения вклада магнитоупругой анизотропии (термообработка, подбор химического состава сплава с низким коэффициентом магнестрикции), или магнитокристаллической анизотропии (подбор режима изготовления и/или постобработки для формирования конкретных магнитных фаз в структуре), или наведенной анизотропии (термомагнитная обработка или температурная обработка в присутствии механических напряжений).

В частности, отжиг в присутствии магнитного поля формирует легкую ось анизотропии вдоль поля, если температура отжига ниже  $T_{\text{Кюри}}$ . Одновременно с этим ослабляются внутренние напряжения, образовавшиеся в процессе изготовления, что позволяет устранить температурную нестабильность.

Отжиг током при умеренной силе тока аморфных проводов на основе Co сплавов индуцирует легкую циркулярную анизотропию и положительную магнестрикцию. Приложение растягивающего напряжения вдоль провода способствует наведению осевой анизотропии и сильно влияет на процесс перемагничивания и магнитоимпеданс. В структурах с таким типом анизотропии можно реализовать большое и чувствительное изменение комплексного импеданса (магнитоимпедансный эффект (МИ)) в присутствии постоянного магнитного поля, в том числе и в структурах на основе Co-Fe с отрицательной магнестрикцией.

Из проанализированных литературных данных можно сделать вывод о том, что разработка новых типов магнито жестких одномерных микро- и наноструктур является актуальной темой для исследований. Использование таких материалов перспективно в микромагнитных системах для управления магнитными частицами и даже клетками, а также в микроминиатюрных сенсорных системах для подстройки операционного режима. Аморфные металлические сплавы могут быть использованы в качестве основы для производства нанокристаллических материалов. Благодаря чрезвычайно малому размеру зерна структура нанокристаллических материалов характеризуется

большим относительным объемом зерен и межфазных границ, что может в значительной степени определять различные специфические физические и химические свойства материала. Этого можно достичь путем варьирования параметров изготовления ферромагнитных микро- и нанопроводов на основе Co-сплавов или их постобработки (температурный и/или термомагнитный отжиг, проведение направленной кристаллизации).

## Глава 2 Экспериментальные методы исследований структурных и магнитных свойств микро- и нанопроводов на основе Fe-Co сплавов

Во второй главе приведено описание исследуемых образцов ферромагнитных микропроводов, обсуждаются режимы их получения, методы проведения кристаллизации, в том числе направленной. Рассмотрены основные методы исследования магнитных и структурных свойств.

Одним из способов получения магнито жестких микро материалов является кристаллизация аморфных микропроводов из кобальта и его сплавов, свойства которых после термообработок существенно отличаться. В результате кристаллизации в микропроводах формируется структура с гексагональной плотноупакованной (ГПУ-Co) или гранцентрированной кубической (ГЦК-Co) фазами кобальта, имеющими разную энергию анизотропии. В данной работе были предложены несколько способов получения высококоэрцитивных микрообъектов: 1) изменение скорости вытягивания на воздухе в процессе изготовления; 2) проведение термо- и термомагнитного отжига аморфных микропроводов.

### 2.1 Метод частичной кристаллизации микропровода на основе Fe-Co сплавов

Известно, что путем изменения скорости вытягивания и среды охлаждения («закалки») в процессе получения микропроводов можно управляемо модифицировать структуру аморфного состояния. Закалка в воде обычно приводит к образованию однофазного аморфного состояния в металлической жиле. При охлаждении на воздухе в результате структурных изменений, вызванных частичной кристаллизацией и пространственным распределением зародышей, можно получать микропровода с разным преобладающим типом магнитной анизотропии, как было показано в работе [95].

Для проведения исследования влияния режима вытягивания на возможность формирования магнито жесткой структуры в микропроводах, изготовленных по методу Тейлора-Улитовского, были изготовлены микропровода состава  $Co_{69}Fe_{4.5}Cr_4Si_{12}B_{11}$  при разной скорости вытягивания на воздухе. Микропровода были предоставлены MFTI ltd. (Кишинёв, Молдова) [29]. Диаметры металлической жилы полученных микропроводов варьировался в пределах от 8,5 до 15 мкм при толщине стеклянного покрытия от 2,5 до 4 мкм. Параметры режима изготовления и геометрии полученных микропроводов представлены в Таблица 1.

Таблица 1 – Характеристики микропроводов, полученных при разной скорости вытягивания

Состав металлической жилы	$V_{\text{вытягивания}}$ , м/с	$D_{\text{общий ср}}$ , мкм	$d_{\text{жилы ср}}$ , мкм	$h_{\text{ст.оболоч.}}$ , мкм
Co <sub>69</sub> Fe <sub>4</sub> Cr <sub>4</sub> Si <sub>12</sub> B <sub>11</sub>	2.6	20.7	14.2	3.25
	3.9	19.8	11.7	4
	5.2	18.5	10.8	3.8
	6.5	16.6	8.6	4
	7.8	16.1	9.7	3.2
	9.1	13.8	8.4	2.7

## 2.2 Методы проведения направленной кристаллизации микропроводов на основе Fe-Co сплавов

Кристаллизация аморфного твердого тела включает в себя одновременное зарождение и рост кристаллитов, что требует повышения тепловой энергии в процессе. Аморфное состояние является метастабильным, поэтому при кристаллизации происходит выделение энергии, которую можно использовать для поддержания процесса контролируемым образом. При помощи проведения токового отжига [149] и отжига в муфельной печи в присутствии приложенного внешнего магнитного поля можно осуществить процесс направленной кристаллизации в изначально аморфных магнитомягких ферромагнитных микропроводах. В результате термических обработок первоначально происходит релаксация внутренних напряжений, возникающих в процессе изготовления микропроводов. У проводов на основе кобальтовых сплавов с околонулевой отрицательной магнитострикцией наблюдается наиболее заметно этот эффект за счет изменения распределения внутренних напряжений и, как следствие, изменение магнитоупругой анизотропии. Приложение ориентированного вдоль оси микропроводов внешнего магнитного поля во время термического отжига формирует наведенную магнитную анизотропию, а при кристаллизации – магнитную текстуру. Также известны методы проведения направленной кристаллизации в направлении градиента температуры и самоподдерживающегося распространяющегося фронта кристаллизации, за счет локального перегрева одного конца образца на несколько минут (метод «поджиг» края [96,97,150]). Перегрев значительно выше температуры кристаллизации создает фазовую границу кристаллизации с выделением скрытого тепла.

Для исследования влияния процессов направленной кристаллизации на магнитную структуру микропроводов (закалка в воде) были проведены токовый отжиг и термический отжиг по методике «поджиг» края. Для сравнения, также производился обычный отжиг в муфельной

печи. Для этого были выбраны микропровода следующих составов:  $\text{Co}_{67.7}\text{Fe}_{4.3}\text{Si}_{11}\text{B}_{14}\text{Cr}_3$ ,  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$  и  $\text{Co}_{66.6}\text{Fe}_{4.28}\text{B}_{11.51}\text{Si}_{14.48}\text{Ni}_{1.44}\text{Mo}_{1.69}$ . Характеристики образцов приведены в Таблица 2.

Таблица 2 – Характеристики микропроводов, использованных для исследования изменения свойств после проведения направленной кристаллизации

Состав металлической жилы	$D_{\text{общий ср, мкм}}$	$d_{\text{жилы ср, мкм}}$	$h_{\text{ст.оболоч., мкм}}$	$T_{\text{Кюри, } ^\circ\text{C}}$	$T_{\text{кр, } ^\circ\text{C}}$
$\text{Co}_{67.7}\text{Fe}_{4.3}\text{Si}_{11}\text{B}_{14}\text{Cr}_3$	25,3	21,3	2	~ 350	~ 490
$\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$	28,2	22,8	2,7	~ 350	~ 490
$\text{Co}_{66.6}\text{Fe}_{4.28}\text{B}_{11.51}\text{Si}_{14.48}\text{Ni}_{1.44}\text{Mo}_{1.69}$	37,4	32,1	2,65	~ 350 [ (151)]	~ 514

### 2.3 Методы структурно-магнитного анализа одно- и многофазных микропроводов

В структуре аморфных сплавов часто необходимо количественно оценить содержание аморфного вещества в материале. Все методы определения структуры имеют свои преимущества и недостатки. Точное определение объемной доли аморфного вещества может быть выполнено с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), это наблюдение очень локализовано [152] и его оценка затруднена. Наиболее распространенными методами определения аморфной фракции являются методы рентгенофазового анализа (РФА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), которые характеризуют образец полностью [153]. На дифракционной картине при проведении РФА регистрируется интенсивность рентгеновского излучения в зависимости от угла  $2\theta$ . Однако точность дифракционной картины зависит от типа оборудования. При использовании данного метода при наличии аморфной фазы на спектрах будет наблюдаться аморфный ореол (гало) из-за диффузного рассеяния, обусловленного ближним порядком в аморфных сплавах.

Рентгеноструктурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance с монохроматическим излучением  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54\text{\AA}$ ) с шагом сканирования  $0,05\text{-}0,2^\circ$ . Интенсивность измерялась в диапазоне углов  $20 - 90^\circ$ . При обработке спектров использовались специальные программы, позволяющие сглаживать и корректировать фон, а определение фаз производилось по базе данных ICDD PDF-2 powder.

Спектр РФА (рентгенограмма) является дифракционной картиной, отражающей фазовый состав материала. Относительная интенсивность является результатом отражения рентгеновского излученного от центров рассеяния, которыми являются атомы в структуре

материала. Каждый кристалл является упорядоченной периодической системой атомов. Каждая фаза обладает своей кристаллической решеткой с атомными плоскостями с индивидуальным набором межплоскостных расстояний, следовательно, зная межплоскостные расстояния можно охарактеризовать кристаллическую решетку и определить его фазовый состав. По самым сильным пикам относительной интенсивности («реперным») исследуемого веществ определяют его фазовый состав, чем выше содержание конкретной фазы, тем больше интенсивность [154]. На Рисунок 2.1 представлена типичная кривая с разделением пика относительной интенсивности на отклик, соответствующий отклику от аморфной и кристаллической фаз.

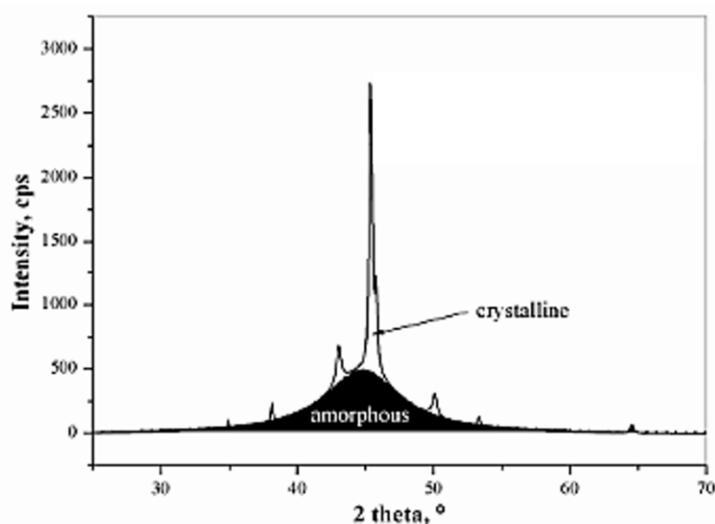


Рисунок 2.1 – Разделенная кривая рентгенограммы на аморфную и кристаллическую части

Положение диффузионного максимума будет зависеть от химического состава и связано с радиусами первой координационной сферы соотношением Эренфеста, что было подробно показано в [94] на примере исследований аморфного сплава Ni-Mo-W. Изменение положения диффузного пика свидетельствует об изменении радиуса первой координационной сферы, т. е. об изменении состава аморфной фазы. В тех случаях, когда аморфная фаза разделяется на две (или более) аморфные фазы (области с разным составом и/или разным ближним порядком), форма диффузного пика будет искажаться, расширяясь и/или разделяясь на два (и более) максимума [155]. Для анализа фазового состава по рентгенограммам образцов обычно используют подход С. Хуанга [156], путем сравнения интегральных интенсивностей пиков от фаз. В аморфно-кристаллических образцах происходит сложение и смешение рассеяния от аморфной и кристаллической фаз. Фон от аморфных сплавов составляет значительную часть пиков на рентгенограммах и уменьшается при увеличении доли кристаллической фазы. Фон от кристаллизованной фазы тоже присутствует, однако он, как правило, слабее аморфного.

Вычисленные концентрации фаз по рентгенограммам могут сильно не соответствовать реальным, если присутствовала большая доля неучтенного фона [157].

Аморфную фракцию, преобразованную в кристаллическую, можно также оценить с помощью ДСК. Метод дифференцирующей сканирующей калориметрии основан на регистрации количества тепла, которое выделяется или поглощается в процессе фазовых превращений. При помощи ДСК можно судить о степени прошедшей кристаллизации по наличию пиков поглощения, которые соответствуют фазовым переходам, а также определяются температурные интервалы фазовых переходов. В основном, переход является многоступенчатым и происходит поступательно, сменяя метастабильные состояния в определенных временных интервалах.

На Рисунок 2.2 показаны типичные схематические кривые ДСК полностью и частично аморфных сплавов.

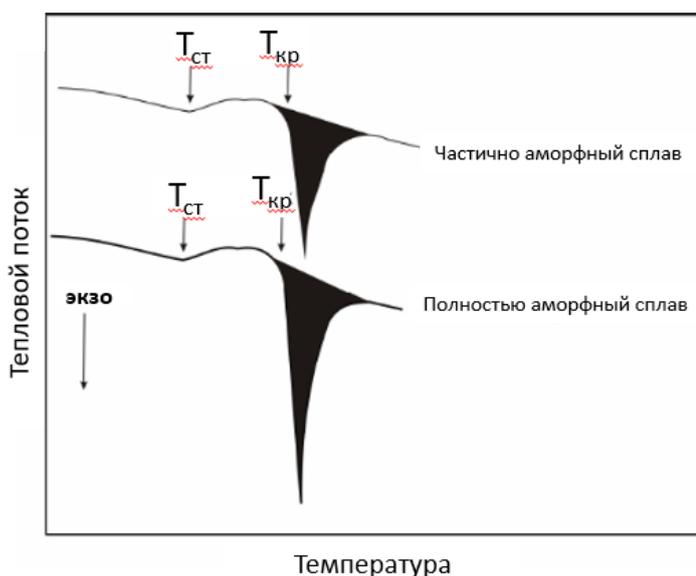


Рисунок 2.2 – Схематическое изображение кривых ДСК при непрерывном нагреве

Кривые ДСК полностью аморфных сплавов иногда показывают небольшой эндотермический пик, а затем острый экзотермический пик. Первое эндотермическое отклонение от базовой линии называется температурой стеклования ( $T_{ст}$ ), а острый экзотермический пик относится к первой кристаллизации аморфной матрицы (зародышеобразование кристаллической фазы). Начало этого пика называется температурой кристаллизации ( $T_{кр}$ ). Пиковая температура этой кристаллизации характерна для аморфного-кристаллического превращения. Площадь пика уменьшается в соответствии с уменьшением объемной доли аморфного вещества, но важно также учитывать влияние примесей, таких как растворенный кислород в аморфном сплаве [158,159]. Положение пика в таком случае смещается в сторону более высоких температур,

уменьшая объемную долю аморфного вещества. Сравнивая интегрированную площадь, соответствующую аморфному сплаву, с интегрированной площадью частично аморфного сплава, можно рассчитать объемную долю аморфной фазы. В данной диссертационной работе для анализа использовался DSC 204F1, Netzsch Instrumentation. Нагрев осуществлялся в атмосфере аргона со скоростью 10 град/мин.

Для количественной оценки содержания аморфной/кристаллической фазы также используется просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) с высоким разрешением [152]. ПЭМ — это метод, который использует взаимодействие быстрых электронов с образцом и предоставляет морфологическую, композиционную и кристаллографическую информацию. Испускаемый электрон проходит через многочисленные электромагнитные линзы и вступает в контакт с экраном, где электроны преобразуются в свет и получается изображение. Скорость электронов напрямую связана с длиной волны электрона и определяет разрешение изображения. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM) использует как проходящий, так и рассеянный лучи для создания интерференционного изображения. Это фазово-контрастное изображение, которое может быть размером с элементарную ячейку кристалла. В этом случае выходящие модулированные электронные волны под очень малыми углами интерферируют сами с собой при распространении через линзу объектива. Все электроны, выходящие из образца, объединяются в одной точке плоскости изображения. HRTEM широко используется для анализа кристаллических структур и для характеристики точечных дефектов, дефектов упаковки, дислокаций, границ разделения зерен и поверхностных структур. Образцы микропроводов, которые исследовались в разделе 3.2, имели металлическую сердцевину и стеклянную оболочку, которая предварительно механически удалялась. Из сердцевины образца локальным ионным травлением вырезалась ламелла (Рисунок 2.3), перпендикулярная оси микропровода, которая затем утонялась ионным пучком до толщины менее 100 нм, «прозрачной» для пучка электронов микроскопа с приставкой высокого разрешения JEM 2100 (JEOL, Japan: 200 kV).

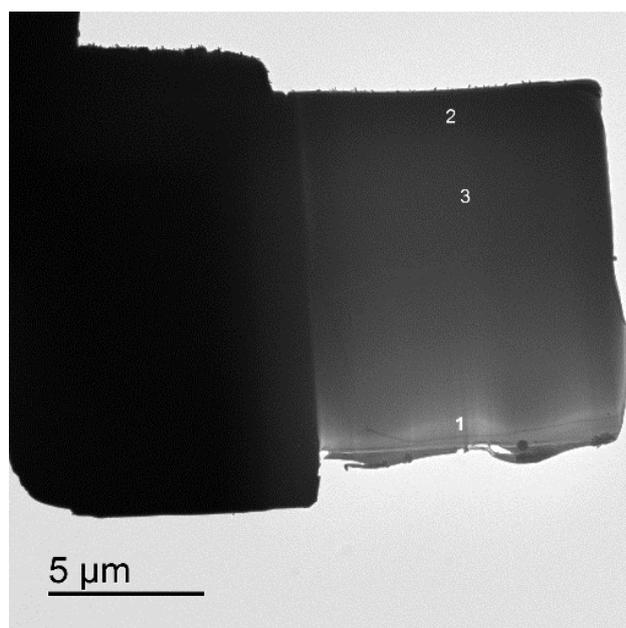


Рисунок 2.3 – Снимок образца, полученный с помощью ионного сканирующего микроскопа

Кроме структурного анализа фазового состава для оценки влияния методов постобработки, в том числе особенностей прошедших процессов кристаллизации, важно исследовать магнитофазовый состав и магнитную текстуру.

Известно, что магнитная структура ферромагнитного материала, стремясь к минимуму внутренней энергии, разбивается на домены, области спонтанной намагниченности. Как было рассмотрено ранее, структура доменов в аморфных ферромагнитных микропроводах зависит от магнитострикционных свойств материала и распределения внутренних напряжений, возникающих во время их изготовления. Дополнительная термомагнитная обработка позволяет модифицировать магнитную структуру, формируя преобладающую наведенную анизотропию вдоль направления локальной намагниченности.

Исследование магнитного импеданса, а именно поведение комплексного сопротивления в зависимости от магнитных свойств материала, оценка глубины скин-слоя позволяют делать косвенные выводы о магнитной текстуре образца. Частотно-полевая зависимость импеданса позволяет отслеживать изменения магнитной анизотропии в микропроводах, прошедших термомагнитные обработки. В данной диссертационной работе частотно-полевая зависимость полного импеданса исследовалась в диапазоне частот 1 МГц – 1 ГГц при помощи векторного анализатора цепей Hewlett-Packard 8753E, измерялся параметр  $S_{21}$  (коэффициента передачи).

Кривые намагничивания ферромагнитного материала описывают поведение его доменной структуры, областей спонтанной намагниченности. По этим кривым возможно оценить базовые характеристики магнитных материалов, такие как магнитная восприимчивость, коэрцитивная

сила и другие. Метод вибрационной магнитометрии основан на измерении электродвижущей силы, возникающей по закону индукции Фарадея. Магнитное поле рассеяния вокруг образца изменяется при перемещении его во внешнем поле катушек, что приводит к изменению магнитного потока в приемных катушках. При использовании калиброванных образцов, этот метод измерения также может предоставить информацию об изменении намагниченности в зависимости от магнитного поля при различных температурах и ориентациях образца по отношению к внешнему полю. Данный метод относится к высокочувствительным, можно определять изменение намагниченности с точностью до  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  Гс\*см<sup>3</sup> [160], что важно при исследовании малогабаритных или слабомагнитных объектов. В данной диссертационной работе использовался вибрационный магнитометр МВ-07 для построения петель магнитного гистерезиса образцов с коэрцитивной силой больше 5 Э, из-за низкой чувствительности прибора к изменению внешнего магнитного поля. Альтернативным методом изучения магнитных характеристик ферромагнитных материалов с низкой коэрцитивной силой (~0.5 – 5 Э) с бистабильным характером перемагничивания являлся индукционный метод. Метод основан на измерении электродвижущей силы, возникающей в результате намагничивания внешним переменным магнитным полем. Для этих измерений использовался прибор, разработанный в лаборатории, с двумя детектирующими катушками, включенными противоположно. Выходной сигнал оцифровывался и численно интегрировался.

Метод мёссбауэровской спектроскопии основан на регистрации резонансного поглощения  $\gamma$ -излучения ядрами в составе исследуемого образца того же изотопа (в возбужденном и в основном состояниях), что и в составе источника  $\gamma$ -излучателя. Мёссбауэровская спектроскопия может предоставить информацию о локальной плотности электронов, градиенте электрического поля и сверхтонком магнитном поле, что особенно интересно как дополнение к классическим магнитным измерениям аморфных материалов с характерной структурой ближнего порядка. В аморфных материалах сверхтонкие параметры изменяются от ядра к ядру из-за структурного и химического беспорядка, и такое распределение различных сред приводит к множеству спектральных линий, которые перекрываются в неразрешенном расширенном спектре. Поэтому необходимо анализировать экспериментальные мёссбауэровские спектры с точки зрения распределения сверхтонкого магнитного поля, градиента электрического поля или изомерного сдвига [161].

Регистрация мёссбауэровских спектров осуществлялась на спектрометре Em-1104 Es с источником  $\gamma$ -излучения Fe<sup>57</sup>, работающего в режиме постоянных ускорений. Изомерный сдвиг определялся относительно металлического железа  $\alpha$ -Fe. Исследование образцов в данной диссертационной работе было затруднено из-за плохого разрешения у мёссбауэровских спектров в следствие малого содержания Fe в составе исследуемого объекта и, следовательно, затрудняло

использование спектров для анализа структуры, но использовалось в качестве косвенного или уточняющего, подтверждающего результаты исследований другими методами структурного анализа. Задачей исследования являлось выявление распределения атомов железа и примесных атомов в структуре, определение направления магнитного момента в проводе относительно его оси, а также влияние внешнего поперечного магнитного поля на ориентацию магнитного момента проводов и на магнитное поле на ядрах Fe<sup>57</sup>.

Отрезки микропровода укладывались на клейкую ленту параллельно друг другу и размещались в держателе спектрометра перпендикулярно вектору  $\gamma$ -излучения, а также под разными углами  $\beta$  между плоскостью укладки проводов (осями массива проводов) и вектором  $\gamma$ -излучения (до и после намагничивания в поперечном магнитном поле напряженностью более 5 кЭ). Математическая обработка спектра проводилась по программе «Univem Ms», разложение на секстеты производилось с учетом минимальной разности экспериментального спектра и модели, допустимых минимальных и максимальных шириных резонансных линий и физическом смысле результата.

Интенсивность пиков в мёссбауэровских спектрах зависит от угла  $\vartheta$  между магнитным моментом образца и вектором  $\gamma$ -излучения в спектрометре [162,163], что выражается аналитическими зависимостями (10).

$$\left\{ \begin{array}{l} I_1(\vartheta) \left( +\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{3}{2} \right) = I_6(\vartheta) \left( -\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{3}{2} \right) = \frac{3}{4} \cdot (1 + \cos^2 \vartheta) \\ I_2(\vartheta) \left( +\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2} \right) = I_5(\vartheta) \left( -\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2} \right) = \sin^2 \vartheta \\ I_3(\vartheta) \left( +\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2} \right) = I_4(\vartheta) \left( -\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2} \right) = \frac{1}{4} \cdot (1 + \cos^2 \vartheta) \end{array} \right. \quad (10)$$

Угол  $\vartheta$  будет определять вид магнитной анизотропии, характер распределения намагниченности исследуемого материала. В результате действия анизотропии формы и наведенной напряжениями магнитоупругой анизотропии в микропроводе, что подробно было рассмотрено в первой главе, формируется неоднородная магнитная структура, от которой во многом зависят его магнитные свойства. Однако в большинстве случаев с более или менее высокой степенью достоверности аморфный микропровод можно представить в виде сплошного цилиндра, однородно намагниченного в аксиальном направлении, или в виде сердцевинки с продольным направлением намагниченности и упруго-напряженного слоя, примыкающего к стеклу на периферии жилы провода, с циркулярной или геликоидальной наведенной анизотропией.

## 2.4 Выводы по главе

Во второй главе приведено описание объектов исследований (ферромагнитные микропровода), режимов их получения, методов отжига при температурах вплоть до температур кристаллизации. Рассмотрены основные методы исследования структурных свойств: методы рентгенофазового анализа (РФА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с высоким разрешением. Анализируются методы магнитных измерений включая вибрационную и индуктивную магнитометрию, магнитный импеданс, и мёссбауэровскую спектроскопию для определения магнитофазового состава.

### Глава 3 Исследование корреляции структурных и магнитных свойств аморфных, частично и полностью кристаллизованных микропроводов из сплавов на основе Co

В третьей главе приведены результаты структурного анализа и анализа модификации магнитной структуры ферромагнитных микропроводов, полученных при разных режимах вытягивания на воздухе и прошедших направленную кристаллизацию. Произведена корреляция структурных и магнитных свойств исследуемых объектов. Рассмотрено изменение магнитной анизотропии вблизи температуры кристаллизации.

#### 3.1 Анализ структурных и магнитных свойств микропроводов $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ , полученных при разной скорости закалки на воздухе

Данные РФА (Рисунок 3.1) показали, что при всех скоростных режимах закалки на воздухе во всех микропроводах присутствуют кристаллизованные фазы. При скорости вытягивания 9,1 м/с преимущественно выделяется диффузный пик фазы Co, что свидетельствует о формировании преимущественной аморфной фазы. С увеличением скорости вытягивания количество данной фазы уменьшается и четче выделяются пики кристаллизованной фазы гексагонального ( $\text{Co}_{\text{HCP}}$ ) и гранецентрированного ( $\text{Co}_{\text{FCC}}$ ) кобальта. При скорости закалки на воздухе 2,6 м/с и менее отмечалось практически полное отсутствие диффузного гало, характерного для аморфной структуры.

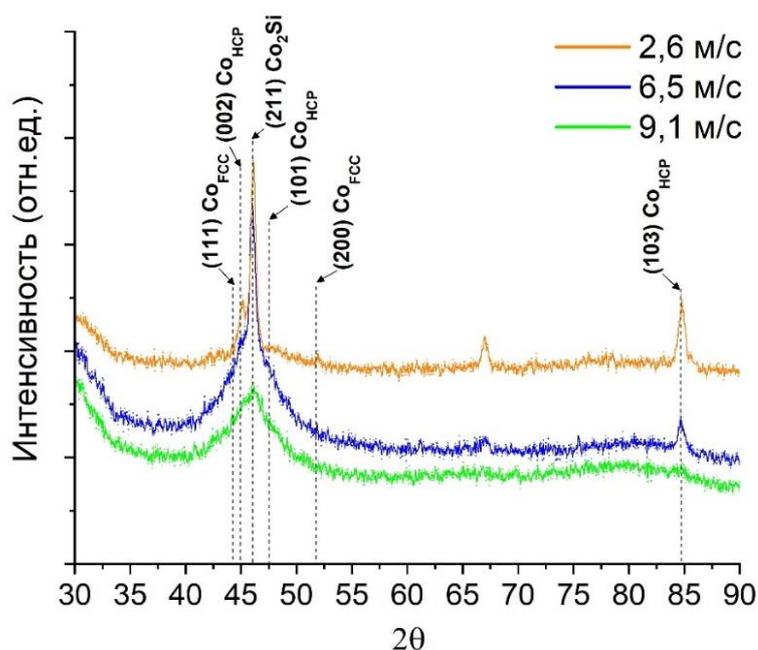


Рисунок 3.1 – РФА спектры микропроводов состава  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$ , полученных при разной скорости вытягивания

По результатам ДСК (Рисунок 3.2) можно также сделать вывод о том, что у микропроводов со скоростью вытягивания 2,6 м/с на воздухе сформировалась структура со значительной степенью кристалличности, так как на спектре практически отсутствуют пики, соответствующие выделению тепла во время формирования кристаллизованной фазы в процессе нагрева. Температура кристаллизации микропроводов со скоростью вытягивания 6,5, 9.1 м/с составила 572 °С.

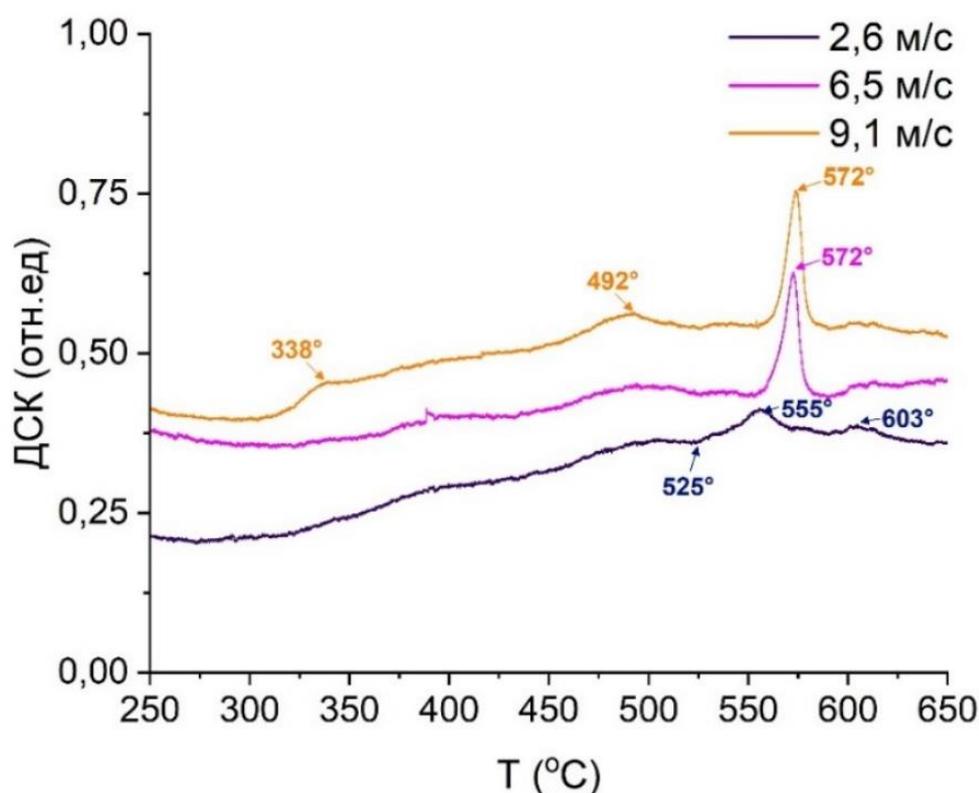


Рисунок 3.2 – Спектры ДСК микропроводов  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  при разной скорости закалки на воздухе

У микропроводов  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{4.5}\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  наблюдаются наклонные петли магнитного гистерезиса, что характерно для аморфных микропроводов на основе Co- сплавов с околонулевой отрицательной магнитострикцией (Рисунок 3.3) [164]. В случае отрицательной магнитострикции приложение постоянных механических растягивающих напряжений приводит к тому, что ось легкого намагничивания направлена перпендикулярно оси микропровода, магнитоупругая энергия такого же порядка, что и магнитоэстатическая, процесс намагничивания происходит сначала за счет движения доменных стенок, а затем за счет ориентации намагниченности. При более высокой скорости вытягивания в микропроводах преимущественно формируется аморфная фаза с преобладающей циркулярной магнитной анизотропией, а с уменьшением

скорости вытягивания (2.6 – 5.2 м/с) увеличивается остаточная намагниченность и коэрцитивная сила. Резкий рост коэрцитивной силы обусловлен формированием многофазной микроструктуры [165] с преобладанием фазы кристаллического ГПУ-Со над аморфной, который обладает сильной одноосной анизотропией. Это было также подтверждено структурным анализом (ПЭМ, РФА). Повышение коэрцитивной силы обусловлено стабилизацией доменных стенок на границах кристаллитов.

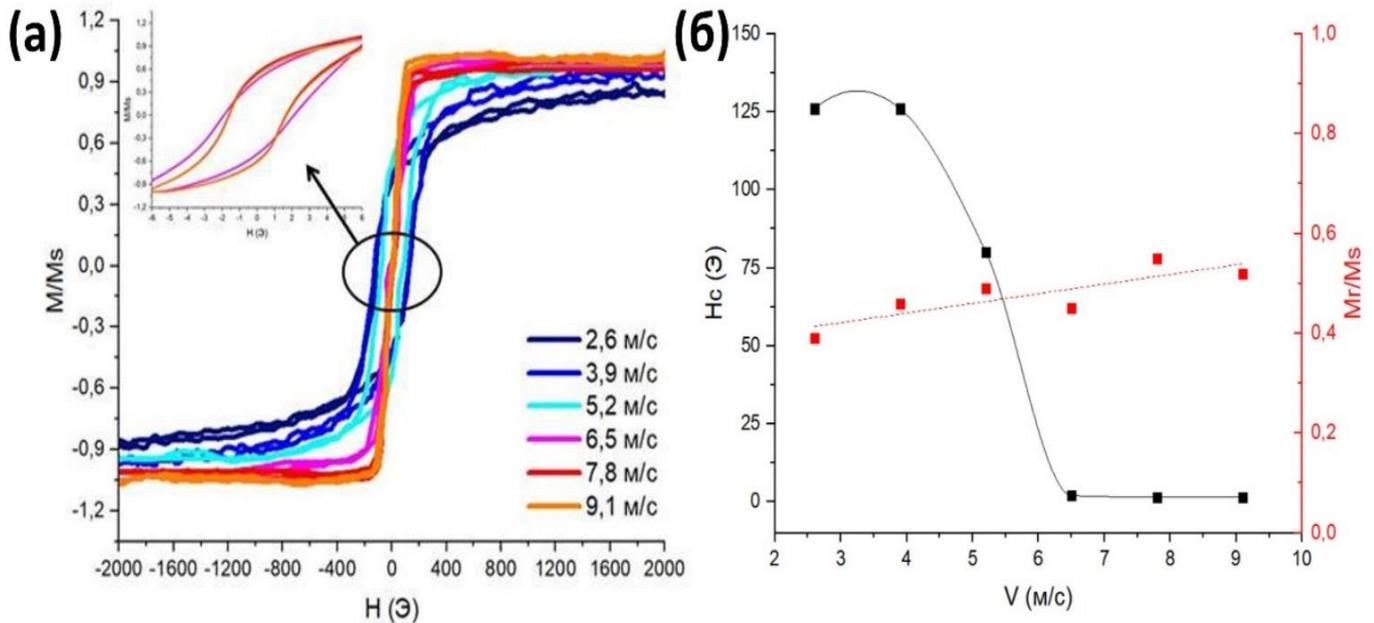


Рисунок 3.3 – Влияние скорости вытягивания на воздухе на (а) кривые намагничивания микропроводов  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{V}_{11}$  и на (б) поведение коэрцитивной силы ( $H_c$ ) и коэффициента прямоугольности [164]

Исследование поведения магнитного импеданса ( $Z$ ) от внешнего магнитного поля ( $H$ ) при высоких скоростях вытягивания показали, что при низких частотах наблюдаются слабо выраженные пики, то есть даже в этом случае циркулярная анизотропия не формируется в основной области микропровода (Рисунок 3.4а). Между тем наблюдается асимметрия поведения импеданса, что обусловлено поверхностной кристаллизацией. Два пика видны только при высоких частотах, порядка 1 ГГц. При небольшом уменьшении скорости вытягивания импеданс практически не зависит от магнитного поля в интервале  $\pm 30$  Э (Рисунок 3.4б). Это обусловлено увеличением магнитной анизотропии за счет частичной кристаллизации.

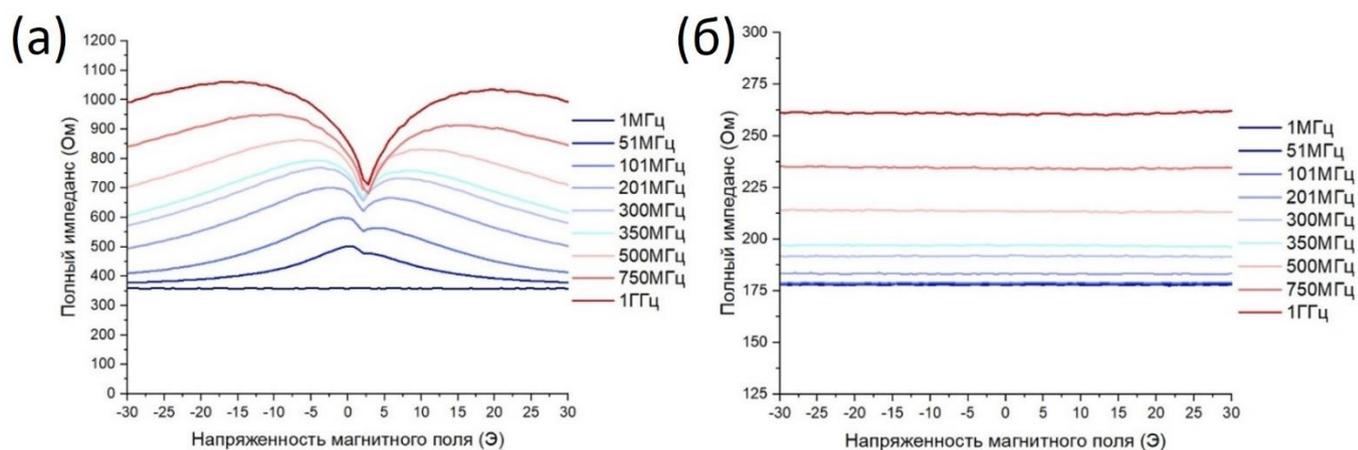


Рисунок 3.4 – Полевая зависимость магнитного импеданса микропроводов состава  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{4.5}\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  на различных частотах. Скорости вытягивания: (а) 9,1 м/с, (б) 7,8 м/с

Полученные микропровода все же можно отнести к магнитомягким материалам, так как значение коэрцитивной силы не превышало 120 Э (для  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  микропроводов со скоростью вытягивания 2,6 – 5,2 м/с).

### 3.2 Методы направленной кристаллизации аморфных микропроводов Co сплавов

#### 3.2.1 Получение относительно магнитожёстких микропроводов при помощи термомагнитного отжига

Процесс направленной кристаллизации можно осуществить путем проведения токового отжига. В рамках исследований в данной главе была проведена серия отжигов током ( $I_{\text{отж}} = 20 - 120$  мА,  $t_{\text{отж}} = 10 - 30$  мин) микропроводов составов  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$  и  $\text{Co}_{66.6}\text{Fe}_{4.28}\text{B}_{11.51}\text{Si}_{14.48}\text{Ni}_{1.44}\text{Mo}_{1.69}$ . При отжиге в течение 30 мин током 100 мА, который соответствовал температуре кристаллизации (490 °С) (соответствие определялось по методике, описанной в [110,141,151]), было получено значительное увеличение коэрцитивной силы в микропроводе состава  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$ , до 640 Э (Рисунок 3.5), при этом остаточная намагниченность составила 75% от намагниченности насыщения. Увеличение продолжительности отжига или амплитуды тока привело к появлению ступенчатого вида у петель гистерезиса, что указывает на формирование многофазной магнитной системы. Наблюдалось увеличение доли фазы с более низкой коэрцитивной силой при увеличении времени отжига до 120 мин (рис. 3.5б), что связано с увеличением доли фаз с более крупным размером зерна и образованием кристаллического ГЦК Co с меньшей анизотропией.

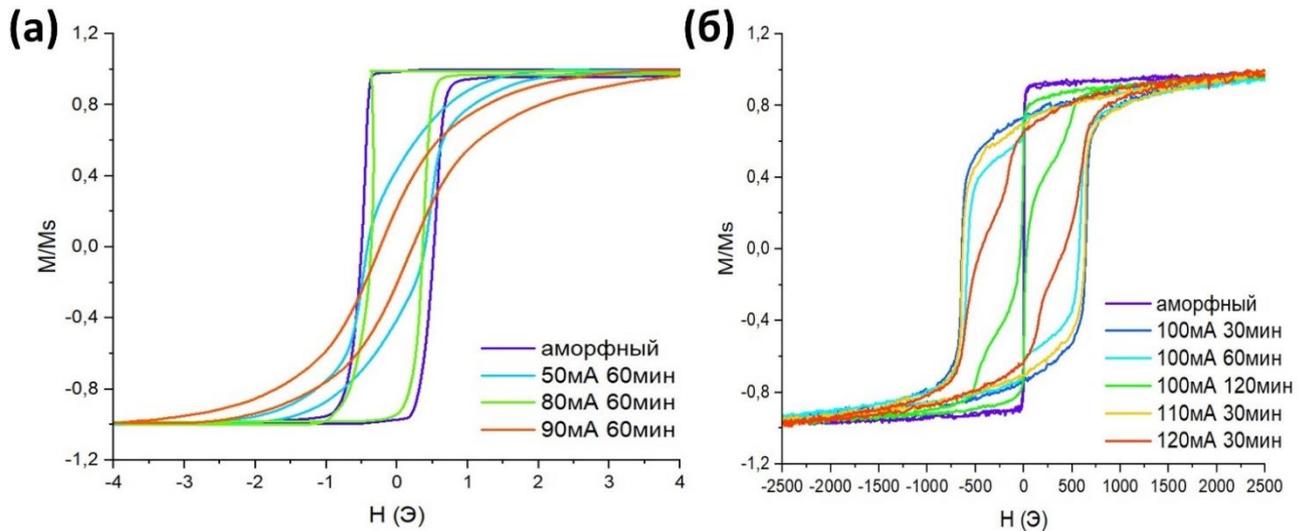


Рисунок 3.5 – Петли магнитного гистерезиса микропроводов  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$ , прошедших отжиг током в разных режимах: (а)  $T_{\text{отж}} < T_{\text{кр}}$ , (б)  $T_{\text{отж}} \geq T_{\text{кр}}$  [166]

Если предположить, что микропровода состоят из аксиально намагниченного сердечника и циркулярно намагниченной внешней оболочки, то с учетом относительной остаточной намагниченности ( $M_r/M_s$ ,  $M_r$  — остаточная намагниченность,  $M_s$  — намагниченность насыщения) можно оценить радиус,  $R_c$ , внутреннего сердечника как:  $R_c = R \cdot (M_r/M_s)^{1/2}$ , где  $R$  — радиус микропровода. Изменение  $R_c$  в зависимости от тока отжига  $I_{\text{ан}}$  показано на Рисунок 3.6.

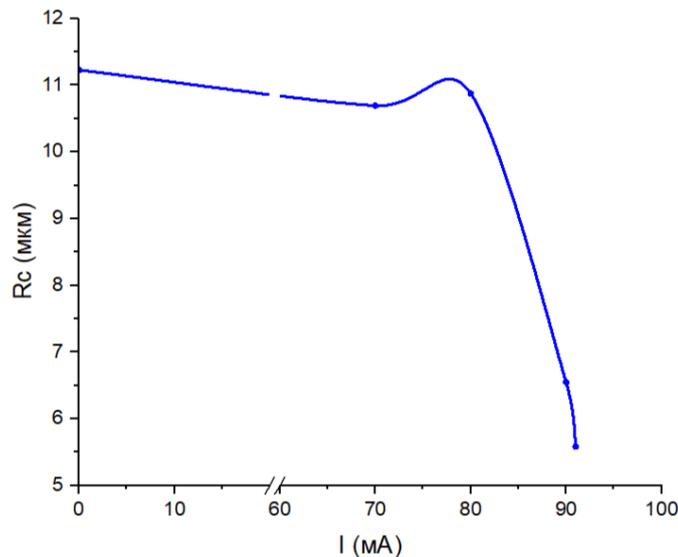


Рисунок 3.6 – Оценка радиуса аксиально намагниченной сердцевины ( $R_c$ ) микропроводов  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$  ( $D/d = 28/23$  мкм) после токовых отжигов при различном значении тока

Радиус аксиально намагниченной сердцевинки уменьшаться при отжиге током до 70 мА ( $T_{\text{отж}} \sim 300$  °С, около  $T_{\text{Кюри}}$ ), что свидетельствует об увеличении вклада циркулярной анизотропии, что также видно по увеличению наклона петель магнитного гистерезиса (Рисунок 3.5а). При значениях  $I_{\text{отж}}$ , которые соответствуют  $T_{\text{отж}} \geq T_{\text{Кюри}}$ ,  $R_c$  увеличивается, поскольку наведенная анизотропия уменьшается при температурах отжига близких к  $T_{\text{Кюри}}$ . При достижении значения тока 90 мА значение  $M_g$  резко уменьшается, так как основной вклад снова вносит циркулярная анизотропия. Изменения  $R_c$  и формы петель магнитного гистерезиса связаны с изменением коэффициента магнитострикции, вызванными структурной релаксацией при нагреве в области температур близких к температуре кристаллизации. В кристаллизованных микропроводах, прошедших отжиг при  $I_{\text{отж}} \geq 100$  мА, наблюдается резкий рост  $R_c$ . Легкая ось анизотропии направлена вдоль микропровода и осевое перемагничивание играет доминирующую роль.

Согласно кривым намагничивания, полученным при параллельном и перпендикулярном приложении магнитного поля, в микропроводе после отжига током 100 мА в течение 30 мин (Рисунок 3.7а) вращение намагниченности зерен с поперечной анизотропией дает большой вклад в перемагничивание.

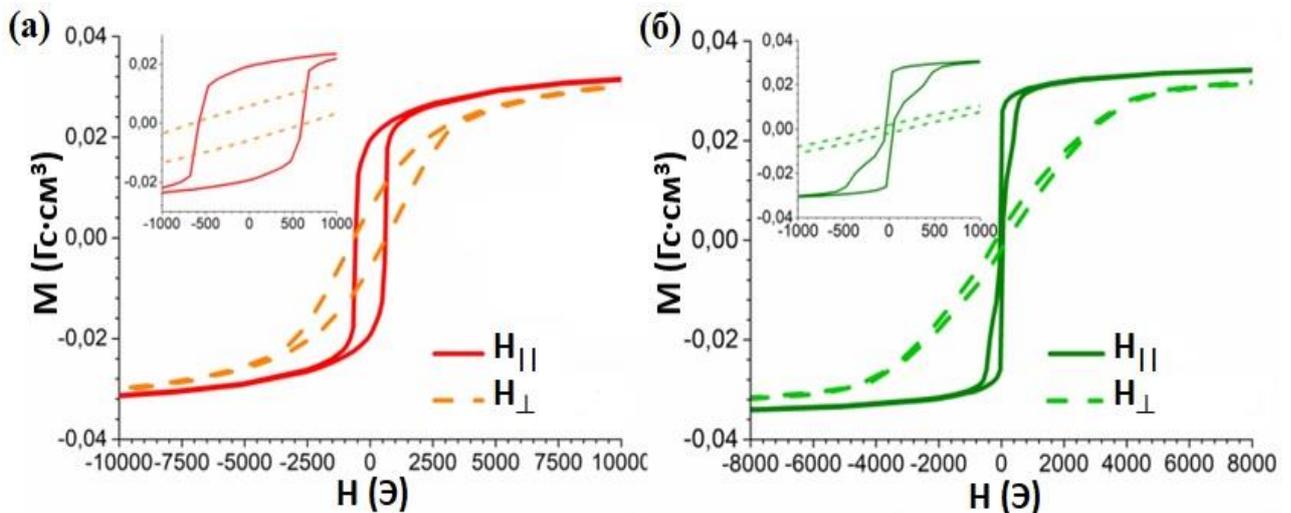


Рисунок 3.7 – Петли магнитного гистерезиса микропроводов  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{V}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$  после отжига током  $I_{\text{ан}} = 100$  мА (а)  $t_{\text{отж}} = 35$  минут и (б)  $t_{\text{отж}} = 120$  минут. Намагниченность измерялась в присутствии продольно ( $H_{\parallel}$ ) и поперечно ( $H_{\perp}$ ) направленного внешнего магнитного поля. На вставке показаны гистерезисы в меньшем масштабе полей [167]

Поле насыщения также значительно выше и превышает значение размагничивающего поля в перпендикулярном направлении ( $H_d = 2\pi M_s \approx 9$  кЭ, для объемного ГПУ-Со значение  $M_s = 1430$  Гс [168]). Такое поведение предполагает наличие однодоменных зерен с высокой анизотропией. Для провода после отжига в течение 120 мин с низкой  $H_c$  кривая

перемагничивания выглядит типично для магнитомягких материалов с микроструктурой, состоящей из крупных многодоменных зерен. Величина поля насыщения для перпендикулярной намагниченности практически равна  $H_d$ , что подтверждает отсутствие зерен с большой анизотропией.

Для полученного образца с максимальным увеличением коэрцитивной силы (640 Э) были также сняты кривые намагничивания при низких температурах (Рисунок 3.8). Коэрцитивная сила достигла значения 800 Э при 5 К (внешнее магнитное поле параллельно оси микропроводов). Такие значения коэрцитивной силы при низких температурах наблюдались в FePt-микропроводах после отжига [169]. Увеличение коэрцитивной силы может быть связано с увеличением энергии анизотропии ГПУ-Co при низких температурах. Энергия анизотропии для ГПУ-Co при комнатной температуре составляет  $4,2 \cdot 10^6$  эрг/см<sup>3</sup>, а при 5 К увеличивается до  $6,2 \cdot 10^6$  эрг/см<sup>3</sup> [170]. Максимальное теоретическое значение коэрцитивной силы при когерентном вращении намагниченности определяется формулой  $H_c = 2K/M_s$  (где  $K$  — энергия одноосной анизотропии) и при комнатной температуре составляет 5,8 кЭ, т. е. на порядок больше наблюдаемых значений.

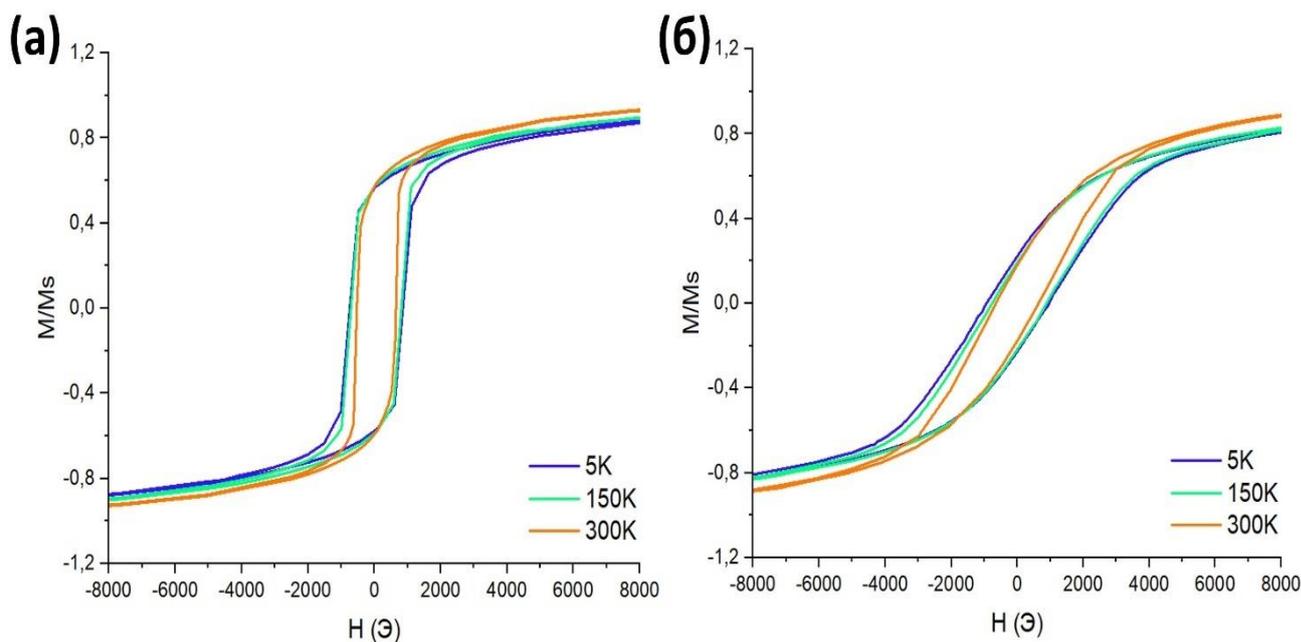


Рисунок 3.8 – Петли гистерезиса микропровода  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{B}_{14}\text{Si}_{11}\text{Cr}_3$ , прошедшего токовый отжиг при 100 мА в течение 30 мин, при приложении магнитного поля (а) вдоль, (б) перпендикулярно оси микропроводов, для разных температур [167]

Из исследования аксиального перемагничивания при приложении магнитного поля под разными углами  $\alpha$  к оси микропровода (Рисунок 3.9) наблюдается корреляция между

коэрцитивной силой и аксиальной проекцией магнитного поля  $H^* = H_c(0^\circ)/\cos \alpha$  (Рисунок 3.10), где

$H_c(0^\circ)$  — значение коэрцитивной силы (580 Э) при  $\alpha = 0$ . Это также подтверждает, что легкая ось анизотропии проходит в основном вдоль провода и перемангничивание в направлении оси играет доминирующую роль. С учетом угловой зависимости коэрцитивной силы скачок намагниченности обусловлен движением доменной границы.

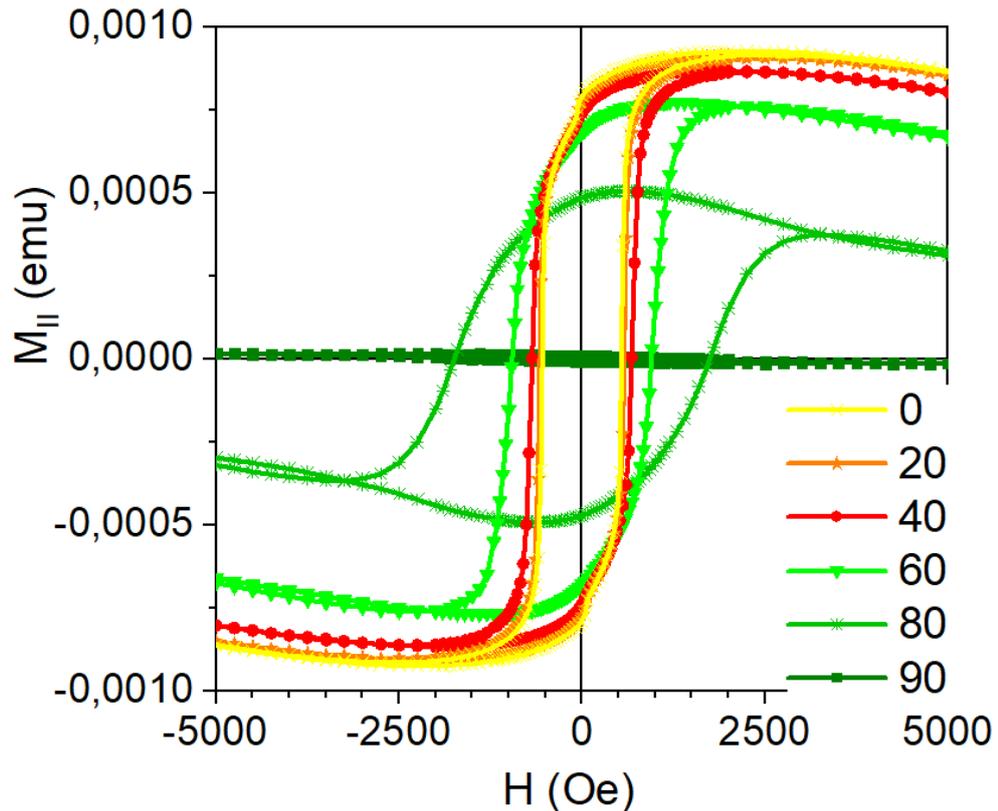


Рисунок 3.9 – Продольная составляющая магнитного момента в зависимости от магнитного поля, приложенного под разными углами  $\alpha$  по отношению к оси провода

$\text{Co}_{71}\text{Fe}_4\text{B}_{14}\text{Si}_{11}\text{Cr}_3$  ( $I_{\text{отж}} = 100$  мА,  $t_{\text{отж}} = 35$  мин) [167]

Однако для больших углов значение  $H^*$ , которое определяет магнитное давление на доменную границу, существенно выше, чем следует из петель магнитного гистерезиса, представленных на Рисунок 3.9. Например, при  $\alpha = 80^\circ$  значение  $H_c$  составляет 1,75 кЭ, тогда как оценка  $H^*$  дает 3,1 кЭ. Вероятно, это связано с тем, что в отожженных образцах могут быть однодоменные зерна, которые перемангничиваются при более низких полях, что в целом способствует перемангничиванию остальной части образца в соответствии с  $H_c = p(2K/M_s) - H_d$  (где  $p$  - концентрация центров зародышеобразования,  $H_d$  – размагничивающее поле).

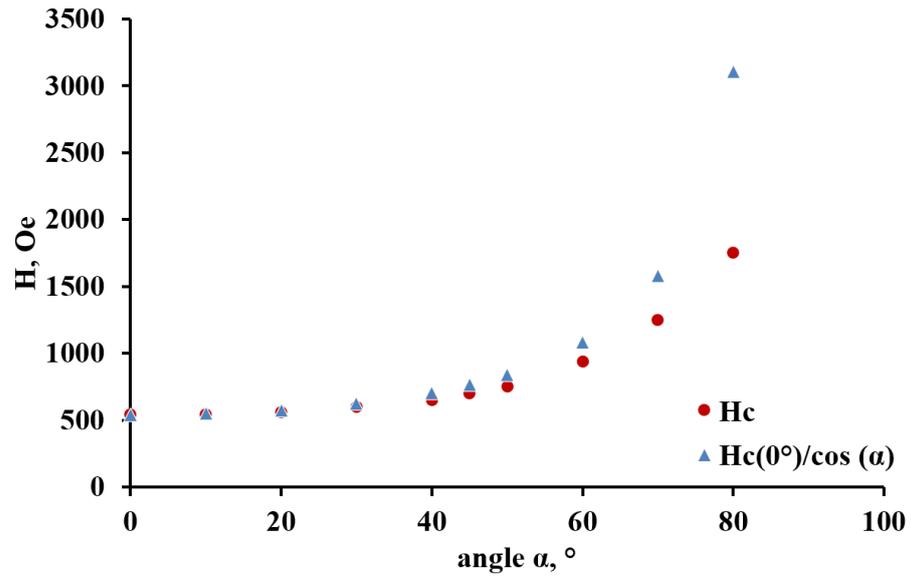


Рисунок 3.10 – Зависимости коэрцитивной силы и проекции поля на ось ( $H_c(0^\circ)/\cos \alpha$ ) для микропровода состава  $Co_{71}Fe_4B_{14}Si_{11}Cr_3$  после токового отжига ( $I_{отж} = 100$  мА,  $t_{отж} = 35$  мин) от угла  $\alpha$  между магнитным полем и осью провода

Исследования микроструктуры микропровода с  $H_c \sim 640$  Э с помощью HRTEM (рис. 3.12д,е) показали, что в результате отжига током формируются кристаллические фазы преимущественно из гексагонального кобальта со средним размером кристаллитов порядка 70-75 нм.

На Рисунок 3.11 представлено СЭМ изображение  $Co_{71}Fe_4B_{14}Si_{11}Cr_3$  ( $I_{отж} = 100$  мА,  $t_{отж} = 35$  мин), из которого видно, что процесс кристаллизации шел от границы разделения металлической жилы и стеклянной оболочки.

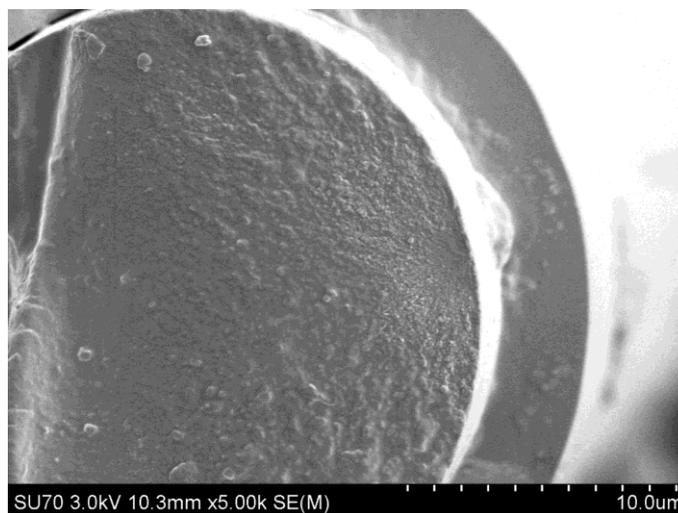


Рисунок 3.11 – СЭМ изображения микропроводов  $Co_{71}Fe_5B_{11}Si_{10}Cr_3$  после токового отжига при 100 мА в течение 30 мин

Согласно результатам ПЭМ для микропровода с  $H_c \sim 640$  Э, которые представлены на Рисунок 3.12, в результате отжига током сформировалась кристаллизованная структура, состоящая преимущественно из кристаллитов гексагонального кобальта размером 70-75 нм.

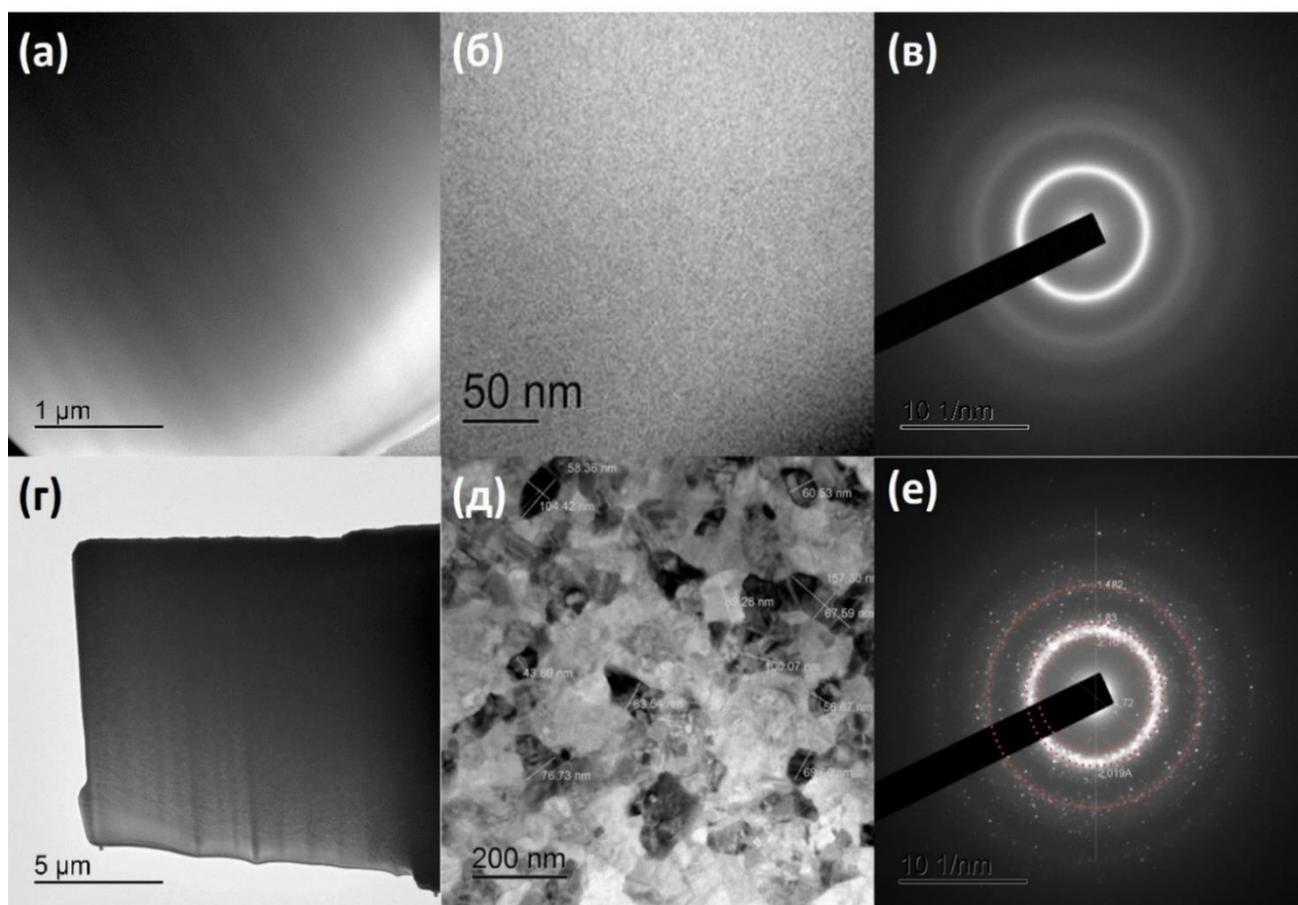


Рисунок 3.12 – ПЭМ изображение микропроводов  $Co_{71}Fe_5B_{11}Si_{10}Cr_3$  (а,б) в исходном аморфном состоянии, (г,д) после токового отжига при 100мА в течение 30 мин при разном масштабе и их электронограммы (в) и (е), соответственно

Результаты РФА (Рисунок 3.13) также подтвердили формирование гексагонального кобальта у микропровода, прошедшего токовый отжиг ( $H_c \sim 640$  Э). На рентгенограмме видны характерные дифракционные отражения кристаллических фаз  $Co_{HCP}$  и  $Co_{FCC}$ , также от  $Co-Si$ . Можно также отметить, что в результате проведения кристаллизации разными способами (муфельная печь или токовый отжиг) формируется разный фазовый состав. При проведении ненаправленного отжига в муфельной печи выше температуры кристаллизации сформировалась структура с более сложным фазовым составом, видны отклики:  $Co_{HCP}$ ,  $Co_{FCC}$ ,  $Co-Si$ ,  $Co-Cr$ ,  $Co-Fe-Cr$ .

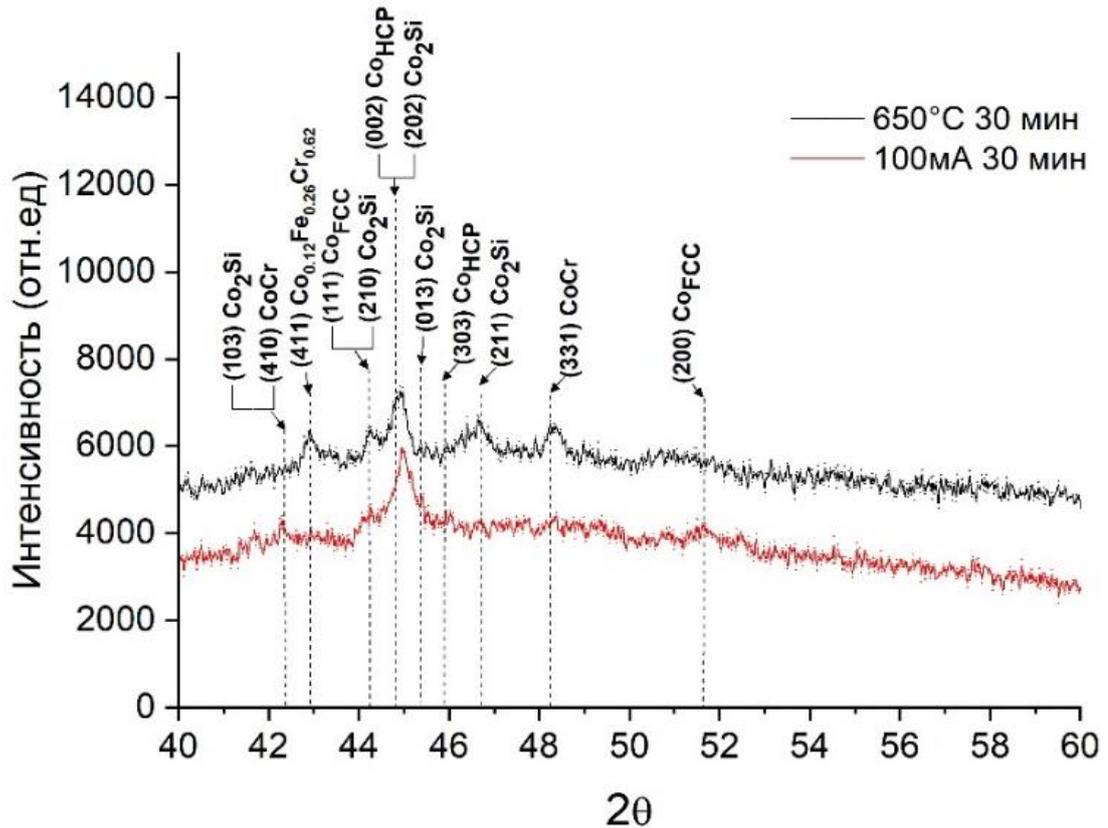
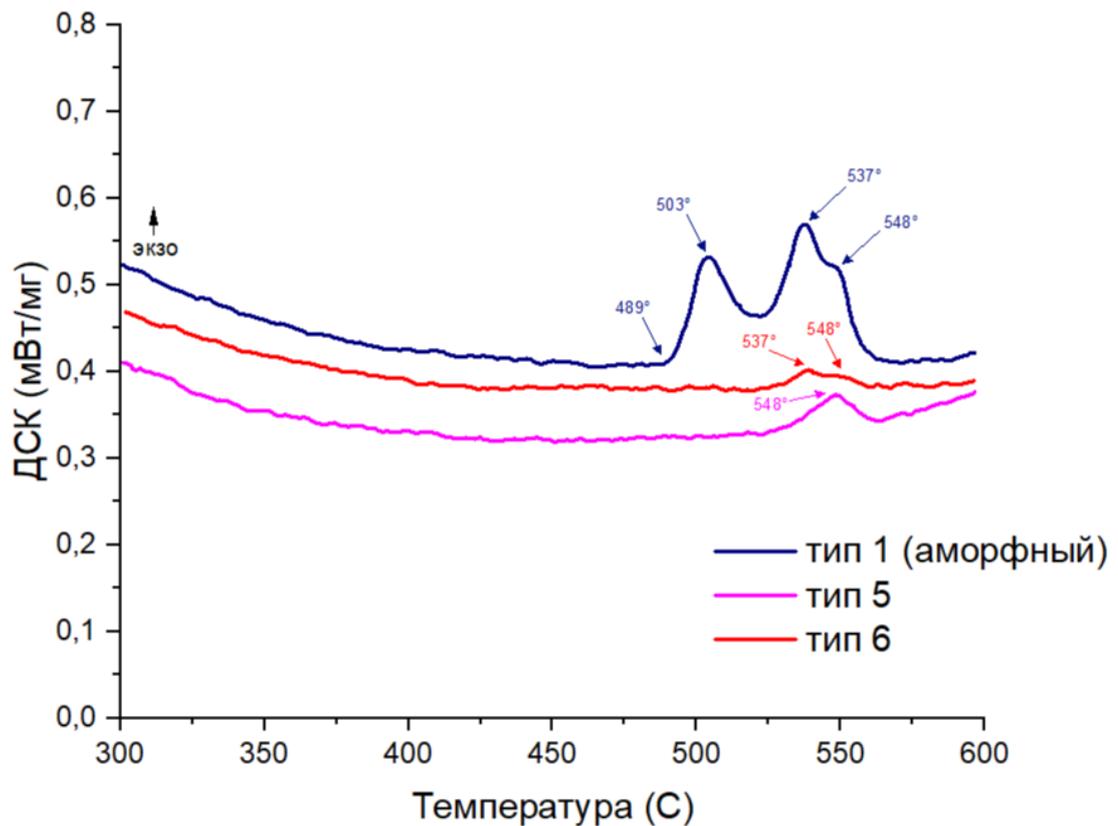


Рисунок 3.13 – Рентгенограмма микропроводов  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$ , прошедших токовый отжиг (100 мА 30 мин) и отжиг в муфельной печи выше  $T_{\text{кр}}$

Значительное увеличение коэрцитивной силы, до 800 Э, в микропроводах  $\text{Co}_{67.7}\text{Fe}_{4.3}\text{Si}_{11}\text{B}_{14}\text{Cr}_3$  были получены в [96] после отжига в муфельной печи по методике «поджиг края». Для оценки возможности получения микропроводов с повышенной коэрцитивной силой близкой к 1кЭ были исследовано несколько режимов отжига микропроводов состава  $\text{Co}_{67.7}\text{Fe}_{4.3}\text{Si}_{11}\text{B}_{14}\text{Cr}_3$  [172], режимы были подробно описаны в разделе 2.2. Исходя из режима проведения отжига и магнитных свойств полученных образцов была введена классификация, которая приведена в Таблица 3. Режим проведения отжига с «поджигом края» состоял из следующих этапов: 1) предварительный нагрев печи, в которой находится образец, до температур близких к температуре кристаллизации ( $T_{\text{кр}} \sim 490$  °С, предварительно установлено по ДСК две стадии кристаллизации, Рисунок 3.14); 2) локальный разогрев образца с одного конца выше температуры кристаллизации на 60 °С. В данном режиме за счет создания условий для выделения скрытой теплоты перехода на границе раздела фаз кристаллизация распространялась по всей длине образца. Важно отметить, что при одинаковых условиях проведения отжига в некоторых случаях получались образцы с разной коэрцитивной силой ( $H_c$ ) в равной вероятности и были разделены на несколько типов, например, тип 4 и 5, тип 6 и 7.

Таблица 3 – Описание режимов отжига и классификация образцов

Тип	Режим отжига	Н <sub>с</sub> , Э
1	Аморфное (исходное) состояние	~2
2	Обычный отжиг в печи при температуре 560 °С (>Т <sub>кр</sub> )	~110
3	Отжиг в печи при температуре 485 °С (<Т <sub>кр</sub> )	~2
4	Отжиг в печи при температуре 485 °С (<Т <sub>кр</sub> ) с «поджигом»	~2
5	Отжиг в печи при температуре 485 °С (<Т <sub>кр</sub> ) с «поджигом»	~110
6	Отжиг в печи при температуре 485 °С (<Т <sub>кр</sub> ) с «поджигом» в присутствии магнитного поля 1кЭ	~50
7	Отжиг в печи при температуре 485 °С (<Т <sub>кр</sub> ) с «поджигом» в присутствии магнитного поля 1кЭ	~14

Рисунок 3.14 – Спектры ДСК для микропроводов  $\text{Co}_{67.7}\text{Fe}_{4.3}\text{Si}_{11}\text{B}_{14}\text{Cr}_3$  в аморфном состоянии (тип 1) и прошедших разные режимы отжига (типы 5-6)

По результатам проведённой вибрационной магнитометрии (Рисунок 3.15) было отмечено формирование многофазной магнитной системы, что выражается в ступенчатом виде кривых намагничивания микропроводов типов 4-7, прошедших отжиг с «поджигом» без и в присутствии внешнего магнитного поля.

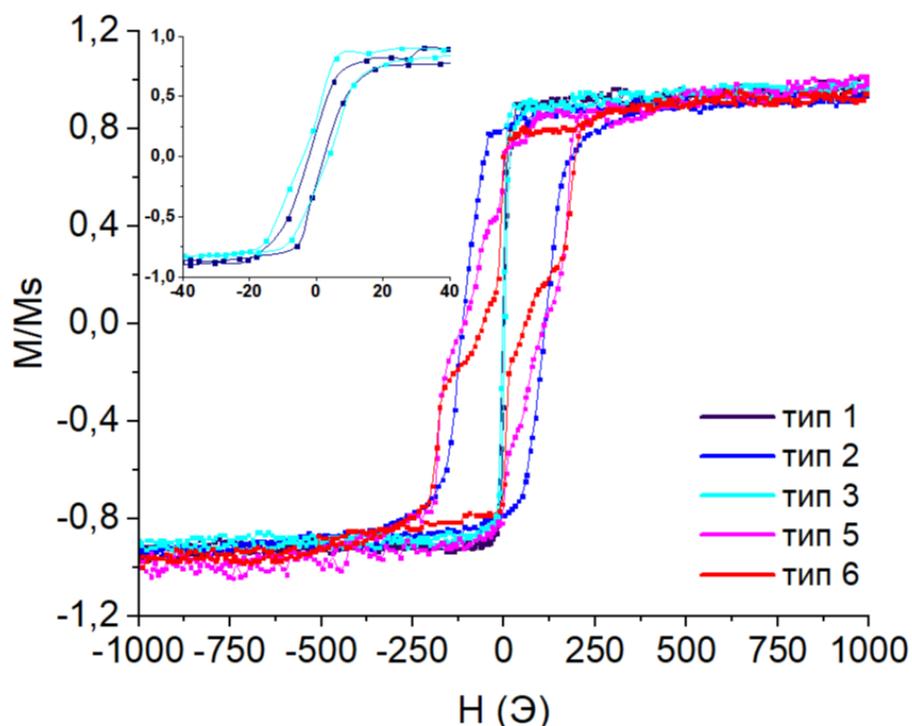


Рисунок 3.15 – Кривые намагничивания микропроводов  $\text{Co}_{67.7}\text{Fe}_{4.3}\text{Si}_{11}\text{B}_{14}\text{Cr}_3$  в аморфном состоянии (тип 1) и прошедшие процесс отжига в разных режимах (типы 2-7). Вставка на графике показывает увеличенный масштаб для микропроводов типа 1 и 3

Значительное увеличение коэрцитивной силы было получено в образцах, прошедших стандартный процесс отжига в печи при температурах выше температуры кристаллизации (тип 2) и отжига при температуре около температуры первичной кристаллизации с «поджигом» (тип 5), и составила  $\sim 110$  Э. Микропровод типа 5 обладал высокой степенью кристалличности по результатам ДСК (Рисунок 3.14). Приложение магнитного поля 1 кЭ вдоль направления распространения фронта кристаллизации также привело к увеличению коэрцитивной силы относительно исходного аморфного состояния и составило 50 Э, преобладает фаза с меньшей  $H_c$ , а сам образец практически полностью кристаллизовался (Рисунок 3.14). Во всех образцах отмечается высокое значение остаточной намагниченности. Как видно на вставке на Рисунок 3.15, аморфные микропровода  $\text{Co}_{67.7}\text{Fe}_{4.3}\text{Si}_{11}\text{B}_{14}\text{Cr}_3$  (тип 1) и прошедшие отжиг при температуре чуть меньше, чем температура кристаллизации (тип 3), имеют аксиальный тип магнитной анизотропии, бистабильный характер перемагничивания и имеют преимущественно аморфную структуру.

Уточнение фазового состава проводилось по рентгенограммам неизмельченных (Рисунок 3.16) и измельченных (Рисунок 3.18) микропроводов  $\text{Co}_{67.7}\text{Fe}_{4.3}\text{Si}_{11}\text{B}_{14}\text{Cr}_3$ . РФА спектры микропроводов в аморфном состоянии представляют собой только диффузный пик фазы Co (Рисунок 3.16). В отожженных микропроводах (тип 5, 6) идентифицировано присутствие

наноразмерных фаз Co, Fe-Co, CoS<sub>2</sub>, Fe-Si и Co-B (Рисунок 3.16). В образцах, дополнительно подвергнутых воздействию магнитного поля при направленной кристаллизации (тип 6) значительно возрастает интенсивность дифракционных отражений от кристаллических фаз Co<sub>hcp</sub> и Co<sub>fcc</sub>, а размер кристаллитов, что определяется по ширине дифракционного пика, значительно не увеличивается (5,9-6,1 нм).

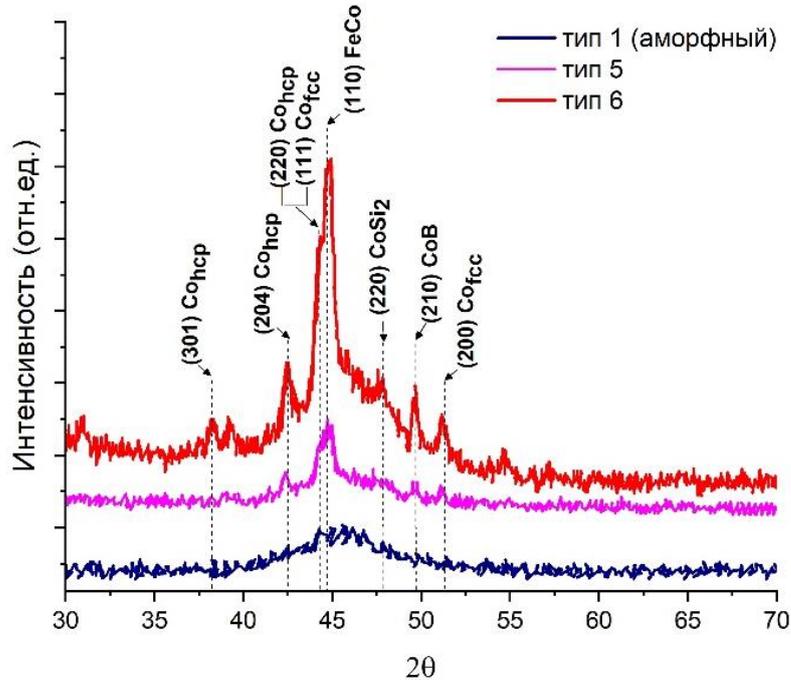


Рисунок 3.16 – РФА спектры измельченных микропроводов  $\text{Co}_{67.7}\text{Fe}_{4.3}\text{Si}_{11}\text{B}_{14}\text{Cr}_3$ , прошедших разным режим термообработки [172]

Для образцов типов 6 и 7, прошедших кристаллизацию в одних условиях, в режиме «поджиг края» в присутствии магнитного поля, приложенного вдоль оси микропроводов, с разным значением коэрцитивной силы, было проведено дополнительное исследование в неизмельченном виде при разной ориентации относительно рентгеновского луча (горизонтально и вертикально, Рисунок 3.17).

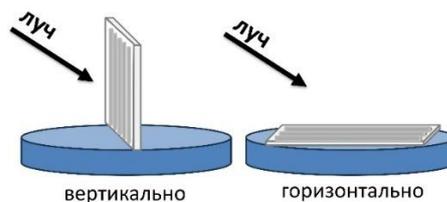


Рисунок 3.17 – Схематичное представление проведения эксперимента по РФА исследованию неизмельченных микропроводов

На Рисунок 3.18а, видны острые пики, рефлекссы от кубической ( $Co_{fcc}$ ) и гексагональной ( $Co_{hcp}$ ) фаз кобальта около  $45^\circ$ . По интенсивности пиков от этих фаз на других углах нельзя сделать косвенный вывод о преобладании какой-либо из фаз  $Co$  в кристаллизованном образце типа 6. Образующиеся кристаллиты кобальта имеют продолговатую форму и преимущественно ориентированы вдоль оси микропроводов, о чем свидетельствуют результаты съемки спектров РФА при разной ориентации относительно рентгеновского луча (в горизонтальном положении больше интенсивность пика). Диффузное гало, которое соответствует аморфному кобальту, практически отсутствует для микропроводов типа 6, что позволяет судить о преобладании кристаллизованной фазы над аморфной, в отличие от типа 7, который можно отнести лишь к частично кристаллизованному состоянию. Из РФА спектров микропроводов типа 7 видно, что в данном образце кристаллизовались также обе фазы кобальта ( $Co_{fcc}$  и  $Co_{hcp}$ ). Из-за сильного диффузного гало, характерного для аморфной фазы, судить о преобладании какой-то из фаз  $Co$  не возможно, в том числе из-за отсутствия сильных откликов на других углах. Пики в малоугловой части спектров (менее  $30^\circ$ ) соответствуют фазам соединений  $Si$ ,  $B$  и  $O$ .

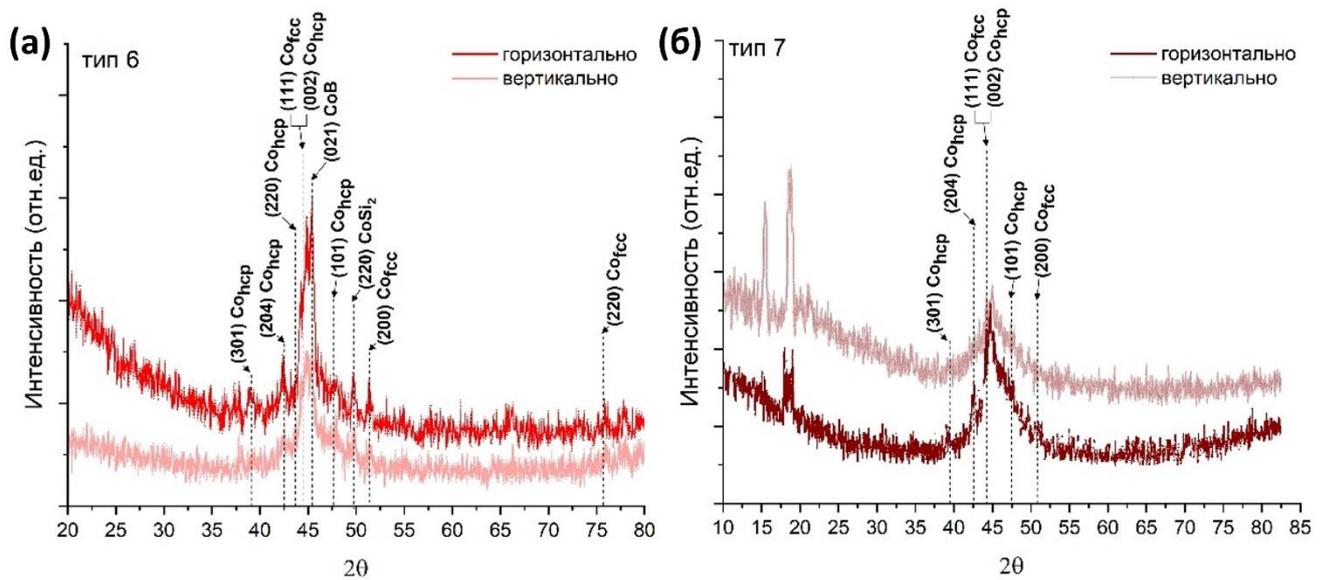


Рисунок 3.18 – РФА спектры неизмельченных микропроводов  $Co_{67.7}Fe_{4.3}Si_{11}B_{14}Cr_3$ :

(а) тип 6, (б) тип 7 [172]

В процессе направленной кристаллизации кластеры формирующейся кристаллической фазы  $Co$  под действием магнитного поля ориентируются вдоль оси микропровода. В этих условиях полная энергия системы будет снижаться за счет уменьшения магнитостатической энергии. Растущие кристаллиты ориентируют свои легкие оси в направлении вектора магнитного поля, то есть вдоль оси провода (Температура юри кристаллической фазы выше температуры

кристаллизации). Исходя из вида кривой намагничивания микропроводов типа 6 (Рисунок 3.15) и того факта, что для кубических кристаллов с отрицательной константой магнитокристаллической анизотропии ( $K_1$ ) направлениями легкого намагничивания являются кристаллографические оси типа  $\langle 111 \rangle$ , можно сделать вывод о формировании структуры с преобладанием кубической модификации кобальта.

Преимущественная магнитная текстура вдоль провода была подтверждена анализом мессбауэровских спектров, которые очень чувствительны к ориентации намагниченности фазы Fe. Наилучшее соответствие модельных и экспериментальных спектров соответствует разложению на 5 секстетов для аморфных проводов (тип 1) и на 4 секстета, 1 дублет для проводов после направленной кристаллизации (тип 6). Количество секстетов характеризует количество разных слабомагнитных и немагнитных атомов в координационном окружении атомов железа. Интенсивности линий мессбауэровского поглощения зависят от усредненного значения  $\langle \cos^2\theta \rangle$ , где угол  $\theta$  между намагниченностью микропровода и направлением  $\gamma$ -лучей. Для образцов со случайной ориентацией намагниченности  $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$ . В поликристаллических образцах соотношение площадей секстетов 3:2:1, а  $\theta = 55^\circ$ . По результатам, полученным для аморфных микропроводов:  $\theta = 59^\circ$  и слегка увеличенное соотношение 3: 3,51:1,02 при перпендикулярной ориентации уложенных микропроводов к  $\gamma$ -излучению, можно судить о том, что магнитные моменты отклонены на небольшой угол от оси микропровода. После кристаллизации магнитные моменты отклонились на больший угол. Наличие дублета свидетельствует о наличие суперпарамагнитной фазы.

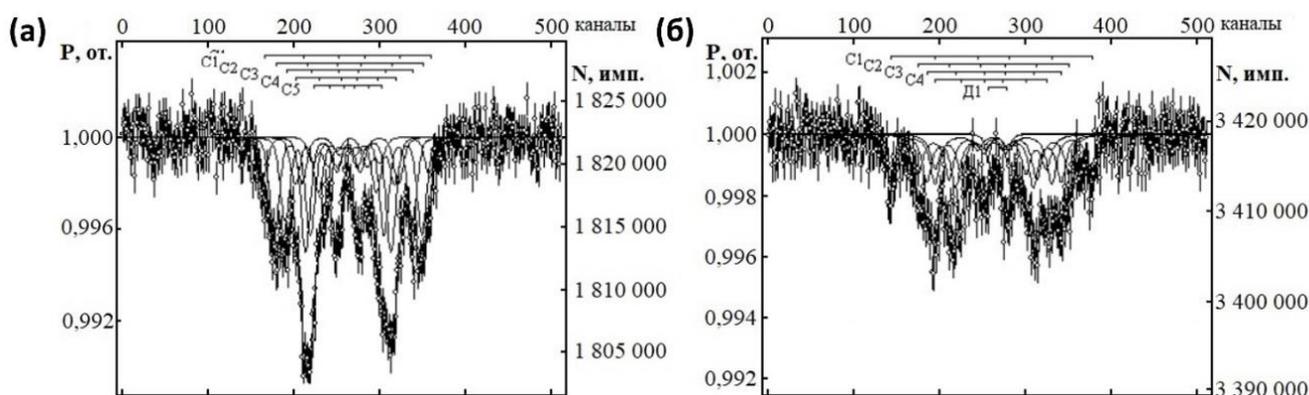


Рисунок 3.19 – Мессбауэровские спектры микропроводов  $\text{Co}_{67.7}\text{Fe}_{4.3}\text{Si}_{11}\text{B}_{14}\text{Cr}_3$  (а) в аморфном состоянии и (б) после направленной кристаллизации. Провода расположены перпендикулярно  $\gamma$ -лучам

### 3.2.2 Влияние токового отжига вблизи температуры кристаллизации на магнитную структуру микропроводов $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$ и $\text{Co}_{66.6}\text{Fe}_{4.28}\text{B}_{11.51}\text{Si}_{14.48}\text{Ni}_{1.44}\text{Mo}_{1.69}$

Было проведено более подробное исследование структурных и магнитных свойств микропроводов, прошедших отжиг вблизи температуры кристаллизации [166]. При сочетании отрицательной магнитострикции и преобладающей аксиальной анизотропии в микропроводе будет происходить переориентация намагниченности при изменении внутренних напряжений, что в свою очередь будет изменять вклад магнитоупругой анизотропии, действующей в противовес кристаллической или индуцированной анизотропии. Такое же явление будет характерно и для структуры с преобладающим циркулярным типом анизотропии в сочетании с положительным коэффициентом магнитострикции.

При отжиге микропроводов состава  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$  током менее 100 мА (~490 °С) отмечалось изменение типа преобладающей анизотропии без значительного увеличения коэрцитивной силы (Рисунок 3.20).

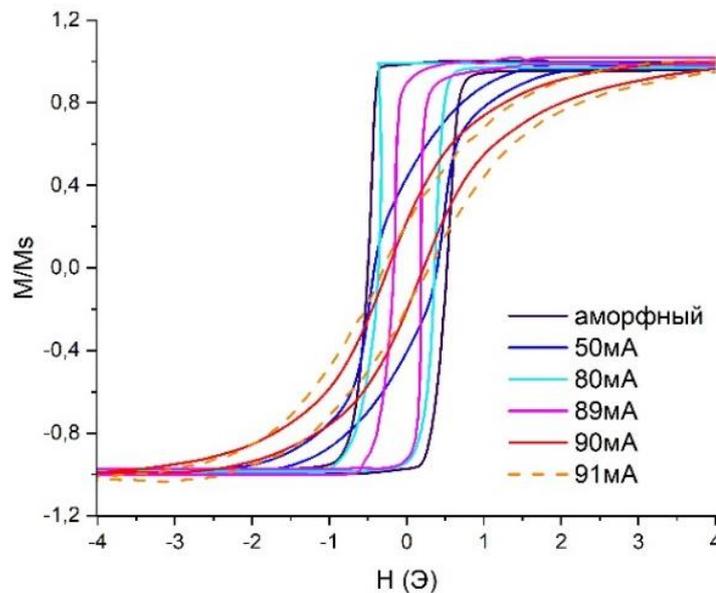


Рисунок 3.20 – Кривые намагничивания микропроводов  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$ , отожжённых током ( $T_{\text{отж}} < T_{\text{кр}}$ ) [166]

Прямоугольный вид петель магнитного гистерезиса в исходном аморфном состоянии свидетельствует об аксиальной магнитной анизотропии, ось легко намагничивания совпадает с геометрической осью проводов. При отжиге 50 мА (плотность тока - 110 А/мм<sup>2</sup>, 330 °С, ниже  $T_{\text{Кюри}}$ ) в микропроводе формируется наведенная циркулярная магнитная анизотропия и наклон петли увеличивается. При увеличении тока до 80 мА (плотность тока 176 А/мм<sup>2</sup>) происходит

восстановление формы кривой намагничивания практически до первоначального вида в аморфном состоянии. В данном случае температура отжига превышала значение  $T_{\text{Кюри}}$  ( $T_{\text{отж}} \sim 460 \text{ }^\circ\text{C}$ ), но не достигала температуры кристаллизации, и формирование магнитной структуры за счет воздействия внешнего магнитного поля не рассматривается. Повторный переход от преобладающей аксиальной магнитной анизотропии к циркулярной отмечался вблизи температуры первичной кристаллизации при отжиге током 90-91 мА (плотность тока  $199 \text{ А/мм}^2$ ).

Изменение МИ на частоте порядка 100 МГц подтверждает рассмотренные выше изменения анизотропии. Один центральный пик изменения МИ на рисунке 3.21а подтверждает преобладание аксиальной анизотропии в исходном состоянии микропровода  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$ , а два симметричных пика у образца, прошедшего отжиг при 90 мА (30 мин), - циркулярную анизотропию (рисунок 3.21б). Также видно, что после проведения отжига МИ в нулевом поле уменьшился, что связано с увеличением циркулярной анизотропии.

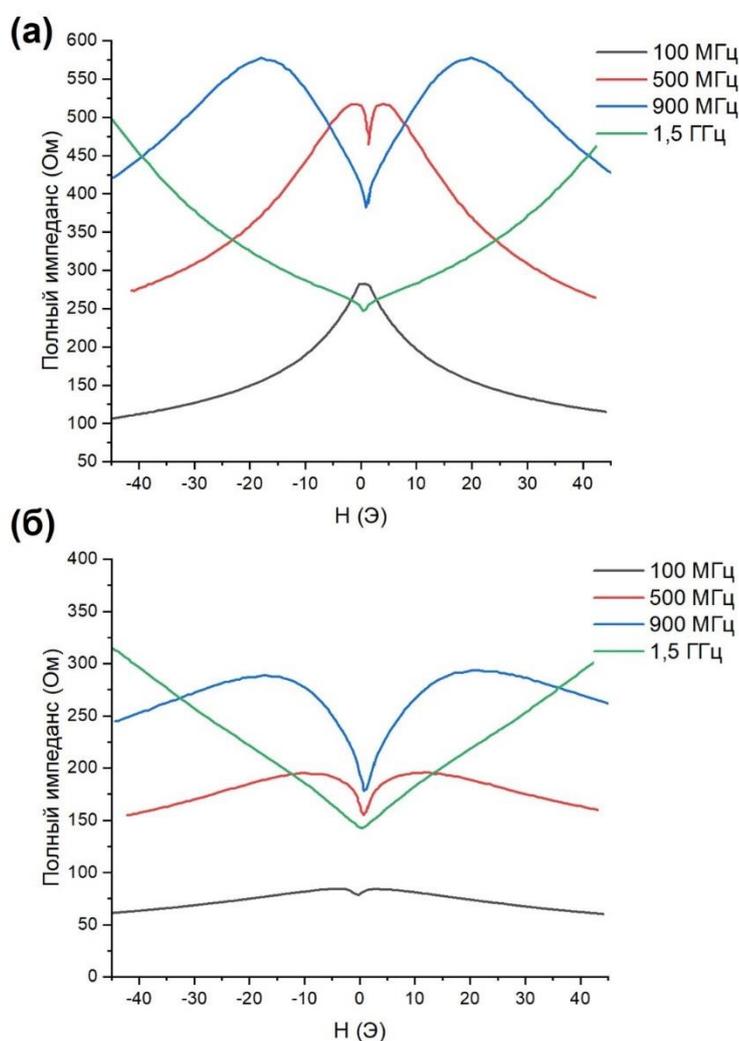


Рисунок 3.21 – Полевая зависимость импеданса микропровода  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$  (а) в аморфном состоянии и (б) отожжённого током 90 мА в течение 30 мин [166]

При повторном последовательном цикле отжигов при меньших токах для образца  $I_{отж} = 80$  мА ( $T_{отж} < T_{кр}$ ) не наблюдалось изменение типа анизотропии, однако при отжиге током 60 мА ( $T_{Кюри} < T_{отж} < T_{кр}$ )  $H_c$  уменьшилась в 2 раза, что вероятно связано с влиянием наведенной анизотропии. Однако повторный отжиг при 80 мА привел к полному восстановлению формы петли. Для образца  $I_{отж} = 95$  мА ( $T_{отж} < T_{кр}$ ) не наблюдалось значительное изменение кривых намагничивания при проведении повторных отжигов. Следовательно, можно сделать вывод о формировании устойчивой магнитной структуры.

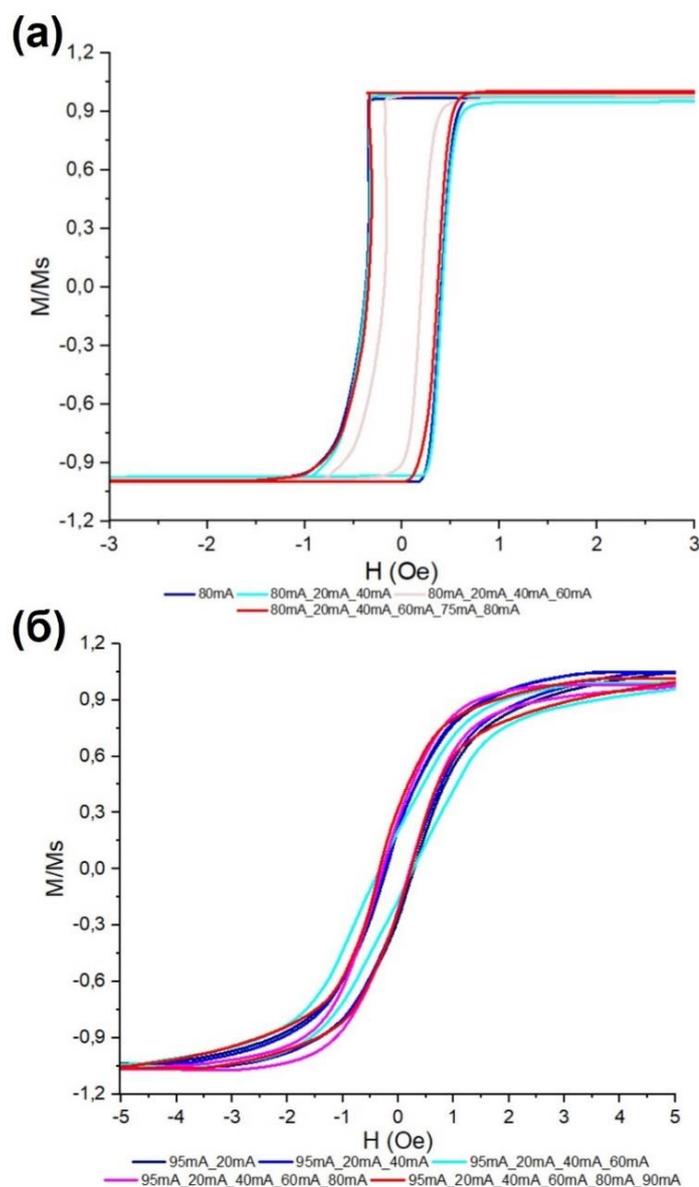


Рисунок 3.22 – Петли гистерезиса микропроводов  $Co_{71}Fe_5B_{11}Si_{10}Cr_3$ , подверженных повторным циклам отжига током: первичный отжиг (а) 80мА, (б) 95мА ( $T_{отж} < T_{кр}$ )

Важно отметить, что эффект смены преобладающего типа магнитной анизотропии вблизи температуры кристаллизации не является уникальным для конкретного состава  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$ . Аналогичный эффект был подтвержден в микропроводах состава  $\text{Co}_{66.6}\text{Fe}_{4.28}\text{B}_{11.51}\text{Si}_{14.48}\text{Ni}_{1.44}\text{Mo}_{1.69}$  (Рисунок 3.23). Наклонный вид петель магнитного гистерезиса в исходном аморфном состоянии свидетельствует о преобладании влияния циркулярной магнитной анизотропии. После токового отжига при  $I_{\text{отж}} = 80 \text{ мА}$  ( $99 \text{ А/мм}^2$ ), что соответствует  $T_{\text{отж}} \sim 360 - 430 \text{ }^\circ\text{C}$  (выше  $T_{\text{Кюри}}$ ), в следствии изменения знака магнитострикции на положительный, преобладающий тип анизотропии изменился на аксиальный. Повторная смена преобладающего типа анизотропии с увеличением коэрцитивной силы и поля магнитного насыщения произошла при отжиге током больше на несколько миллиампер.

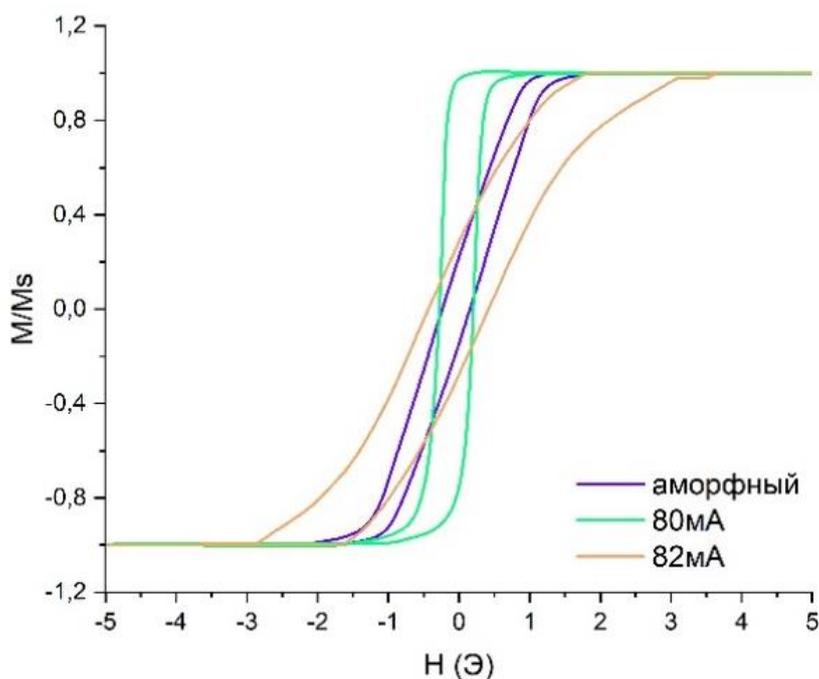


Рисунок 3.23 – Кривые намагничивания микропроводов  $\text{Co}_{66.6}\text{Fe}_{4.28}\text{B}_{11.51}\text{Si}_{14.48}\text{Ni}_{1.44}\text{Mo}_{1.69}$ , отожжённых током ( $T_{\text{отж}} < T_{\text{кр}}$ )

Отжиг током 90 мА в течение 10 мин привел к установлению снова преобладающего влияния аксиальной анизотропии (Рисунок 3.24), а увеличение времени отжига до 30 мин привело к значительному росту  $H_c$ , что связано с практически полной кристаллизацией микропровода. Следовательно,  $I_{\text{отж}} = 90 \text{ мА}$  соответствовал температуре кристаллизации, а изменение формы петли на прямоугольную при отжиге 10 мин связано с образованием зародышей кристаллического кобальта с отрицательной магнитострикцией. При дальнейшем увеличении времени отжига до 30 мин увеличилась доля фазы с большей коэрцитивной силой  $\sim 200 \text{ Э}$ .

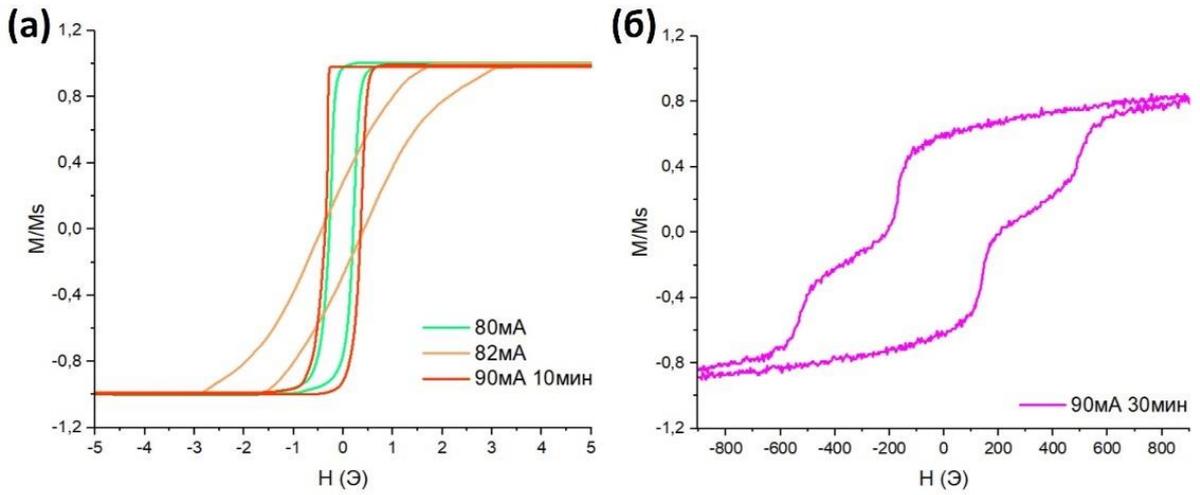


Рисунок 3.24 – Кривые намагничивания микропроводов  $\text{Co}_{66.6}\text{Fe}_{4.28}\text{V}_{11.51}\text{Si}_{14.48}\text{Ni}_{1.44}\text{Mo}_{1.69}$ , отожжённых током ( $T_{\text{отж}} \sim T_{\text{кр}}$ ) в течение (а) 10 и (б) 30 мин

В микропроводах составов  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{V}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$  и  $\text{Co}_{66.6}\text{Fe}_{4.28}\text{V}_{11.51}\text{Si}_{14.48}\text{Ni}_{1.44}\text{Mo}_{1.69}$ , прошедших отжиг в муфельной печи при температурных режимах близких к тем, что были при отжиге током вблизи температуры кристаллизации, также отмечалась подобная смена преобладающего типа анизотропии (Рисунок 3.25).

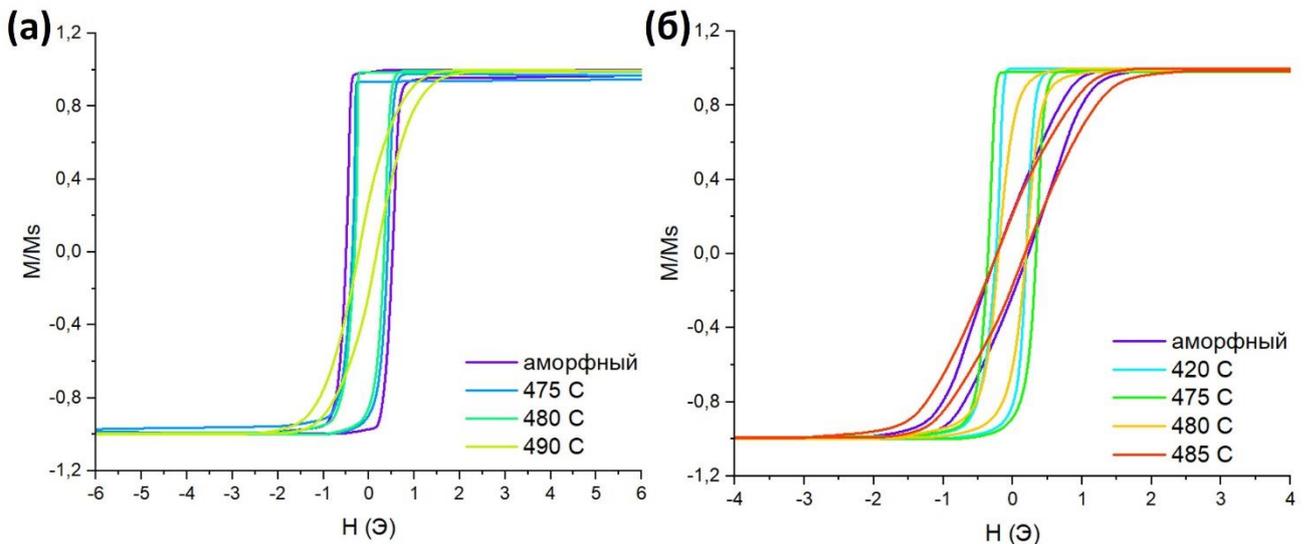


Рисунок 3.25 – Кривые намагничивания микропроводов (а)  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{V}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$  и (б)  $\text{Co}_{66.6}\text{Fe}_{4.28}\text{V}_{11.51}\text{Si}_{14.48}\text{Ni}_{1.44}\text{Mo}_{1.69}$ , отожжённых в печи

Было проведено исследование поведения коэффициента магнитострикции микропровода  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{V}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$ , прошедшего токовый отжиг вплоть до температур близких к  $T_{\text{кр}}$ , методом

малоуглового вращения. Коэффициент магнитострикции в исходном состоянии имел околонулевое и отрицательное значение (Рисунок 3.26), что было установлено в работе [173] методом малоуглового вращения вектора намагниченности. Рост величины коэффициента магнитострикции (вследствие уменьшения свободного объема) и изменение его знака в результате отжига ожидаемо и можно объяснить зависимостью магнитострикции от внутренних напряжений. Коэффициент магнитострикции увеличивается и меняет свой знак при увеличении интенсивности тока при отжиге вплоть до 60-70 мА, а затем достигает насыщения. При отжиге током около 90 мА (температура отжига близка к температуре кристаллизации) около 90 мА наблюдается резкое падение значения коэффициента магнитострикции со сменой знака на отрицательный до значения  $-3 \cdot 10^{-7}$  (по абсолютной величине больше, чем в исходном состоянии). Такое поведение может быть объяснено увеличением вклада механизмов, связанных с изменением атомной конфигурации. Резкое изменение знака магнитострикции вероятнее всего связано с зарождением наноразмерных кристаллитов с отрицательной магнитострикцией, однако их наличие не было подтверждено результатами HRTEM [173].

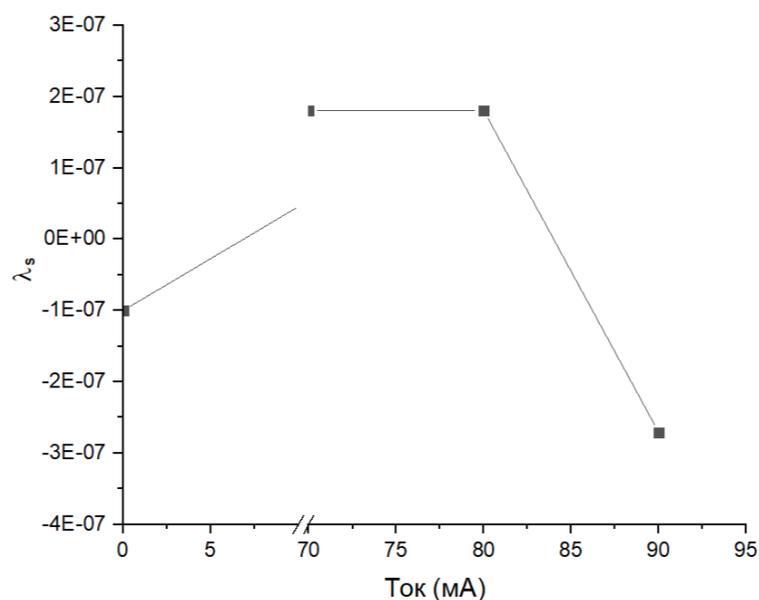


Рисунок 3.26 – Изменение коэффициента магнитострикции микропроводов  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$  в зависимости от силы тока [141]

### 3.3 Вывод по главе

В третьей главе приведены результаты структурного анализа и анализа модификации магнитных свойств микропроводов в стеклянной оболочке из сплавов на основе Co, подверженных различным обработкам. Микропровода состава  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{4.5}\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  были

получены при разных режимах вытягивания на воздухе. Микропровода трех составов  $\text{Co}_{67.7}\text{Fe}_{4.3}\text{Si}_{11}\text{B}_{14}\text{Cr}_3$ ,  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$  и  $\text{Co}_{66.6}\text{Fe}_{4.28}\text{B}_{11.51}\text{Si}_{14.48}\text{Ni}_{1.44}\text{Mo}_{1.69}$  были подвержены направленной кристаллизации.

В результате вытягивания на воздухе формируется частично кристаллизованная структура с несколькими фазами. С уменьшением скорости вытягивания количество аморфной фазы уменьшается, что подтверждается увеличением рефлексов кристаллизованных фаз гексагонального ( $\text{Co}_{\text{HCP}}$ ) и гранецентрированного ( $\text{Co}_{\text{FCC}}$ ) кобальта. Преимущественно сформировалась структура с преобладающей циркулярной магнитной анизотропией, а с уменьшением скорости вытягивания увеличивается коэрцитивная сила. Резкий рост коэрцитивной силы связан с формированием многофазной микроструктуры, что было также подтверждено структурным анализом (ПЭМ, РФА). При формировании фазы кристаллического ГПУ-Co, который обладает сильной одноосной анизотропией, отмечается увеличение коэффициента прямоуглольности петель магнитного гистерезиса.

Процесс направленной кристаллизации был проведен путем токового отжига, температурного и термомагнитного отжига. При отжиге в течение 30 мин током 100 мА, который соответствовал температуре кристаллизации, было получено значительное увеличение коэрцитивной силы в микропроводе состава  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$  до 640 Э. При этом осевое переманчивание играло доминирующую роль. В результате отжига током сформировалась кристаллизованная структура, состоящая преимущественно из кристаллитов ГПУ кобальта размером 70-75 нм. В результате проведения отжига по методике «поджиг» края не было получено образцов со значительным увеличением коэрцитивной силы. Для полученных данным способом магнито жестких микропроводов характерно неравновесное структурное состояние, поэтому при проведении идентичных режимов отжигов получались образцы с разными магнитными свойствами. Некоторое увеличение коэрцитивной силы было получено в образцах, прошедших стандартный процесс отжига в печи при температурах выше температуры кристаллизации (тип 2) и с «поджигом» края (тип 5), и составила ~110 Э. Приложение во время процесса кристаллизации аксиального магнитного поля привело к незначительному увеличению коэрцитивной силы до 50 Э.

Путем подбора режима отжига можно контролировать знак магнитострикции. Анализ кривых намагничивания и коэффициента магнитострикции микропроводов  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$  в стеклянной оболочке, прошедших токовый отжиг вплоть до температур близких к кристаллизации, подтвердил возможность контролируемого создания структур с заданным преобладающим типом анизотропии.

#### Глава 4 Исследование магнитной структуры нанопроводов и нанотрубок Fe-Co сплавов, полученных методом электрохимического осаждения

В четвертой главе проводятся исследования магнитных свойства FeCo нанопроводов и нанотрубок, полученных методом электрохимического осаждения в мембранах полиэтилентерефталата (ПЭТФ) [174] с разными диаметрами пор (Рисунок 4.1).

Состав полученных нанопроводов варьировался  $Fe_xCo_{1-x}$  ( $x = 7\div 83$  мас.%), диаметры – 30,65,100 нм, длина ~4 мкм (образцы были предоставлены Лабораторией роста тонких пленок и неорганических наноструктур ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия). Нанотрубки составов  $Fe_{58}Co_{42}$  и  $Fe_{49}Co_{51}$ , диаметром около 100 нм, толщина стенки – 20 нм, длина – 11 мкм, расстояние между соседними нанотрубками 200-400 нм, были предоставлены Институтом химии новых материалов НАН Беларуси (Минск, Белоруссия).

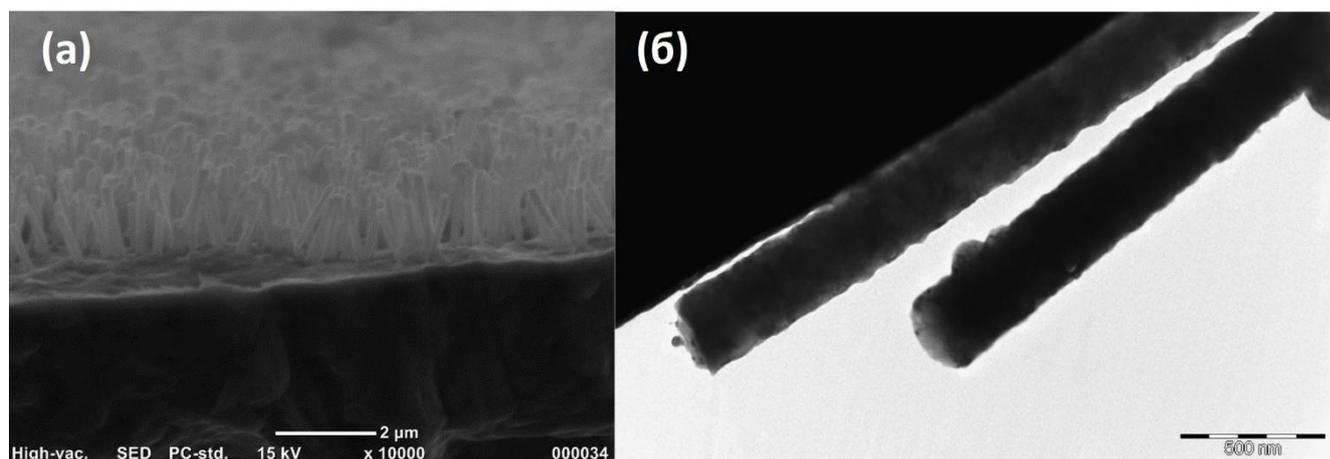


Рисунок 4.1 – СЭМ изображения (а) нанопроводов Fe-Co диаметром 100 нм и (б) нанотрубок Fe-Co

Коэрцитивная сила нанопроводов бинарного сплава Fe-Co с одинаковым диаметром, но с различной концентрацией железа (от 7% до 83%), нелинейно зависит от содержания Fe, уменьшаясь в области высокой концентрации Fe и увеличиваясь при уменьшении диаметра, как показано на Рисунок 4.2. Максимальное увеличение коэрцитивной силы было получено в нанопроводах с диаметром 30 нм с содержанием Fe менее 30% и составляла ~1300 Э. Такое увеличение  $H_c$  может быть объяснено увеличением вклада магнитной анизотропии формы в общую магнитную анизотропию и доминированием процесса когерентного вращения намагниченности. Преимущественная ориентация кристаллитов вдоль оси роста нанопроводов при росте в порах будет определяться не только условиями проведения электрохимического осаждения, но и соизмеримостью диаметра пор и размерами формирующихся кристаллитов.

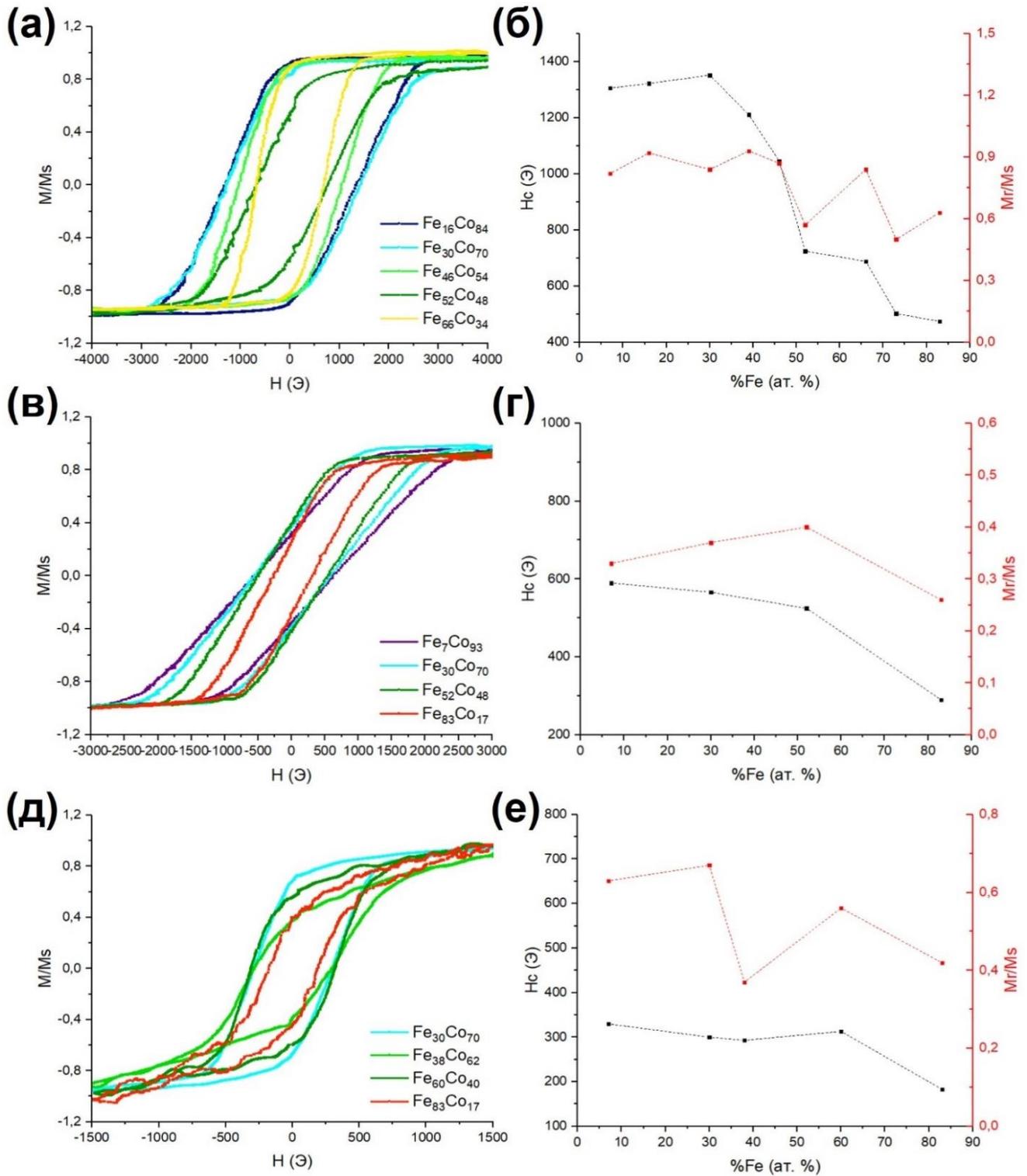


Рисунок 4.2 – Кривые намагничивания в присутствии аксиального магнитного поля и соответствующие им графики зависимости от концентрации Fe в сплаве коэрцитивной силы ( $H_c$ ) и коэффициента прямоугольности ( $Mr/M_s$ ) нанопроводов  $Fe_xCo_{100-x}$  ( $x = 7 \div 83$  мас.%) с диаметрами (а,б) 30, (в,г) 65 и (д,е) 100 нм

Согласно данным РФА смещение основного пика в меньшую сторону при содержании Fe 7 и 16 ат.% свидетельствует об образовании ГЦК-решетки с направлением роста вдоль  $\langle 111 \rangle$  (Рисунок 4.3а). Для других сплавов рост происходит преимущественно в направлении  $\langle 110 \rangle$  ОЦК структуры (Рисунок 4.3б). Однако заметны другие пики (200), (220) и (211), что указывает на отсутствие однозначного направления роста. Изменение формы и интенсивности пиков вызвано дефектами и несовершенствами кристаллической структуры. Нанотрубки из сплава Fe-Co, полученные по той же методике, демонстрируют схожие картины электронной дифракции: при содержании Co менее 85% формируется ОЦК-структура и рост происходит преимущественно в направлении  $\langle 110 \rangle$ .

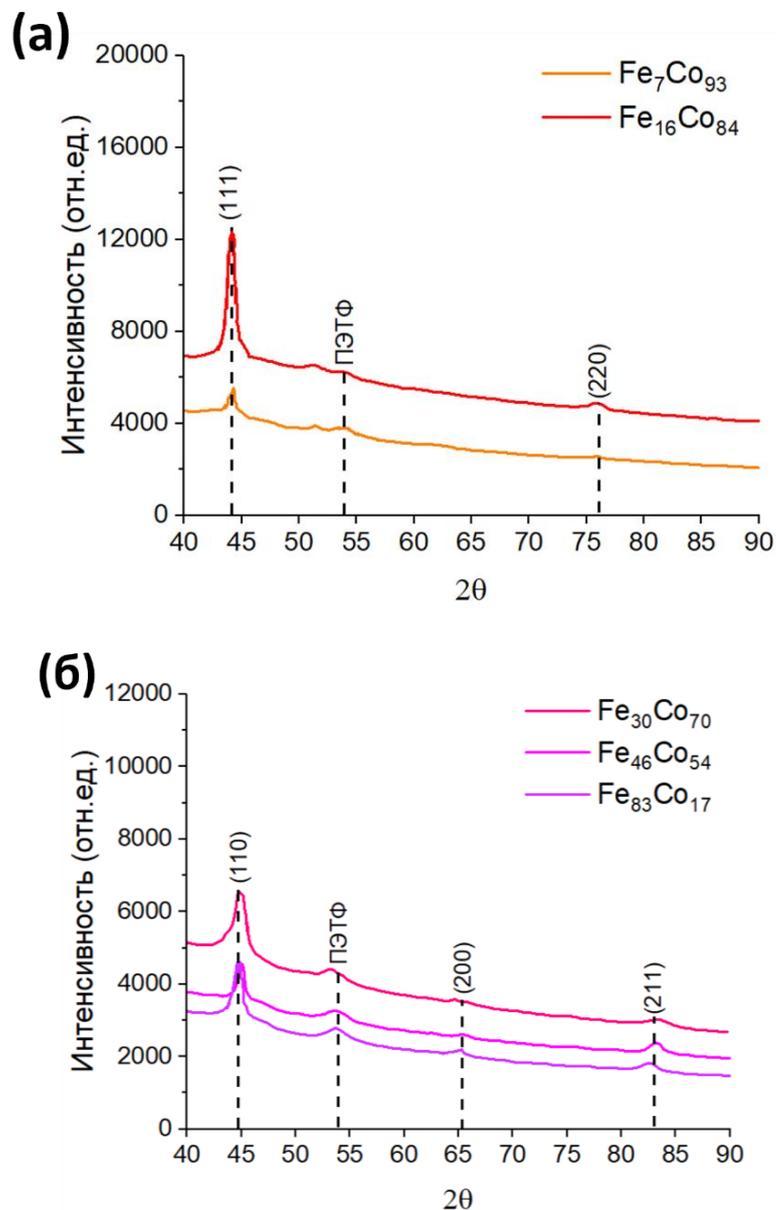


Рисунок 4.3 – РФА спектры нанопроводов Fe<sub>x</sub>Co<sub>100-x</sub> (x = 7 ÷ 83 мас.%) с диаметром 100 нм

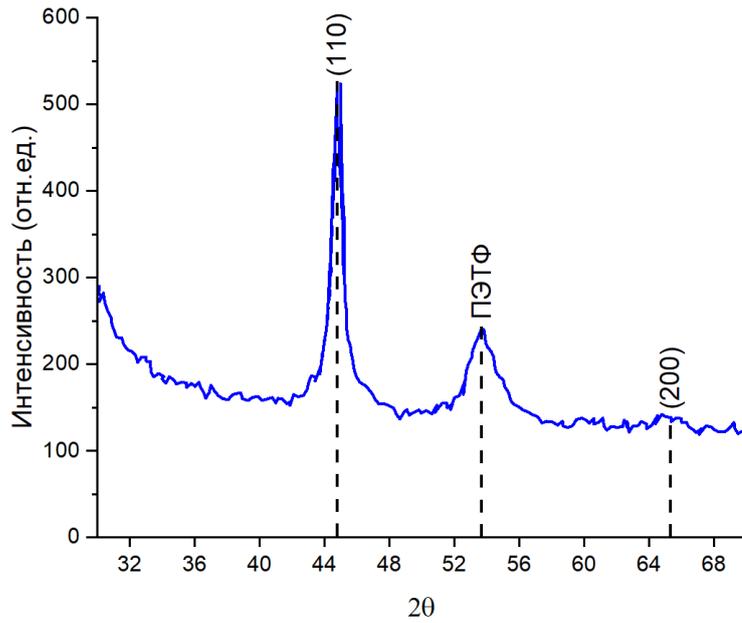


Рисунок 4.4 – РФА спектры нанотрубок  $\text{Fe}_{49}\text{Co}_{51}$  с размерами 110/18 нм

Кривые намагничивания для нанотрубок схожего состава имели аналогичное поведение (рис. 4.5).

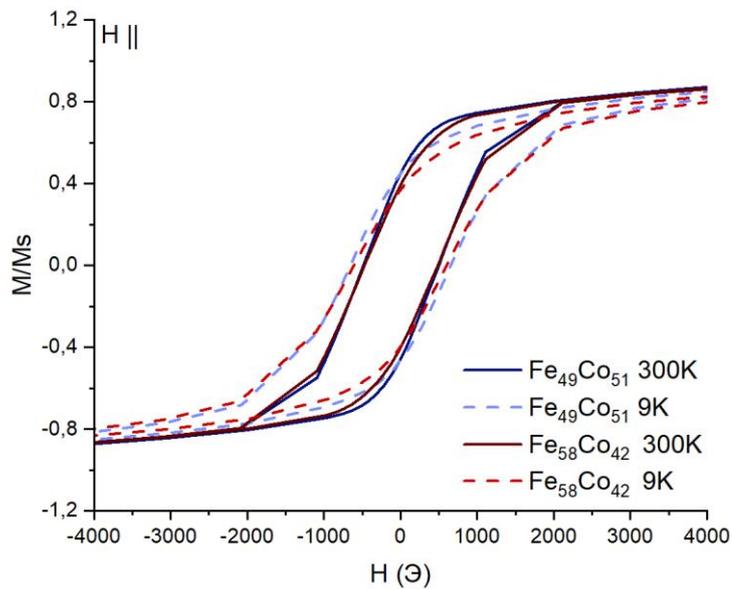


Рисунок 4.5 – Кривые намагничивания массива нанотрубок близких составов  $\text{Fe}_{49}\text{Co}_{51}$  и  $\text{Fe}_{58}\text{Co}_{42}$  при температуре 9 К и 300 К при приложении аксиального магнитного поля

Коэрцитивная сила нанотрубок  $\text{Fe}_{58}\text{Co}_{42}$  при параллельной ориентации магнитного поля при низких температурах составляла около 500 Э и уменьшилась при комнатной температуре (Рисунок 4.6). Это может быть связано с более сильными внутренними напряжениями при низких

температурах. В зависимости от условий осаждения гексагональная ось  $c$  располагается вдоль направления роста нанотрубок/проводов или в перпендикулярном направлении. В последнем случае сильная конкуренция кристаллической анизотропии и анизотропии формы приводит к отсутствию четкого направления легкого намагничивания. Если ось  $c$  проходит почти вдоль оси нанопровода, то в осевую легкую анизотропию вносят вклад как кристаллическая анизотропия, так и анизотропия формы.

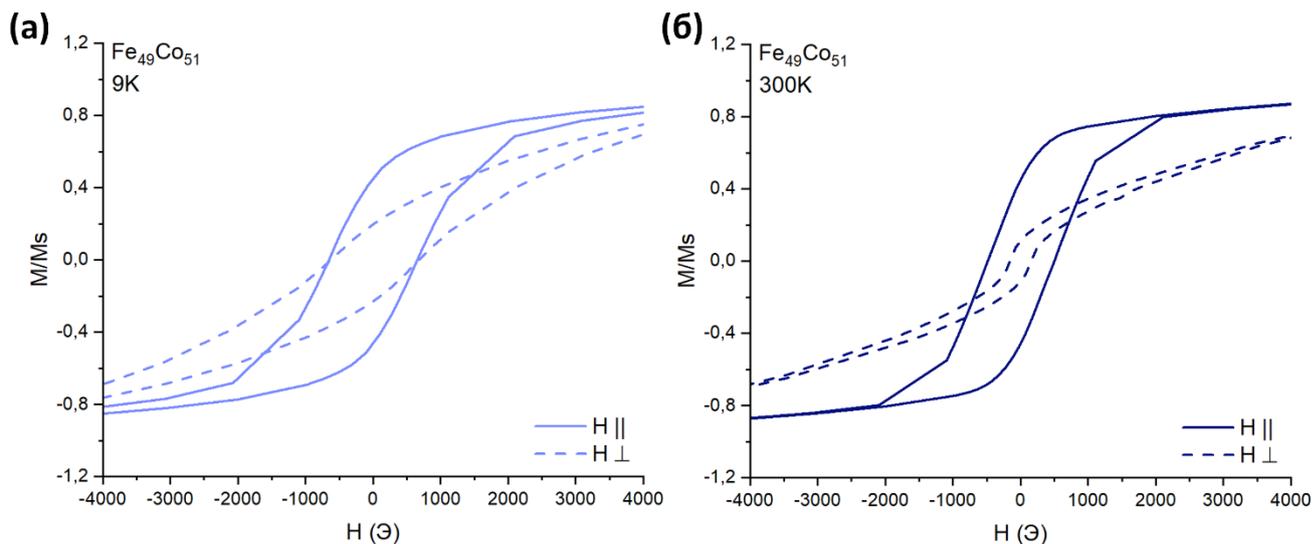


Рисунок 4.6 – Петли магнитного гистерезиса массива нанотрубок состава  $\text{Fe}_{49}\text{Co}_{51}$  при температуре  $9\text{ K}$  (а) и  $300\text{ K}$  (б) при приложении внешнего магнитного поля параллельно ( $H \parallel$ ) и перпендикулярно ( $H \perp$ ) относительно оси нанотрубок

При перпендикулярной ориентации внешнего магнитного поля наблюдалось резкое уменьшение  $H_s$  и остаточной намагниченности при комнатной температуре (Рисунок 4.6).

В случае геометрии нанотрубок намагниченность может быть циркулярного типа, которая будет уменьшать размагничивающие эффекты. При комнатной температуре поле насыщения для случая перпендикулярного намагничивания составляет около  $6\text{ кЭ}$ , что значительно ниже, чем размагничивающее поле длинного цилиндра ( $H_D = 2\pi M_s \approx 11,75\text{ кЭ}$ ,  $M_s = 1870\text{ Гс}$  для объемного  $\text{Fe-Co}$  с почти одинаковым соотношением элементов в составе). Снижение поля насыщения может быть связано с циркулярным типом намагничивания и эффектом поверхностной анизотропии. Для низких температур поле насыщения при перпендикулярном направлении поля несколько выше, вероятно, отражая влияние внутренних напряжений на кристаллическую магнитную анизотропию. Важно отметить, что данные массивы нанотрубок были изготовлены в шаблонах ПЭТФ с небольшой плотностью пор, где расстояние между соседними нанотрубками составляло около  $400\text{ нм}$ , что почти в четыре раза больше, чем диаметр самих нанотрубок.

Дипольное взаимодействие между соседними нанотрубками в такой геометрии будет невелико и, следовательно, основной вклад будет вносить анизотропия форма отдельной нанотрубки.

Нанопровода или нанотрубки из чистого  $\text{Co}$ , имеющие ГПУ кристаллическую структуру, имеют большую кристаллическую магнитную анизотропию вдоль оси роста (длина) в сочетании с большой намагниченностью насыщения. При преимущественной ориентации кристаллитов ГПУ  $\text{Co}$  вдоль оси нанопроводов ось легкой намагниченности будет также ориентирована вдоль оси проводов, причем в эту анизотропию вносят вклад как кристаллическая анизотропия, так и анизотропия формы. При когерентном вращении намагниченности в поле, приложенном вдоль оси нанопроводов, коэрцитивная сила будет максимальной.

## Выводы

1. Проведено детальное исследование корреляции структурных и магнитных свойств ферромагнитных микропроводов составов  $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{30}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$  и  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{4.5}\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  в стеклянной оболочке, полученных по методу Тейлора-Улитовского с разной скоростью вытягивания при закалке на воздухе. Было установлено зарождение кристаллитов ГЦК-Со при низких скоростях вытягивания, что в случае  $\text{Co}_{69}\text{Fe}_{4.5}\text{Cr}_4\text{Si}_{12}\text{B}_{11}$  приводило к изменению преобладающего типа анизотропии с циркулярного на осевой, с увеличением коэрцитивной силы до 100 Э.

2. Исследования поведения высокочастотного магнитоимпеданса в микропроводах, полученных с различной скоростью вытяжки, показало значительное увеличение магнитной анизотропии даже при относительно высоких скоростях вытягивания.

3. По результатам исследования микропроводов составов  $\text{Co}_{67.7}\text{Fe}_{4.3}\text{Si}_{11}\text{B}_{14}\text{Cr}_3$ ,  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$  и  $\text{Co}_{66.6}\text{Fe}_{4.28}\text{B}_{11.51}\text{Si}_{14.48}\text{Ni}_{1.44}\text{Mo}_{1.69}$  до и после термо-, термо-магнитных обработок был выделен метод токового отжига, как наиболее эффективный для получения микроструктур с относительно магнито жесткими свойствами. Были получены образцы микропроводов  $\text{Co}_{71}\text{Fe}_5\text{B}_{11}\text{Si}_{10}\text{Cr}_3$  в результате отжига током 100 мА в течение 30 мин со значением коэрцитивной силы 600 Э, за счет формирования мелкозернистой структуры с ГПУ-Со (размер зерен 70-75 нм) с преимущественной ориентацией зерен вдоль оси микропроводов.

4. Детальное исследование влияния режимов токового отжига позволило определить температуру отжига непосредственно вблизи температуры кристаллизации, при которой коэффициент магнитострикции становится отрицательным, как и в исходном состоянии. Однако с помощью отжига устраняется разброс внутренних напряжений, а также состояние является термостабильным. Таким образом, получены магнитомягкие микроструктуры с высокой температурной стабильностью. Для этих материалов получены высокие значения изменения магнитоимпеданса ( $\Delta Z/Z \sim 280\%$ ).

5. Результаты исследований магнитных свойств наноструктур на основе сплавов Fe-Co, полученных методом электроосаждения в пористые мембраны, позволили установить, что при преимущественном содержании Со в бинарных соединениях Fe-Co, формируются нанопровода с коэрцитивной силой более 200 Э. Были получены нанопровода с коэрцитивной силой до 1000 Э в мембранах с пораами диаметром 30 нм. Такое значительное увеличение коэрцитивной силы обусловлено преимущественной ориентацией кристаллитов вдоль оси роста нанопроводов и соизмеримостью размеров зерен с однодоменным состоянием (процессы перемангничивания преимущественно происходят за счет когерентного вращения магнитных моментов). Нанотрубки с практически одинаковым содержанием Fe и Со, полученные тем же

способом, что и нанопровода, также продемонстрировали высокие значения коэрцитивности (до 500 Э), но с низким значением остаточной намагниченности.

## Список литературы

1. Alfadhel A. [et al.] A magnetoresistive tactile sensor for harsh environment applications [Journal] // *Sensors*. - 2016. - 5 : Vol. 16. - p. 13
2. Huang Y.Y. [et al.] Screening and molecular analysis of single circulating tumor cells using micromagnet array [Journal] // *Scientific reports*. - 2015. - 1 : Vol. 5. - p. 16047.
3. Panina L.V., Sandacci S.I. and Makhnovskiy D.P. Stress effect on magnetoimpedance in amorphous wires at gigahertz frequencies and application to stress-tunable microwave composite materials [Journal] // *J. Appl. Phys.* - 2005. - 1 : Vol. 97. - p. 013701.
4. Qin F. and Peng H.X. Ferromagnetic microwires enabled multifunctional composite materials [Journal] // *Progress in Materials Science*. - 2013. - 2 : Vol. 58. - pp. 183-259.
5. Gudoshnikov S. [et al.] Highly sensitive magnetometer based on the off-diagonal GMI effect in Co-rich glass-coated microwire [Journal] // *physica status solidi (a)*. - 2014. - 5 : Vol. 211. - pp. 980-985.
6. García-Chocano V.M. and García-Miquel H. DC and AC linear magnetic field sensor based on glass coated amorphous microwires with Giant Magnetoimpedance. [Journal] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 2015. - 378. - pp. 485-492.
7. Makhnovskiy D., Zamorovskii V. and Summerscales J. Embedded ferromagnetic microwires for monitoring tensile stress in polymeric materials. [Journal] // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. - 2014. - pp. 216-223.
8. Cullity B.D. and Graham C.D. *Introduction to Magnetic Materials* [Book]. - [s.l.] : John Wiley & Sons, 2011. - p. 568.
9. Chikazumi S. *Physics of Magnetism* [Book]. - [s.l.] : John Wiley & Sons, Incorporated, 1964. - p. 576.
10. Jiles D.C. and Lo C.C.H. The role of new materials in the development of magnetic sensors and actuators [Journal] // *Sensors and Actuators A: Physical*. - 2003. - 1-3 : Vol. 106. - pp. 3-7.
11. Usher M.J. *Sensors and transducers* [Book]. - London : Macmillan Publishers, 1985. - p. 163.
12. Morón C. [et al.] Magnetic sensors based on amorphous ferromagnetic materials: A review [Journal] // *Sensors*. - 2015. - 11 : Vol. 15. - pp. 28340-28366.
13. Sacharoff A.C., Westervelt R.M. and Bevk J. Fabrication of ultrathin drawn Pt wires by an extension of the Wollaston process [Journal] // *Review of Scientific Instruments*. - 1985. - 7 : Vol. 56. - pp. 1344-1346.

14. Overcash D.R. [et al.] Persistent Metallic Behavior of Thin Bismuth Whiskers [Journal] // Phys. Rev. Lett.. - 1980. - 20 : Vol. 44. - pp. 1348-1351.
15. Prober D.E., Feuer M.D. and Giordano N. Fabrication of 300-Å metal lines with substrate-step techniques [Journal] // Appl. Phys. Lett.. - 1980. - 1 : Vol. 37. - pp. 94–96.
16. Flanders D.C. and White A.E. Application of  $\approx 100$  Å linewidth structures fabricated by shadowing techniques [Journal] // Journal of Vacuum Science and Technology. - 1981. - 4 : Vol. 19. - pp. 892-896.
17. Taylor G.F. A method of drawing metallic filaments and a discussion of their properties and uses [Journal] // Physical Review. - 1924. - 5 : Vol. 23. - p. 665.
18. Taylor G.F. Process and apparatus for making Filaments [Patent] : US1793529. - USA, 01 04, 1931.
19. Ogasawara I. and Ueno S. Preparation and properties of amorphous wires [Journal] // IEEE Transactions on magnetics. - 1995. - 2 : Vol. 31. - pp. 1219-1223.
20. Hagiwara M., Inoue A. and Masumoto T. Mechanical properties of Fe-Si-B amorphous wires produced by in-rotating-water spinning method. [Journal] // Metallurgical Transactions A. - 1982. - Vol. 13. - pp. 373-382.
21. Waseda Y. [et al.] Formation and mechanical properties of Fe-and Co-base amorphous alloy wires produced by in-rotating-water spinning method [Journal] // Progress in Materials Science. - 1990. - 2-3 : Vol. 34. - pp. 149-260.
22. УЛИТОВСКИЙ А.В. и Аверин Н.М. Способ непрерывного изготовления микропроволок в стеклянной изоляции [Патент] : SU 161325 A1. - SSSR, 01 04 1948 г..
23. Whitehurst H.B. and Warthen W.P. FEBER PRODUCTIUN [Patent] : US3 077 091. - USA, 02 12, 1963.
24. Krasinkov Veniamin G., Krasinkov Vladimir G. and Zaborovsky V.I. Process for the production of fine cast iron wire from metal alloys [Patent] : DE1515947A1. - Germany, 07 14, 1965.
25. Zaborovsky V.I., Korobov V.I. and Krasinkov Veniamin G. Process for the production of glass-coated extra-fine cast wire from a metal alloy [Patent] : CH443574A. - Sweden, 1965.
26. Masumoto T., Inoue A. and Hagiwara M. Process for the production of fine amorphous metallic wires [Patent] : EP0066356A1. - Europe, 03 29, 1982.
27. Zaborovsky V.I., Korobov V.I. and Krasinkov Veniamin G. A method of manufacturing a microwire [Patent] : GB1120247A. -England, 1965.
28. Zhukov A., Ipatov M. and Zhukova V. Processing magnetic microwires for magnetic bistability and magnetoimpedance [Journal] // Magnetic Nano- and Microwires. - 2015. - pp. 225–274
29. Baranov S.A., Larin V.S. and Torcunov A.V. Technology, Preparation and Properties of the Cast Glass-Coated Magnetic Microwires [Journal] // Crystals. - 2017. - 6 : Vol. 7.

30. Hu Z.Q., Wang A.M. and Zhang H.F. Amorphous Materials [Book Section] // Modern Inorganic Synthetic Chemistry / book auth. Ruren Xu Yan Xu. - [s.l.] : Elsevier, 2017. - 2-e.– p. 641-667.
31. Chiriac H. [et al.] Rapidly solidified amorphous nanowires [Journal] // Journal of Applied Physics. - 2011. - 6 : Vol. 109. - p. 4.
32. Fernandez-Roldan J.A. [et al.] Magnetization pinning in modulated nanowires: from topological protection to the “corkscrew” mechanism [Journal] // Nanoscale. - 2018. - 13 : Vol. 10. - pp. 5923-5927.
33. Pirota K.R. [et al.] Novel magnetic materials prepared by electrodeposition techniques: arrays of nanowires and multi-layered microwires [Journal] // Journal of Alloys and Compounds. - 2004. - 1-2 : Vol. 369. - pp. 18-26.
34. Nakayama K.S. [et al.] Formation of Metallic Glass Nanowires by Gas Atomization [Journal] // Nano Lett.. - 2015. - 5 : Vol. 12. - pp. 2404–2407.
35. Williams G. [et al.] Two-photon lithography for 3D magnetic nanostructure fabrication [Journal] // Nano Research. - 2018. - Vol. 11. - pp. 845–854 .
36. Pablo-Navarro J. [et al.] Tuning shape, composition and magnetization of 3D cobalt nanowires grown by focused electron beam induced deposition (FEBID) [Journal] // Journal of Physics D: Applied Physics. - 2017. - 18 : Vol. 50.
37. Ener S. [et al.] Consolidation of cobalt nanorods: A new route for rare-earth free nanostructured permanent magnets [Journal] // Acta Materialia. - 2018. - Vol. 145. - pp. 290-297.
38. Hua Z. [et al.] Metal nanotubes prepared by a sol–gel method followed by a hydrogen reduction procedure [Journal] // Nanotechnology. - 2006. - Vol. 17. - pp. 5106–5110.
39. Panina L.V. [et al] 1D Nanomaterials in Fe-Group Metals Obtained by Synthesis in the Pores of Polymer Templates: Correlation of Structure, Magnetic, and Transport Properties //physica status solidi (a). – 2022. – T. 219. – №. 3. – C. 2100538.
40. Boarino L., Borini S. and Amato G. Electrical properties of mesoporous silicon: from a surface effect to coulomb blockade and more [Journal] // Journal of The Electrochemical Society. - 2009. - 12 : Vol. 156. - p. . K223.
41. Vivas L.G. [et al.] Magnetic properties of Co nanopillar arrays prepared from alumina templates [Journal] // Nanotechnology. - 2013. - Vol. 24. - p. 105703.
42. Ohgai T. [et al.] Electrochemical synthesis and magnetoresistance properties of Ni, Co and Co/Cu nanowires in a nanoporous anodic oxide layer on metallic aluminium [Journal] // J. Mater. Chem.. - 2003. - Vol. 13. - 2530.

43. Colson P., Henrist C. and Cloots R. Nanosphere lithography: a powerful method for the controlled manufacturing of nanomaterials [Journal] // Journal of Nanomaterials. - 2013. - Vol. 2013. - p. 21.
44. Martin C.R. Nanomaterials: a membrane-based synthetic approach [Journal] // Science. - 1994. - 5193 : Vol. 266. - pp. 1961-1966.
45. Frolov K.V. et al. Synthesis, phase composition, and magnetic properties of iron nanowires prepared in the pores of polymer track-etched membranes [Journal] // JETP letters. - 2014. - Vol. 99. - pp. 570-576.
46. Siwy Z. [et al.] Ion transport through asymmetric nanopores prepared by ion track etching [Journal] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. - 2003. - Vol. 208. - pp. 143-148.
47. Masuda H. and Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina [Journal] // Science. - 1995. - Vol. 268. - pp. 1466-1468. - 5216.
48. Petukhov D.I., Napolskii K.S. and Eliseev A.A. Permeability of anodic alumina membranes with branched channels [Journal] // Nanotechnology. - 2012. - 33 : Vol. 23. - 335601.
49. Судзуки К., Худзимори Х. и Хасимото К. Аморфные металлы [Книга] / ред. Ц. Масумото. - Москва : Металлургия, 1987. - стр. 328
50. Chiriac H., Ovári T.A. and Pop G. Internal stress distribution in glass-covered amorphous magnetic wires. [Journal] // Physical Review B. - 1995. - 14 : Vol. 52. - p. 10104.
51. Baranov S.A. Evaluation of the Distribution of Residual Stresses in the Cord of Amorphous Microwire [Journal] // Metal Science and Heat Treatment . - 2001. - Vol. 43. - pp. 167–168.
52. Velázquez J., Vazquez M. and Zhukov A.P. Magnetoelastic anisotropy distribution in glass-coated microwires. [Journal] // Journal of Materials Research. - 1996. - 10 : Vol. 11. - pp. 2499-2505.
53. Shiga M. Magnetovolume effects in ferromagnetic transition metals [Journal] // Journal of the Physical Society of Japan. - 1981. - 8 : Vol. 50. - pp. 2573-2580.
54. Hiroyoshi H. and Fukamichi K. Ferromagnetic-spin glass transition in Fe-Zr amorphous alloy system [Journal] // Journal of Applied Physics. - 1982. - 3 : Vol. 53. - pp. 2226-2228.
55. Egami T. Structural relaxation in amorphous alloys-compositional short range ordering [Journal] // Materials Research Bulletin. - 1978. - 6 : Vol. 13. - pp. 557-562.
56. Nagarajan T. [et al.] Amorphous phase separation in METGLAS 2605CO. [Journal] // Hyperfine Interact . - 1987. - Vol. 34. - pp. 491–494 .
57. Inoue A. [et al.] Ductile aluminium-base amorphous alloys with two separate phases [Journal] // Journal of materials science letters. - 1987. - Vol. 6. - pp. 194-196.

58. Marcus M.A. Phase separation and crystallization in amorphous Pd-Si-Sb [Journal] // Journal of Non-Crystalline Solids. - 1979. - 3 : Vol. 30. - pp. 317-335.
59. Abrosimova G., Aronin A. and Ignatieva E. Decomposition of amorphous phase in Ni<sub>70</sub>Mo<sub>10</sub>B<sub>20</sub> alloy above glass transition temperature [Journal] // Materials Science and Engineering: A. - 2007. - Vol. 449. - pp. 485-488.
60. Kronmüller H. et al. Magnetic properties of amorphous ferromagnetic alloys [Journal] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 1979. - 1-2 : Vol. 13. - pp. 53-70.
61. Vázquez M. and Hernando A. A soft magnetic wire for sensor applications [Journal] // Journal of Physics D: Applied Physics. - 4 : Vol. 29. - pp. 939-941.
62. Mohri K. [et al.] Large Barkhausen and Matteucci effects in FeCoSiB, FeCrSiB, and FeNiSiB amorphous wires [Journal] // IEEE Transactions on Magnetics. - 1990. - 5 : Vol. 26. - pp. 1789-1791.
63. Orlova N.N. [et al.] Magnetic structure and magnetization process of the glass-coated Fe-based amorphous microwire [Journal] // Journal of Applied Physics. - 2012. - 7 : Vol. 111.
64. Chizhik A. [et al.] Interaction between Co-rich glass-covered microwires. [Journal] // Journal of Physics D: Applied Physics. - 2003. - 9 : Vol. 36. - p. 1058.
65. Larin V.S. [et al.] Preparation and properties of glass-coated microwires [Journal] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2002. - 1-2 : Vol. 249. - pp. 39-45.
66. Zhukov A. [et al.] Recent research on magnetic properties of glass-coated microwires [Journal] // Journal of magnetism and magnetic materials. - 2005. - 2 : Vol. 294. - pp. 182-192.
67. Zhukov A. [et al.] Trends in optimization of giant magnetoimpedance effect in amorphous and nanocrystalline materials [Journal] // Journal of Alloys and Compounds. - 2017. - 727. - pp. 887-901.
68. Uddin A. [et al.] Temperature effects on the magnetization and magnetoimpedance in ferromagnetic glass-covered microwires [Journal] // Journal of Physics: Conference Series. - [s.l.] : IOP Publishing, 2017. - 8 : Vol. 917. - 082011.
69. Ohnuma S. and Masumoto T. [Book Section] // Rapidly Quenched Metals III / ed. Cantor B.. - London : The Metals Society, 1978. - Vol. 1.
70. Ohnuma S. [et al.] Magnetic properties of (Fe, Co and Ni)-Zr amorphous alloys. [Journal] // IEEE Transactions on Magnetics. - 1980. - 5 : Vol. 16. - pp. 1129-1131.
71. Nose M. [et al.] Zero-magnetostriction and low field magnetic properties of Co-TM-Zr amorphous alloys (TM= V, Cr, Mo or W) [Journal] // Journal of Applied Physics. - 1981. - 3 : Vol. 52. - pp. 1911-1913.

72. Konno Y. and Mohri K. Magnetostriction measurements for amorphous wires [Journal] // IEEE Transactions on Magnetics. - 1989. - 5 : Vol. 25. - pp. 3623-3625.
73. Zhukov A. [et al.] Magnetostriction of Co-Fe-Based Amorphous Soft Magnetic Microwires [Journal] // J. Electron. Mater. . - 2016. - Vol. 45. - pp. 226-234.
74. Sarkar P. [et al.] Structural and giant magneto-impedance properties of Cr-incorporated Co-Fe-Si-B amorphous microwires. [Journal] // Journal of magnetism and magnetic materials. - 2012. - 8 : Vol. 324. - pp. 1551-1556.
75. Mohri K. [et al.] Magneto-inductive effect (MI effect) in amorphous wires [Journal] // IEEE Transactions on Magnetics. - 1992. - 5 : Vol. 28. - pp. 3150-3152.
76. Панина Л.В. Эффект магнитоимпеданса в ферромагнитных микроструктурах и композитных средах [Отчет] : Диссертация на соискание ученой степени д.ф.-м.н. / ФГАОУВО "НИТУ "МИСиС". - Москва : [б.н.], 2016.
77. Panina L.V. и Mohri K. Magneto-impedance effect in amorphous wires [Journal] // Applied physics letters. - 1994 г. - 9 : Vol. 65. - pp. 1189-1191.
78. Vazquez M. Advanced magnetic microwires [Book Section] // Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials. / ed. Kronmüller H.. - 2007.
79. Humphrey F.B. [et al.] Magnetic Properties of Amorphous Metals [Journal] // Elsevier. - 1987.
80. Uppili H. and Daglen B. Bi-directional giant magneto impedance sensor [Journal] // Advances in Materials Physics and Chemistry. - 2013. - 5 : Vol. 3. - pp. 249-254.
81. Morchenko A.T., Panina L.V. and Kostishyn V.G. Distribution of magnetization in microwire magnetoimpedance elements [Journal] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. - 2014. - Vol. 78. - pp. 1218-1222.
82. Alekhina I. [et al.] Radial dependence of circular magnetic permeability of amorphous magnetic microwires [Journal] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2021. - Vol. 537. - 168155.
83. Yoshinga T., Furukawa S. and Mohri K. Magneto-impedance effect in etched thin amorphous wires. [Journal] // IEEE transactions on magnetics. - 1999. - 5 : Vol. 35. - pp. 3613-3615.
84. Bukreev D.A. [et al.] High-frequency electric properties of amorphous soft magnetic cobalt-based alloys in the region of transition to the paramagnetic state [Journal] // Russian Physics Journal. - 2015. - 2 : Vol. 58. - pp. 141-146.
85. Herzer G. Nanocrystalline soft magnetic alloys [Book Section] // Handbook of magnetic materials / book auth. Buschow K.H.J.. - 1997. - Vol. 10.- p. 415-462.

86. Lu Wei [et al.] Soft magnetic properties and giant magnetoimpedance effect in thermally annealed amorphous Co<sub>68</sub>Fe<sub>4</sub>Cr<sub>3</sub>Si<sub>15</sub>B<sub>10</sub> alloy ribbons [Journal] // Journal of Alloys and Compounds. - 2015 г.. - Т. 638. - стр. 233 – 238.
87. Zhukov A. [et al.] Effect of annealing on magnetic properties and magnetostriction coefficient of Fe–Ni-based amorphous microwires [Journal] // Journal of Alloys and Compounds. - 2015. - Vol. 651. - pp. 718-723.
88. Zhukova V. [et al.] Effect of stress-induced anisotropy on high frequency magnetoimpedance effect of Fe and Co-rich glass-coated microwires [Journal] // Journal of Alloys and Compounds. - 2018. - Vol. 735. - pp. 1818-1825.
89. Atalay S., Squire P.T. and Gibbs M.R.J. Pulse annealing of FeSiB amorphous wires [Journal] // IEEE transactions on magnetics. - 1993. - 6 : Vol. 29. - pp. 3472-3474.
90. Gonzalez J. [et al.] Effects of current annealing on the hysteresis loop of amorphous alloys [Journal] // Journal of Physics D: Applied Physics. - 1988. - 1 : Vol. 21.
91. Thiabgoh O. [et al.] Enhanced high-frequency magneto-impedance response of melt-extracted Co<sub>69</sub>.<sub>25</sub>Fe<sub>4</sub>.<sub>25</sub>Si<sub>13</sub>B<sub>13</sub>.<sub>5</sub> microwires subject to Joule annealing [Journal] // Journal of Science: Advanced Materials and Devices. - 2016. - 1 : Vol. 1. - pp. 69-74.
92. Da Silva R.B. [et al.] Giant magnetoimpedance in glass-covered amorphous microwires at microwave frequencies [Journal] // Physica B: Condensed Matter. - 2002. - 1-4 : Vol. 320. - pp. 156-158.
93. Kozlov I.V. [et al.] Advanced structure research methods of amorphous Co<sub>69</sub>Fe<sub>4</sub>Cr<sub>4</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>11</sub> microwires with giant magnetoimpedance effect: Part 2–Microstructural evolution and electrical resistivity change during DC Joule heating [Journal] // Journal of Alloys and Compounds. - 2022. - Vol. 918. - 165707.
94. Abrosimova G.E. Evolution of the structure of amorphous alloys [Journal] // Physics-Uspekhi. - 2011. - 54(12). - pp. 1227–1242.
95. Rodionova V.V. [et al.] Tunable Magnetic Properties of Glass-Coated Microwires by Initial Technical Parameters [Journal] // IEEE Transactions on Magnetics. - 2018. - 11 : Vol. 54. - pp. 1-6.
96. Larin V. [et al.] Directed crystallization of glass-coated microwires [Journal] // Phys. Status Solidi A. - 2016. - 213. - pp. 384-389.
97. Morchenko A.T. [et al.] Structural and magnetic transformations in amorphous ferromagnetic microwires during thermomagnetic treatment under conditions of directional crystallization [Journal] // Journal of Alloys and Compounds. - 2017. - 698. - pp. 685-691.
98. Baibich M.N. [et al.] Ribbons and micro-wires of CuCo segregated alloys [Journal] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2008. - 14 : Vol. 320. - pp. e29-e31.

99. Elmanov G.N. [et al.] Effect of heat treatment on phase transformations and magnetization of amorphous Co<sub>69</sub>Fe<sub>4</sub>Cr<sub>4</sub>Si<sub>12</sub>B<sub>11</sub> microwires [Journal] // Journal of Alloys and Compounds. - 2018. - 741. - pp. 648-655.
100. Rheem Y. [et al.] Synthesis and magnetotransport studies of single nickel-rich NiFe nanowire [Journal] // Journal of Physics D: Applied Physics. - 2007 г.. - 23 : T. 40. - 7267.
101. Kartopu G. [et al.] Size effects and origin of easy-axis in nickel nanowire arrays [Journal] // Journal of Applied Physics. - 2011 г.. - 3 : T. 109.
102. Bran C. [et al.] Direct observation of transverse and vortex metastable magnetic domains in cylindrical nanowires [Journal] // Phys. Rev. B. - 2017. - 12-15 : Vol. 96.
103. Bran C. [et al.] Magnetization ratchet in cylindrical nanowires [Journal] // ACS Nano . - 2018. - 6 : Vol. 12. - pp. 5932–5939.
104. Martín J.I. [et al.] Fabrication and magnetic properties of arrays of amorphous and polycrystalline ferromagnetic nanowires obtained by electron beam lithography [Journal] // Journal of magnetism and magnetic materials. - 2002. - 1-2 : Vol. 249. - pp. 156-162.
105. Sharif R. [et al.] Magnetic and microstructural characterizations of CoFe and CoFeB nanowires [Journal] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2008. - 8 : Vol. 320. - pp. 1512-1516.
106. Fodor P.S., Tsoi G.M. and Wenger L.E. Fabrication and characterization of Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub> alloy nanowires [Journal] // Journal of Applied Physics. - 2002. - 10 : Vol. 91. - pp. 8186-8188.
107. Fang W. [et al.] Optimization of the magnetic properties of aligned Co nanowires/polymer composites for the fabrication of permanent magnets [Journal] // Journal of nanoparticle research. - 2014 г.. - T. 16. - стр. 1-10.
108. Gandha K. [et al.] High energy product developed from cobalt nanowires [Journal] // Scientific reports. - 2014. - 1 : Vol. 4. - 5345.
109. Hasegawa T. [et al.] Conversion of FeCo from soft to hard magnetic material by lattice engineering and nanopatterning. [Journal] // Scientific reports. - 2017. - 1 : Vol. 7. - p. 13215.
110. Cui J. [et al.] Current progress and future challenges in rare-earth-free permanent magnets [Journal] // Acta Materialia. - 2018. - 158. - pp. 118-137.
111. Motoyama M. [et al.] Electrochemical processing of Cu and Ni nanowire arrays [Journal] // Journal of electroanalytical chemistry. - 2005. - 2 : Vol. 584. - pp. 84-91.
112. Zhou L., Yang Y. and Yuan F.G. 748. Design of a magnetostrictive sensor for structural health monitoring of non-ferromagnetic plates [Journal] // Journal of Vibroengineering. - 2012. - 1 : Vol. 14.
113. Bhalla P. Role of acoustic phonons in frequency dependent electronic thermal conductivity of graphene [Journal] // Physics Letters A. - 2017. - 10 : Vol. 381. - pp. 924-930.

114. Sampath U. [et al.] In-situ cure monitoring of wind turbine blades by using fiber Bragg grating sensors and Fresnel reflection measurement [Journal] // *Sensors*. - 2015. - 8 : Vol. 15. - pp. 18229-18238.
115. Taylor S.G. [et al.] Diagnostics for piezoelectric transducers under cyclic loads deployed for structural health monitoring applications [Journal] // *Smart Materials and Structures*. - 2013. - 2 : Vol. 22. - 025024.
116. Kubicka M. [et al.] Magnetostrictive properties of epoxy resins modified with Terfenol-D particles for detection of internal stress in CFRP. Part 1: Materials and processes [Journal] // *Journal of Materials Science*. - 2012. - Vol. 47. - pp. 5752-5759.
117. Michaud V. Can shape memory alloy composites be smart? [Journal] // *Scripta materialia*. - 2004. - 2 : Vol. 50. - pp. 249-253.
118. Ramakrishna S. A. Physics of negative refractive index materials [Journal] // *Reports on progress in physics*. - 2005 г.. - 2 : Т. 68. - стр. 449.
119. Sarychev A.K. and Shalaev V.M. Electromagnetic field fluctuations and optical nonlinearities in metal-dielectric composites [Journal] // *Physics Reports*. - 2000. - 6 : Vol. 335. - pp. 275-371.
120. Makhnovskiy D.P., Panina L.V. and Mapps D.J. Field-dependent surface impedance tensor in amorphous wires with two types of magnetic anisotropy: Helical and circumferential [Journal] // *Physical Review B*. - 2001. - 14 : Vol. 63. - p. 144424.
121. Pendry J.B. A chiral route to negative refraction [Journal] // *Science*. - 2004. - Vol. 306. - pp. 1353-1355. - 5700.
122. Tretyakov S. [et al.] Waves and energy in chiral nihility [Журнал] // *Journal of electromagnetic waves and applications*. - 2003 г.. - 5 : Т. 17. - стр. 695-706.
123. Akinwande D., Petrone N. and Hone J. Two-dimensional flexible nanoelectronics [Journal] // *Nature communications*. - 2014. - 1 : Vol. 5. - p. 5678.
124. Ju S. [et al.] Fabrication of fully transparent nanowire transistors for transparent and flexible electronics [Journal] // *Nature nanotechnology*. - 2007. - 6 : Vol. 2. - pp. 378-384.
125. Rogers J.A., Someya T. and Huang Y. Materials and mechanics for stretchable electronics [Journal] // *science*. - 2010. - Vol. 327. - pp. 1603-1607. - 5973.
126. Park J.H. [et al.] Flexible and transparent metallic grid electrodes prepared by evaporative assembly [Journal] // *ACS applied materials & interfaces*. - 2014. - 15 : Vol. 6. - pp. 12380-12387.
127. Melzer M. [et al.] Wearable magnetic field sensors for flexible electronics [Journal] // *Advanced Materials*. - 2015 г.. - 7 : Т. 27. - стр. 1274-1280.

128. Cohen-Karni T. [et al.] Flexible electrical recording from cells using nanowire transistor arrays [Journal] // Proceedings of the National Academy of Sciences. - 2009. - 18 : Vol. 106. - pp. 7309-7313.
129. Patolsky F., Zheng G. and Lieber C.M. Nanowire-based biosensors [Journal] // ANALYTICAL CHEMISTRY. - 2006. - pp. 4260-4269.
130. Ivanov Y. P. [et al.] Modulated magnetic nanowires for controlling domain wall motion: toward 3D magnetic memories [Journal] // ACS nano. - 2016 г.. - 5 : T. 10. - стр. 5326-5332.
131. Geng L.D. and Jin Y.M. Magnetic vortex racetrack memory [Journal] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2017. - Vol. 423. - pp. 84-89.
132. Atkinson D., Allwood D. and Xiong G. Magnetic domain-wall dynamics in a submicrometre ferromagnetic structure. [Journal] // Nature Mater. - 2003. - Vol. 2. - pp. 85–87.
133. Varga R. [et al.] Fast magnetic domain wall in magnetic microwires [Journal] // Physical Review B. - 2006. - 21 : Vol. 74. - p. 212405.
134. Zhukova V. [et al.] Electronic surveillance and security applications of magnetic microwires [Journal] // Chemosensors. - 2021. - 5 : Vol. 9. - p. 100.
135. Alfadhel A. and Kosel J. Magnetic nanocomposite cilia tactile sensor [Journal] // Advanced Materials. - 2015. - p. 18.
136. Wang S. [et al.] Skin electronics from scalable fabrication of an intrinsically stretchable transistor array [Journal] // Nature. - 2018 г.. - T. 555. - стр. 83-88. - 7694.
137. Gazda P., Nowicki M. and Szweczyk R. Comparison of stress-impedance effect in amorphous ribbons with positive and negative magnetostriction [Journal] // Materials. - 2019. - 2 : Vol. 12. - p. 275.
138. Nabias J., Asfour A. and Yonnet J. P. Temperature effect on GMI sensor: Comparison between diagonal and off-diagonal response [Journal] // Sensors and Actuators A: Physical. - 2019. - Vol. 289. - pp. 50-56.
139. Yudanov N.A. [et al.] Temperature dependence of the off-diagonal magnetoimpedance in sensor configuration utilizing Co-rich amorphous wires [Journal] // physica status solidi (a).. - 2016. - 2 : Vol. 213. - pp. 372-376.
140. Uddin A. [et al.] Programmable microwire composites: From functional units to material design [Journal] // Journal of Physics D: Applied Physics.. - 2020. - 15 : Vol. 53. - 155302.
141. Panina L. [et al.] Soft Magnetic Amorphous Microwires for Stress and Temperature Sensory Applications [Journal] // Sensors. - 2019. - 19. - p. 5089.
142. Omelyanchik A. [et al.] Ferromagnetic glass-coated microwires for cell manipulation [Journal] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – T. 512. – C. 166991.

143. Sulla I. [et al.] Utilizing magnetic microwires for sensing in biological applications // *J. Elect. Eng.* – 2015. – Т. 66. – №. 7. – С. 161-163
144. Беклемишева А. В. [и др.] Устройство бесконтактного управления движением клеток и наночастиц [Патент] : RU 206586 U1. - Россия, 21 04 2021 г..
145. Lewis L.H. and Jiménez-Villacorta F. Perspectives on Permanent Magnetic Materials for Energy Conversion and Power Generation [Journal] // *Metall Mater Trans A* . - 2013. - Vol. 44. - pp. 2-20.
146. Anagnostopoulou E. [et al.] Dense arrays of cobalt nanorods as rare-earth free permanent magnets [Journal] // *Nanoscale*. - 2016. - 7. - pp. 4020-4029.
147. Bran C. [et al.] CoFeCu electroplated nanowire arrays: Role of composition and annealing on structure and magnetic properties [Journal] // *Phys. Status Solidi A*. - 2014. - Vol. 211. - pp. 1076-1082.
148. Yang W. [et al.] Fabrication and magnetic properties of Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> and Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>/Fe<sub>7</sub>Co<sub>3</sub> magnetic nanowires via AAO templates [Journal] // *Journal of Crystal Growth*. - 2014. - Vol. 399. - pp. 1-6.
149. Zhukova V. [et al.] Tailoring of magnetic properties of glass-coated microwires by current annealing [Journal] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. - 2001. - 1-3 : Vol. 287. - pp. 31-36.
150. Evstigneeva S. [et al.] Structural and magnetic anisotropy of directionally-crystallized ferromagnetic microwires [Journal] // *EPJ Web Conf.*. - 2018. - 185. - p. 04022.
151. Dzhumazoda A. [et al.] Temperature-stable magnetoimpedance (MI) of current-annealed Co-based amorphous microwires [Journal] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 2019. - 474. - pp. 374-380.
152. Wesseling P. Quantitative evaluation of  $\alpha$ -Al nano-particles in amorphous Al<sub>87</sub>Ni<sub>7</sub>Gd<sub>6</sub> –comparison of XRD, DSC, and TEM [Journal] // *Scripta Materialia*. - 2003. - 48. - pp. 1537–1541. - 11
153. Yang H.W. [et al.] Evaluation of the volume fraction of nanocrystals devitrified in Al-based amorphous alloys [Journal] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. - 2009. - 355(4-5). - pp. 235–238.
154. Волков Н.В. [и др.] Методы исследования структурно-фазового состояния материалов [Книга] / ред. Калинин Б.А.. - Москва : МИФИ, 2008. - Т. 3 : 6 : стр. 313-319.
155. Yavari A.R. On the structure of metallic glasses with double diffraction halos [Journal] // *Acta Metallurgica*. - 1988. - 36(7). - pp. 1863–1872.
156. Huang S. *Structure and Structure Analysis of Amorphous Materials* [Book]. - Oxford : Clarendon, 1984. - p. 48.

157. Орлова Н.Н. ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И СВОЙСТВА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ [Отчет] : Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния» / ФГБУН Институт физики твердого тела РАН. - Черноголовка : [б.н.], 2014. - стр. 133.
158. Kőrösy G. [et al.] Evaluation of XRD Analysis of Amorphous Alloys. [Journal] // Materials Science Forum. - 2012. - 729. - pp. 419–423.
159. Murty B. Influence of oxygen on the crystallization behavior of Zr<sub>65</sub>Cu<sub>27.5</sub>Al<sub>7.5</sub> and Zr<sub>66.7</sub>Cu<sub>33.3</sub> metallic glasses [Journal] // Acta Materialia. - 2000. - 48(15). - pp. 3985–3996.
160. Foner S. Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer [Journal] // Rev Sci Instrum. - 1959. - 7 : Vol. 30. - pp. 548–557.
161. Mangin P. [et al.] Mossbauer spectra analysis in amorphous system studies [Journal] // Journal of Physics E: Scientific Instruments. - 1976. - 9(12). - pp. 1101–1105
162. Вертхейм Г. Эффект Мессбауэра. Принципы и применения [Книга] / ред. В.В.Скляревский / перев. Афанасьев А.М.. - Москва : МИР, 1966. - стр. 170.
163. Шпинель В.С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах [Книга]. - Москва : Наука, 1969. - стр. 407.
164. Evstigneeva S.A. [et al.] Hard magnetic properties of Co-rich microwires crystallized by different methods [Conference] // Material of The 8th International Workshop on Magnetic Wires (IWMW 2019). - Svetlogorsk : [s.n.], 2019. - p. 14.
165. Baraban I. [et al.] The role of structural properties on magnetic characteristics of glass-coated microwires [Journal] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2018. - Vol. 459. - pp. 61-65.
166. Evstigneeva S. [et al.] Hard magnetic properties of Co-rich microwires crystallized by current annealing [Journal] // IEEE Magnetics Letters - 2020. – Vol. 11 – pp. 1-5.
167. Nishikawa M. [et al.] Enhanced magnetization in Co/MgO multilayer thin films [Journal] // Journal of magnetism and magnetic materials. - 1993. - 1-3 : Vol. 126. - pp. 303-306.
168. Sinnecker E. [et al.] Glass coated microwires with enhanced coercivity [Journal] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 1999. - 203(1-3). - pp. 54-56.
169. Paige D.M., Szpunar B. and Tanner B.K. The magnetocrystalline anisotropy of cobalt [Journal] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 1984. - 3 : Vol. 44. - pp. 239-248.
170. Zhukova V. [et al.] Switching Field dependence on applied field orientation in bistable Fe-rich microwires [Journal] // Phys. Status Solid (A). - 2002. - Vol. 189. - pp. 795–798
171. Evstigneeva S. [et al.] Structural and magnetic anisotropy of directionally-crystallized ferromagnetic microwires [Journal] // EPJ Web Conf.. - 2018. - 185. - p. 04022.

172. Nematov M.G. [et al.] Excellent soft magnetic properties in Co-based amorphous alloys after heat treatment at temperatures near the crystallization onset [Journal] // Journal of Alloys and Compounds. - 2022. - Vol. 890. - p. 10. - p. 161740

173. Nematov M. G. et al Evolution of the magnetic anisotropy and magnetostriction in Co-based amorphous alloys microwires due to current annealing and stress-sensory applications [Journal] // Journal of Alloys and Compounds. - 2020. - Vol. 837. - p. 155584

174. Haehnel V. [et al.] Towards smooth and pure iron nanowires grown by electrodeposition in self-organized alumina membranes [Journal] // Acta Materialia. - 2010. - 7 : Vol. 58. - pp. 2330–2337.