

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.12.017

电化学沉积制备磁纳米线阵列及磁反转机制综合实验教学设计

徐靖才*

(中国计量大学材料与化学学院, 浙江 杭州 310018)

摘要: 为提升材料科学与工程专业和材料化学专业本科生结构功能一体化材料设计能力, 设计了“电化学沉积制备磁纳米线阵列及磁反转机制”综合性研究实验。实验过程涵盖了电化学制备、微结构表征、磁性能测试, 以及利用 FORCs 技术分析磁反转机制等知识。该实验设计通过多维度、多层次设计实验内容和科研全流程模拟, 可提升学生的现场实验操作技能和实验设计能力, 帮助学生深入了解材料电化学制备及其磁学性质, 掌握相关仪器的操作, 提升分析实验数据和解决问题的能力, 有助于学生科学素养的养成。

关键词: 磁纳米阵列; 电化学沉积; 一阶反转曲线; 综合实验; 教学设计

中图分类号: TQ153.2 文献标识码: A

Comprehensive experimental teaching design on the preparation and magnetic reversal mechanism of magnetic nanowire array by electrochemical deposition method

Xu Jingcai*

(College of Materials and Chemistry, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To enhance the integrated material design ability of undergraduate students in the fields of materials science and engineering and materials chemistry, a comprehensive experiment titled “Electrochemical deposition for preparation of magnetic nanowire arrays and their magnetic reversal mechanism” is designed. The experiment covers knowledge of electrochemical preparation, microstructure characterization, magnetic property testing and the magnetic reversal mechanisms analyzed by the first-order reversal curve (FORCs). The multi-dimensional and multi-level experimental design and the simulation of the whole process of scientific research can improve experimental operation skills and design capabilities of students, especially in the field of electrochemical deposition of magnetic nanowire array materials. It can help students to deeply understand the electrochemical preparation of materials and their magnetic properties, master the operation of relevant instruments, improve the ability to analyze experimental data and solve problems, and help them develop scientific literacy.

Keywords: magnetic nanoarrays; electrochemical deposition; first-order reversal curve; comprehensive experiment; teaching design

收稿日期: 2023-04-21

修回日期: 2023-06-05

作者简介: 徐靖才(1987—), 男, 博士, 实验师, email: xujingcai@cjlu.edu.cn

基金项目: 浙江省属高校基本科研业务费专项资金(2022YW37)

实践教学在高校人才培养中扮演着不可或缺的角色,是实现创新人才培养目标所必需的重要环节^[1]。特别对于化学、材料、环境等相关专业的实验教学,可以使学生融合已学知识,增强动手能力与创新精神,促进了学生发掘实际问题、提高解决问题的能力,培养学生组织协调能力和实际操作能力^[2]。然而,当前大多数高校在专业综合实验教学方面仍然采用基础实验课程的传统教学模式^[3],即以教师为主体,提供若干实验项目进行原理讲解和操作演示,学生简单地重复操作并提交实验报告,缺乏综合性和拓展性,学生的自主性和主体地位得不到充分发挥,学生存在对知识点凝练和创新性思考不足,也未能与当前科技前沿知识建立紧密联系^[4]。因此,专业综合实验以科教融合为中心思想,打破传统教学边界,将教学与科研紧密结合,通过综合探究性实验,激发学生对科学的兴趣,提高学生查阅文献、设计实验和实验操作的能力,培养学生的创新思维,使综合实验在高校新工科建设和人才培养中发挥作用,更好地服务与高校创新型、应用型、技能型人才的培养^[5]。

1 实验设计背景

近年来,磁性纳米线阵列得到了广泛的研究和关注,这是因为它不仅具有一维纳米结构,而且还形成了独特的有序密排体系,表现出了多种非同寻常的物理化学性质。其中,磁性纳米线阵列的高长径比和磁各向异性,使得它在传感器、高密度垂直磁记录介质的领域具有着很大的应用潜力^[6-8]。采用不同的制备方法,如模板法、溶胶-凝胶法、气相沉积法、电化学沉积法等,都可以制备磁性纳米线阵列。其中,多孔阳极氧化铝(AAO)模板辅助电化学沉积法由于成本低廉、制备过程简便而成为主要的制备方法^[9]。AAO模板辅助电化学沉积技术的优势是可调因素较多,包括调节AAO模板自身的参数(例如孔隙大小、孔隙密度、孔隙率等)和调整电化学沉积的条件(例如电压、电流、频率等),通过控制这些参数,可以有效地调控磁纳米阵列的形貌、结构和性能^[10-13]。

磁微观机制是磁性纳米阵列具有新颖磁特性的理论基础和具体应用的理论指导。然而,磁性纳米阵列的磁化反转机制和磁相互作用机理目前尚不完全清楚。现在研究材料的磁微观机制通常采用显微

成像技术观察材料磁化前后的状态变化,结合相关模型研究其磁化反转和相互作用机理^[14]。常用的观测方法包括磁力显微镜MFM、磁光克尔显微镜和软X射线技术等^[15]。然而,这些方法仅能观测到材料的剩磁状态,获得的信息是样品的平均值,很容易掩盖样品的某些特征性能,同时很难获得磁相组成及其分布等重要数据。对于AAO模板法制备的磁纳米阵列尤其如此,因为纳米线嵌入在模板内,无法直接使用传统工具进行观测。近年来,为研究磁纳米阵列中的磁化反转机制和磁相互作用力,发展出了一种新的一阶反转曲线(FORCs)技术研究滞后效应的方法^[16]。利用FORCs图谱直观显示出磁纳米阵列的磁畴状态,并能量化计算纳米线间相互作用场和矫顽力场的分布,从而可提取磁纳米阵列中的可逆转动和不可逆转动组分,进而分析其磁化反转机制及磁相互作用机理^[17]。因此,FORCs技术是研究磁纳米阵列的有效手段。

本文基于课题组在电化学沉积磁纳米线阵列方面的研究成果^[18-21]开展综合实验教学,是针对当前材料科学与工程领域中磁性纳米材料的发展需求,结合大学本科教育培养目标和实验教学改革的要求,为学生提供一种具有实践性、综合性的教学培养方案。该综合实验包括无机材料的电化学制备(无机化学、电化学);电化学工作站、X射线衍射仪、透射电子显微镜、综合物理性能系统的使用(材料检测分析技术);电化学性能和磁性能分析(物理化学性能),从实验制备、结构表征、性能研究与数据处理贯穿整个实验过程,充分展现了实验内容的前沿性与实验手段的多样性。在课程设计和实验教学设计中,追求实践与教学实际相结合,通过多维度、多层次设计实验内容和科研全流程模拟,提升学生的现场实验操作技能和实验设计能力,尤其是针对电化学沉积磁性纳米线阵列材料等前沿领域,帮助学生深入了解材料电化学制备及其磁学性质,提升其分析实验数据和解决问题的能力,为他们未来在科研与技术工作领域取得成功打下可靠的基础。

2 实验目的

(1)了解磁纳米阵列的基本概念、结构、性质以及磁性材料制备的基本工艺流程;

(2)了解电化学沉积金属纳米线的行为、机理和影响因素,掌握电化学沉积金属纳米线的工艺流程;

(3)认识电化学工作站、X射线衍射仪、透射电子显微镜、综合物理性能系统等仪器设备的结构、原理、使用方法;

(4)掌握 FORCs 的测试技术、数据处理和磁性分析分析。

3 实验原理

3.1 电化学沉积原理

电化学沉积法沉积金属纳米线主要是通过电解液中金属离子的电化学还原,使金属材料在作为阴极的导电基底上生长,金属还原过程的一般反应可以写成^[22]:



式中: $(M_xW_y)^z$ 是金属化合物; n 代表反应中的电子数量; z 代表化合物的电荷。通过测量沉积过程中的电流(I)和持续时间(t),计算出总电荷 $Q=\int I dt$,然后利用法拉第电解定律,计算出电沉积金属的质量 $m=QA/nF$,其中 A 是金属原子量, F 是法拉第常数。电化学沉积法沉积金属纳米线在金属电解液中对工作电极的 AAO 模板通过外加电压或电流,使电解质溶液中的金属离子发生还原反应,将离子还原成金属原子,沉积在 AAO 模板孔道中形成纳米线。在沉积金属纳米线时,需要控制电极电位、电流密度、电化学反应液中金属离子浓度等参数,以调整沉积速率和形态。

3.2 FORCs 的测量原理

FORCs 测量的原理是先在正磁场方向下对样品进行饱和磁化,然后通过逐步降低外场 H_a 的强度,测量从 H_a 到正向饱和场的回线,重复这一过程直至 H_a 达到反向饱和场。通常需要测量 100 条左右的回线才能构成一阶反转回线,回线上的每个点都可以用 $M(H_a, H_b)$ 来表示,其中 H_a 代表该点所在反转回线的起始磁场, H_b 则代表外磁场, M 则表示该点的磁化强度。对 H_a, H_b 二阶偏导可以得到概率密度 $\rho(H_a, H_b)$ ^[23]:

$$\rho(H_a, H_b) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 M(H_a, H_b)}{\partial H_a \partial H_b} \quad (2)$$

对公式(2)坐标转换可得到:

$$\begin{aligned} H_u &= (H_a + H_b)/2 \\ H_c &= (H_a - H_b)/2 \end{aligned} \quad (3)$$

$\rho(H_a, H_b)$ 是 FORCs 图谱中 $M(H_a, H_b)$ 点出现的

概率,代表样品从饱和磁场到 H_a 附近发生磁化翻转然后从 H_a 到 H_b 附近再次发生磁化翻转的磁矩多少,分别在 H_u 和 H_c 坐标轴展示磁相互作用场和矫顽力场的分布^[24]。

在上述实验原理和过程的基础上,此综合实验可增加如下的实验设计点:

(1)制备工艺条件的设计:包括 AAO 模板自身的参数(孔隙大小、孔隙密度、孔隙率)、电化学沉积的条件(电压、电流、离子浓度)和在不同孔径 AAO 模板中电化学沉积金属纳米线,针对不同组的学生设置不同的制备工艺条件,以提高实验数据的多样性。

(2)磁性能和机制的探讨:比较传统的分析方法(磁力显微镜 MFM、磁光克尔显微镜)与本实验的 FORCs 测量技术的磁性能和机制的特点,引导学生从全局角度观察和比较不同组别的实验分析结果。

4 实验部分

4.1 试剂与设备

试剂: $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (AR)、 H_3BO_3 (AR)、 $NaCl$ (AR)、 $NaOH$ (AR)、蒸馏水(自制)和 AAO 模板(自制)。

设备:精密电子天平、磁力恒温搅拌器、磁控溅射镀膜仪、电化学工作站、X射线衍射仪、透射电子显微镜、综合物理性能系统。

4.2 样品制备

磁纳米线阵列具体的制备流程如图 1 所示,具体步骤为:(1)自制 AAO 模板:利用恒压二次阳极氧化法制备不同孔径 AAO 模板(孔径为 20nm、60nm 和 100nm);(2)镀铜膜:在 AAO 模板的其中一面磁控溅射上一层约 1 μm 的铜膜;(3)三电极体系电化学沉积:工作电极(镀铜膜的 AAO 模板),对电极(铂片)、参比电极(饱和甘汞电极)、电解液(1 mol/L 的 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, 0.8 mol/L 的 H_3BO_3 和 1 mol/L 的 $NaCl$);(4)去除铜膜:超声 2 min 后撕去铜膜,得到磁纳米线阵列。

4.3 样品表征

采用电化学工作站测试沉积时的电化学曲线;采用透射电子显微镜观察纳米线的形貌;采用 X 射线衍射仪进行物相和结构表征;采用综合物理测量系统测试纳米线阵列的磁性能,并用 FORCs 绘制磁分布图分析磁反转机制。

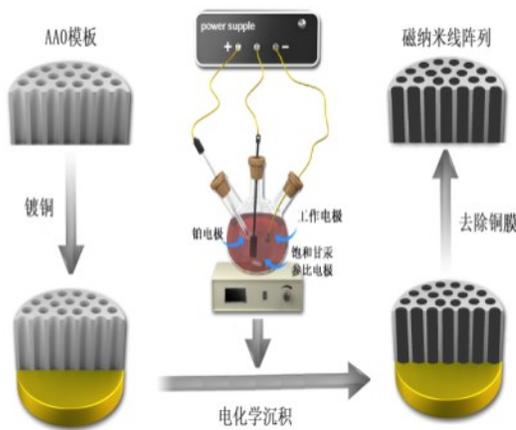


图1 磁纳米线阵列的制备流程图

Fig.1 Schematic of the samples synthesis

5 实验结果与讨论

5.1 沉积磁纳米线阵列的电化学曲线

电化学的沉积电位是影响磁纳米线在AAO模板中沉积的重要因素。为确保金属比 H_2 先沉积形成纳米线,要先确定最优的电化学沉积电位。图2(a)是金属Ni纳米线在AAO模板中沉积的极化曲线,从图中可知,当电极电位小于约 -0.7 V 时,电

流变化缓慢,导致Ni纳米线的沉积受到强烈的极化影响而不利;在电势为 $-0.80\sim -1.05\text{ V}$ 之间,电流快速上升,表明电极极化缓慢,并有利于Ni纳米线的沉积。在 $-1.05\sim -1.15\text{ V}$ 电位区间内,电流开始下降,这可能是由于受到金属离子扩散控制的影响;当电势超过 -1.15 V 时,电流再次剧增而导致大量 H_2 析出,对Ni纳米线的沉积不利。因此,应将Ni纳米线的阵列沉积电势设定在金属离子扩散控制电势之前的 $-0.80\sim -1.05\text{ V}$ 范围内。

根据金属纳米线电化学沉积电流变化,磁纳米线阵列在AAO模板中沉积可以分为4个阶段:(1)电流恒定无变化:孔道内沉积生长;(2)电流出现拐点处:刚好长满AAO模板孔道;(3)电流急剧增加:冒出孔道后继续增长;(4)最后电流稳定不变:金属在AAO模板表面形成金属薄膜。图2(b)是不同电压下沉积电流的变化,从图中可以看到在沉积电压为 -1.0 V 时,纳米线的生长速率适中,这方便我们准确判断纳米线在AAO中生长完全所需要的时间。图2(c)分别是 20 nm 、 60 nm 、 100 nm 孔径的AAO模板沉积Ni纳米线阵列的电流变化及其与沉积时间之间的关系,当电流出现拐点时立即停止沉积,使金属纳米线刚好长满AAO模板的孔道。

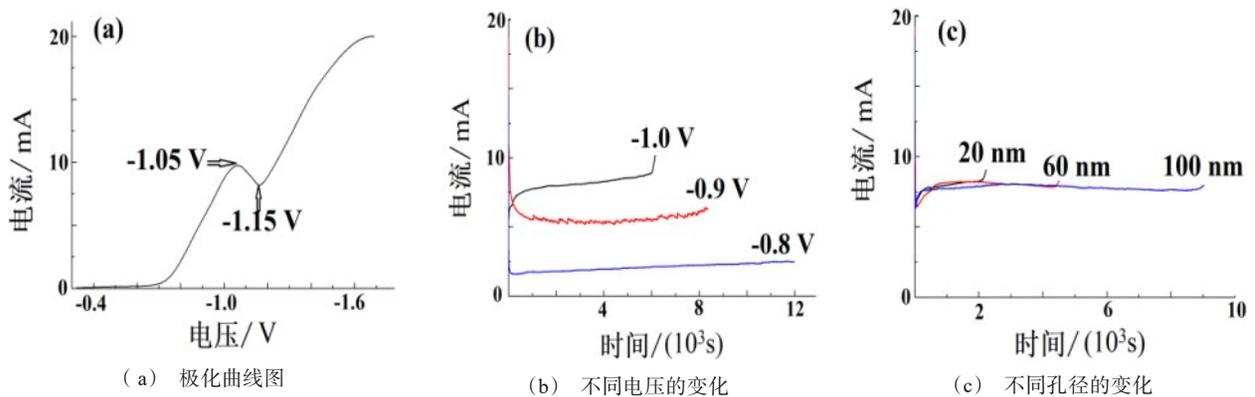


图2 沉积磁纳米线阵列的电化学曲线

Fig.2 Electrochemical curves of electrodeposited metal nanowires

5.2 磁纳米线阵列的形貌分析

为了观察单根金属纳米线的形貌,需将金属纳米线从AAO模板中完全释放出来。首先将沉积好金属纳米线的AAO模板搅碎加入到 1 mol/L 的NaOH溶液中超声 15 min ,然后离心分离,用乙醇和蒸馏水清洗数遍后烘干得到完全释放的金属纳米

线。图3是不同孔径AAO模板沉积并完全释放后得到成束和单根金属纳米线的TEM图,从图3可知制备的样品具有明显的纳米线形状和较高的表面光滑度,纳米线直径均匀,直径大小与AAO模板的孔径相匹配。

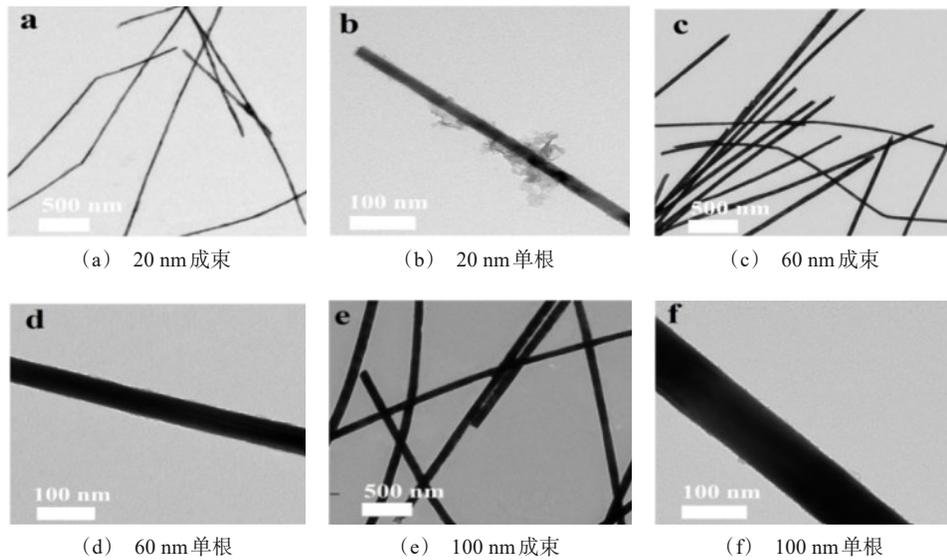


图3 金属纳米线的TEM图

Fig.3 TEM images of metal nanowires

5.3 磁纳米线阵列的X射线衍射分析

运用X射线衍射技术对不同直径大小的纳米线阵列进行结构表征,XRD图谱如图4所示。当纳米线直径较小时,在 $2\theta = 75^\circ$ 仅有一个衍射峰(220),当纳米线直径增大到100 nm时,除了在 $2\theta = 75^\circ$ 有一个衍射峰(220)外,在 $2\theta = 44^\circ$ 处出现了一个微弱的衍射峰(111)。这表明Ni纳米线在AAO模板孔道中沉积的电流方向与纳米线(220)生长方向相同,当AAO模板孔径较小时,纳米线沿着(220)方向择优快速生长,当AAO模板孔径变大时,纳米线的生长受到了孔道束缚效应的影响,导致(220)方向的生长速度变缓,而(111)方向得到生长。因此,随着AAO模板孔径的增大,纳米线的生长方向也会发生变化。

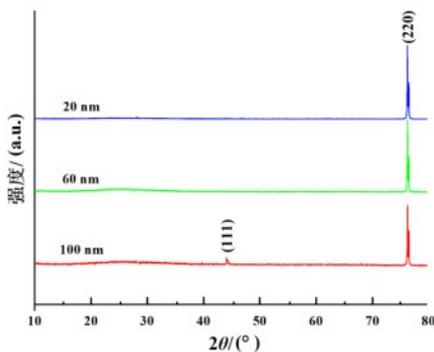


图4 金属纳米线的XRD图谱

Fig.4 XRD patterns of metal nanowires

5.4 磁纳米线阵列的磁性能分析

图5是纳米线阵列在不同磁场角度下测量的磁滞回线。其中当磁场方向与纳米线长轴平行时定义为 $\alpha = 0^\circ$;当磁场方向与纳米线长轴垂直时定义为 $\alpha = 90^\circ$ 。从图中可知,所有纳米线阵列在 $\alpha = 0^\circ$ 的矫顽力(H_c)和剩磁比(M_r/M_s)比在 $\alpha = 90^\circ$ 的高,而饱和场(H_m)低,说明Ni纳米线阵列的长轴为易磁化轴,并呈现明显的磁各向异性。一般地,纳米线阵列矫顽力 H_c 随 α 的增大而变小的是一致反转,随 α 的增大而增大的是涡旋反转^[25]。图中Ni纳米线阵列的矫顽力随着磁场角度的增加而减小,表明了其磁反转为一致反转。

5.5 磁纳米线阵列的FORCs分析

图6(a)、(b)、(c)是Ni纳米线阵列的二维FORCs图,利用FORCs技术可以分析纳米线阵列的磁畴结构、磁相互作用力分布和磁反转机制。纳米线阵列的矫顽力场分布可表示为图中的横轴 H_c ,而作用力场分布则可用图中的纵轴 H_u 表示。图6(a)、(b)、(c)在沿着 H_c 轴都有一定的分布且分布最强的点都远离中心点,这种特征被认为是单畴结构的典型特征,表明获得的Ni纳米线阵列处于单畴状态,且它的状态没有随着直径的变化而发生变化。从矫顽力场的横截面图也提供了纳米线阵列磁化反转过程的信息,一致反转的FORCs图概率密度较为集中,沿 H_c 轴仅有一个较尖锐的峰;而涡旋反转和畴

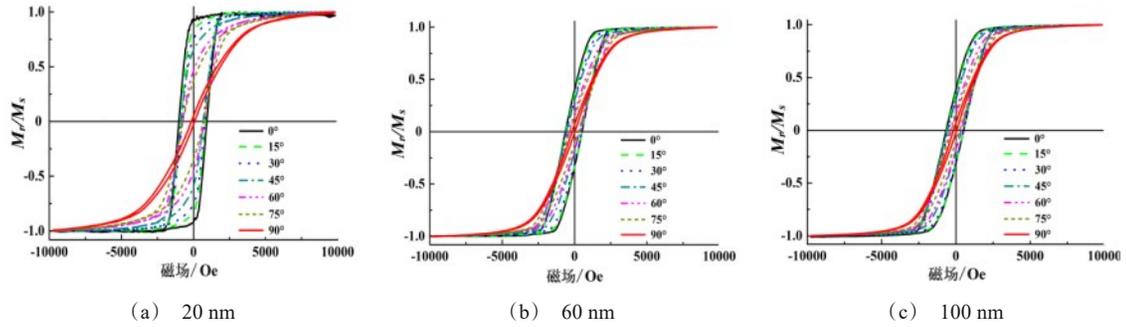


图 5 金属纳米线阵列不同磁场角度的磁滞回线

Fig.5 Hysteresis loops of metal nanowires under different magnetic field angles

壁横向反转 FORCs 图的矫顽力分布增大,沿 H_c 轴出现较宽的或多个分布峰^[26]。纳米线阵列 FORCs 的横截面图 6(d) 揭示了矫顽力场沿 H_c 轴的分布情况。图 6(d) 中可以看到直径为 20 nm、60 nm、100 nm 的纳米线阵列矫顽力分别为 918 Oe、530 Oe 和 565 Oe,且都仅有一个较为尖锐的矫顽力峰,说明

Ni 纳米线阵列的磁化反转均为一致反转。纳米线阵列 FORCs 的横截面图 6(e) 揭示了相互作用场沿 H_u 轴的分布情况。图 6(e) 中可得 ΔH_u^{FORCs} 分别为 765 Oe、1534 Oe 和 3248 Oe,说明 Ni 纳米线阵列之间的磁相互作用随着直径的增大而增强。

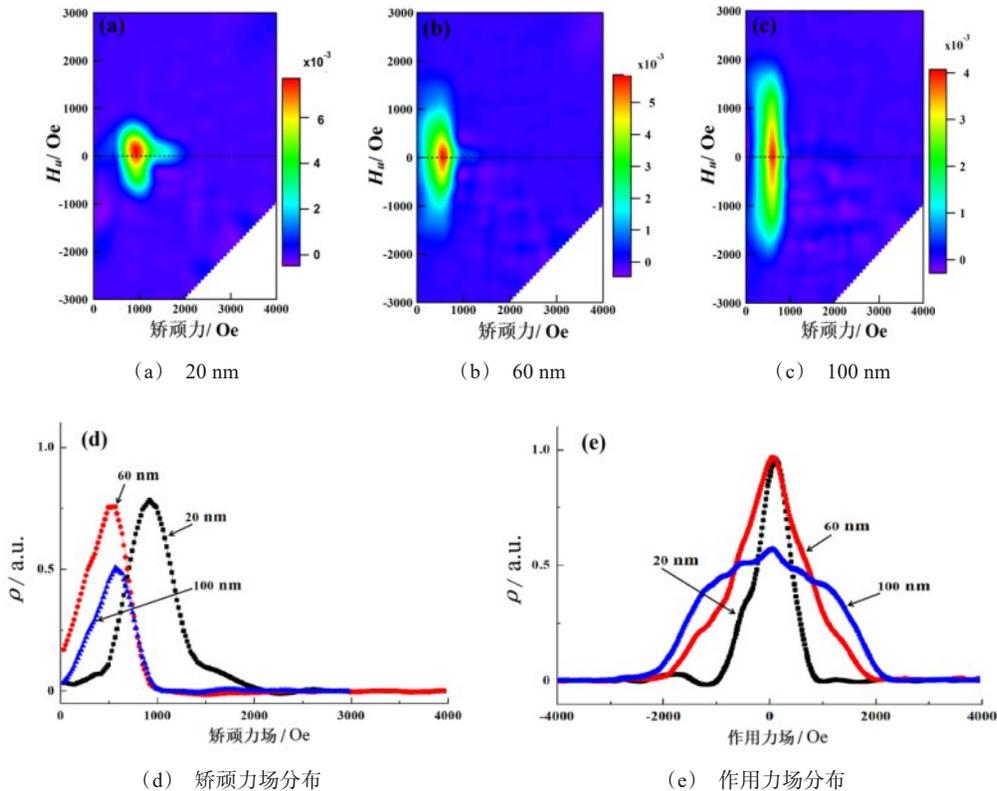


图 6 金属纳米线阵列的 FORCs 图、矫顽力场分布和相互作用力场分布

Fig.6 FORCs diagrams, coercivity distribution and interaction field distribution of metal nanowires

6 实验教学设计

此综合实验设计面向材料科学与工程专业和材料化学专业大三或大四学生开设,综合实验共计16学时,为提升学生的现场实验操作技能和实验设计能力,此综合实验设计主要以科研全流程模拟开展,同时优化设计教学过程。包括实验前准备、组织实施教学和实验汇报总结。

6.1 实验前准备

为了提高实验教学效率,实验前准备由教师和学生通过线下线上配合开展,包括理论知识讲解、实验任务布置、学生预习、提交预习报告、师生讨论确认方案等环节。教师线下2个学时向学生讲解此综合实验的基础理论知识,包括金属纳米线的电沉积、磁测量和分析;线上布置实验任务和上传实验仪器操作视频,并安排学生通过查阅文献资料提前准备并完成以下工作:(1)了解磁纳米阵列的研究现状,回顾磁性材料相关的基本概念、测量和分析原理与方法;(2)了解电沉积金属纳米线的行为和机理,巩固相关的电沉积理论知识;(3)了解X射线衍射仪、透射电子显微镜、综合物理性能系统等仪器设备结构、原理、使用方法和实验结果分析方法。学生在教师学习布置任务后组建实验团队,团队内分工合作完成实验前预习,并设计拟定实验方案和可行性报告,提交教师审核,师生互相讨论后确定可行的实验方案。

6.2 组织实施教学

以学生主动设计实验方案为主,教师引导式实验教学为辅来开展实验。实验内容围绕“实验设计—材料制备—性能测试—分析表征”为主线模拟科研流程。其中,6个学时让学生分组按照自主设计的实验方案完成在AAO模板中的沉积金属纳米线,共性步骤以实验指导书为准;针对团队实验过程中的问题和疑问,教师引导和帮助学生,让其独自分析问题的根本原因和找到解决问题的方法;4个学时完成金属纳米线阵列的结构表征、磁性能测试和数据处理,在教师着重强调各个测试表征的注意事项后让学生分组独自完成。在整个实验过程中,教师需引导学生注重规范实验操作习惯的培养,包括实验记录的完整性、真实性和条理性,以及实验现象的观察和思考,帮助学生养成良好的科研素养。

6.3 实验汇报总结

4个学时分组以PPT的形式汇报实验结果并分析讨论。学生主要以科研学术报告的形式进行实验汇报总结,包括涉及实验过程中的问题、提出的解决方案和思路以及得到实验数据的分析讨论等方面;教师对实验团队的汇报逐个进行点评,引导学生深入思考以下问题,以便充分探讨和研究:(1)本实验的注意事项;(2)本实验的推广意义;(3)本实验制备的磁纳米线阵列的应用领域与潜力。让学生深入了解与所学实验内容相关的科技前沿知识,以拓宽学生的思路。完成PPT汇报后,学生通过科研小论文的模式撰写实验报告,包含标题、摘要、关键词、前言、实验部分、结果与讨论以及结论等主要部分,以科研论文形式让学生全面回顾此实验的全部知识点的同时培养学生的科技写作能力,充分发挥此综合实验的教学功能。

7 结语

针对当前材料科学与工程领域中磁性纳米材料的发展需求,结合大学本科教育培养目标和实验教学改革的要求,提升材料科学与工程专业和材料化学专业本科生结构功能一体化材料设计能力,设计了“电沉积制备磁纳米线阵列及磁反转机制”综合性研究实验。实验过程涵盖了电沉积制备、微结构表征、磁性能测试以及利用FORCs技术分析磁反转机制等知识。在课程设计和实验教学设计中,追求实践与教学实际相结合,广泛引进新的实践技术和新的教学形式,培养学生的实践动手能力和科学创新精神,提升学生的现场实验操作技能和实验设计能力,尤其是针对电沉积磁性纳米线阵列材料等前沿领域,帮助学生深入了解材料电沉积制备及其磁学性质,提升其分析实验数据和解决问题的能力,为他们未来在科研与技术工作领域取得成功打下可靠的基础。

参考文献

- [1] 韩秀峰,王丽,郭春生. 高等学校实践育人存在的问题及对策探究[J]. 高教学刊, 2023, 9(13): 163-166.
- [2] 张强,孙艳艳,马肃,等. 地方高校应用化学综合实验课程教学改革实践[J]. 河南化工, 2023, 40(2): 60-62.
- [3] 卜路霞,廉文静,尹立辉,等. 应用型人才培养模式下电化学分析技术的教学研究[J]. 电镀与精饰, 2022, 44

- (9): 97-100.
- [4] 李菲晖, 巩运兰, 高镜涵, 等. 基于创新人才培养机制的电化学实验课程改革初探[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(4): 52-54.
- [5] 陈冠锋, 彭金奇. 思政元素融入高校材料科学课程的路径研究[J]. 材料保护, 2021, 54(3): 52-54.
- [6] Kwak M, Han L, Chen J J, et al. Interfacing inorganic nanowire arrays and living cells for cellular function analysis[J]. *Small*, 2015, 11(42): 5600-5610.
- [7] Piraux L. Magnetic nanowires[J]. *Applied Sciences-basel*, 2020, 10(5): 1832.
- [8] 孟香茗, 宋振兴, 卜路霞, 等. 电沉积法制备纳米线阵列的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(6): 35-40.
- [9] 姜永军, 许刚茜, 刘学杰, 等. AAO模板快速制备方法探究[J]. 材料保护, 2019, 52(5): 97-101.
- [10] 袁新国, 彭乔. 多孔阳极氧化铝模板法交流电沉积单晶镍纳米线阵列[J]. 材料保护, 2011, 44(8): 1-3.
- [11] Jani A M M, Habiballah A S, Halim M Z B A. Nanoporous anodic aluminum oxide (NAAO) for catalytic, biosensing and template synthesis applications (A review) [J]. *Current Nanoscience*, 2019, 15(1): 49-63.
- [12] 孙小彤, 陈南, 梁含雪, 等. 阳极氧化铝模板限域制备一维杂化纳米材料及其多样化应用的研究进展[J]. 应用化学, 2020, 37(2): 123-133.
- [13] Kashi M A, Montazer A H. Template-based electrodeposited nonmagnetic and magnetic metal nanowire arrays as building blocks of future nanoscale applications[J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2022, 55(23): 233002.
- [14] Vivas L G, Vazquez M, Escrig J, et al. Magnetic anisotropy in CoNi nanowire arrays: Analytical calculations and experiments[J]. *Physical Review B*, 2012, 85(3): 035439.
- [15] Lederman M, Schultz S, Ozaki M. Measurement of the dynamics of the magnetization reversal in individual single domain ferromagnetic particles[J]. *Physical Review Letters*, 1994, 73(14): 1986-1989.
- [16] Alikhani M, Ramazani A, Almasi Kashi M, et al. Irreversible evolution of angular-dependent coercivity in $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ nanowire arrays: Detection of a single vortex state[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, 414: 158-167.
- [17] Proenca M P, Sousa C T, Ventura J, et al. Identifying weakly-interacting single domain states in Ni nanowire arrays by FORC[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 699: 421-429.
- [18] Xu J C, Wang J, Hong B, et al. Growth and magnetic interaction of single crystalline Ni gradient-diameter magnetic nanowire arrays[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(17): 11538-11545.
- [19] Xu J C, Zhang J, Wang J, et al. Effects of gradient diameter on magnetic properties of FeNi alloys nanowires arrays[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, 499: 166207.
- [20] Xu J C, Hong B, Peng X L, et al. Preparation and magnetic properties of gradient diameter FeCoNi alloys-nanowires arrays[J]. *Chemical Physics Letters*, 2021, 767: 138368.
- [21] 徐靖才. 具有梯度直径的Ni基磁纳米有序阵列的制备及磁性能研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2021.
- [22] Schlesinger M, Paunovic M. *Modern Electroplating*[M]. Wiley, New York, 2000.
- [23] 阴津华, Hee C H, 潘礼庆. 反铁磁耦合记录介质的一级翻转曲线[J]. *物理学报*, 2008, 57(11): 7287-7291.
- [24] 秦华峰, 刘青松, 潘永信. 一阶反转曲线(FORC)图的原理及应用实例[J]. *地球物理学报*, 2008, 51(3): 743-751.
- [25] Wernsdorfer W, Doudin B, Maily D, et al. Nucleation of magnetization reversal in individual nanosized nickel wires[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(9): 1873-1876.
- [26] Proenca M P, Ventura J, Sousa C T, et al. Angular first-order reversal curves: an advanced method to extract magnetization reversal mechanisms and quantify magnetostatic interactions[J]. *Journal of Physics-condensed Matter*, 2014, 26(11): 116004.