

01,12

## Структура и магнитные свойства нанопроволок из металлов группы железа, полученных методом матричного синтеза

© Д.Л. Загорский<sup>1</sup>, К.В. Фролов<sup>1</sup>, С.А. Бедин<sup>1,2</sup>, И.В. Перунов<sup>1</sup>, М.А. Чуев<sup>3</sup>,  
А.А. Ломов<sup>3</sup>, И.М. Долуденко<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Институт кристаллографии ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский педагогический государственный университет,  
Москва, Россия

<sup>3</sup> Физико-технологический институт РАН,  
Москва, Россия

<sup>4</sup> Национальный исследовательский университет „Высшая школа экономики“,  
Москва, Россия

E-mail: dzagorskiy@gmail.com

Получены образцы из массивов нанопроволок из железа, железокобальтового и железоникелевого сплава. Использовался метод матричного синтеза на основе полимерных трековых мембран с диаметрами пор от 30 до 300 nm. Изучено влияние величины напряжения и диаметра пор на ход гальванического процесса и структуру получаемых нанопроволок. Для полученных массивов нанопроволок проведены микроскопические и рентгеноструктурные исследования. Магнитные свойства были изучены методами магнитометрии и мессбауэровской спектроскопии. Получены и обсуждаются угловые зависимости формы петли гистерезиса. Показано, что уменьшение ростового напряжения и/или увеличение диаметра пор приводит к тому, что параметры мессбауэровских спектров приближаются к свойствам объемных материалов. Увеличение ростового напряжения приводит к увеличению коэрцитивной силы нанопроволок. Для исследованных типов наноматериалов показана возможность контролировать магнитные свойства в процессе синтеза.

Работа выполнена в рамках государственного задания при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26, соглашение № 007-ГЗ/Ч1824/66). Мессбауэровские измерения выполнены при частичной поддержке Российского научного фонда (грант № 14-12-00848).

DOI: 10.21883/FTT.2018.11.46642.08NN

### 1. Введение

Среди методов получения наноматериалов особое место занимает т.н. матричный (темплатный) синтез. Идея метода состоит в том, что поры в заранее приготовленной матрице (темплате) заполняются требуемым веществом. При этом формируются слепки, (реплики) пор, геометрия которых определяется геометрией пор матрицы. Как правило, таким способом получают ансамбли (массивы) из большого количества вытянутых нитей (1D структур) — нанопроволок (НП), наностолбиков. Отметим, что в методе матричного синтеза последовательно применяются два различных метода формирования наноструктур- „сверху-вниз“ и „снизу-вверх“ [1]. Возможно использование разных типов матриц, таких как пористый оксид алюминия, трековые мембраны, пористые цеолиты. В поры можно „загружать“ различные вещества — полимеры, водорастворимые кристаллы, полупроводники и металлы. Способы загрузки также могут различаться- чаще всего используются либо химический, либо электрохимический методы. В настоящей работе в качестве матрицы были использованы полимерные трековые мембраны, которые позволяют получать массивы идентичных НП и при этом варьировать в широких пределах плотность их расположения на поверхности,

диаметр и (при необходимости) геометрию. В поры таких матриц осаждались нанопроволоки из различных металлов и при этом использовался электрохимический (гальванический) метод.

Впервые идея получения слепка поры была реализована в работе [2], где автор провел электроосаждение олова в поры в слюде. В статье [3] описано, как кобальт и никель были успешно осаждены в матрицу из пористого оксида алюминия; там же было предложено использовать такие структуры в устройствах магнитной записи. В последующих работах электроосаждение металлов проводилось уже в трековые поры полимерных матриц [4,5,6]. Детально основы метода матричного синтеза изложен в наиболее часто цитируемом обзоре Мартина [7]. В последующие годы многие исследователи отработывали методы получения реплик поровых каналов и синтеза нанопроволок (НП) из различных металлов.

К настоящему времени написано несколько обзоров, посвященных электролитическому получению металлических наноструктур [8–10]. Основными ростовыми матрицами в настоящее время являются трековые мембраны (ТМ) [7] и пористый оксид алюминия [11]. Матрицы из пористого оксида алюминия являются основными „конкурентами“ ТМ и имеют ряд несомненных

достоинств. Однако существенные достоинства ТМ — дешевизна, гибкость, малый разброс параметров, возможность независимого изменения геометрических параметров в широких пределах и ряд других обеспечивает их преимущественное использование для многих задач. Отметим также, что „промышленные ТМ“ не всегда пригодны для задач матричного синтеза: их основные параметры — это высокая плотность пор и их различный наклон делают их оптимальными для задач фильтрации. Для матричного же синтеза, как правило, требуется меньшая плотность пор и их параллельное расположение. Эти параметры могут быть получены при формировании матрицы — на этапе облучения полимерной пленки. Поэтому часто для матричного синтеза используются специально приготовленные матрицы.

Круг возможных применений массивов НП весьма широк и связан с их особыми свойствами. К числу таких свойств следует отнести развитую площадь поверхности. Возможным применением в этом случае является создание поверхностей для катализа и для теплоотвода [12]. Другое свойство — это малый радиус кривизны множества идентичных острий дает возможность формирования эмиттеров электронов (холодных катодов) [13] или поверхностей для эмиссии ионов [14]. Перспективно и получение наноструктур с особыми магнитными свойствами — магнитных сенсоров, устройств, на основе эффекта гигантского магнетосопротивления, поверхностей для магнитной записи с высокой плотностью. В этом случае НП синтезируются из магнитных металлов, как правило, из металлов группы железа: из чистого железа, кобальта, никеля или из их соединений.

Одной из первых работ по получению НП из железа была [15]. Исследованию особенностей электроосаждения железа, структуре полученных НП и их магнитным свойствам посвящена, в частности, работа [16]. Осаждение кобальта и никеля впервые описано в [3]. Особенности электроосаждения этих металлов в поры трековых мембран описаны в ряде работ, в частности в [17,18]. Следующим шагом явилось получение НП из двух (или нескольких) металлов — многокомпонентных НП. Отметим, что гальванический метод дает возможность используя электролит на основе двух или нескольких солей и регулируя при этом потенциал осаждения изменять условия синтеза и получать НП различного типа. Например, (в простейшем случае двухкомпонентных электролитов) при постоянном потенциале, превышающем потенциал осаждения обоих металлов, происходит их совместное осаждение и образуется так называемый „сплав“. В то же время, периодически изменяя ротовое напряжение, можно добиться поочередного, послойного осаждения слоя чистого металла и слоя смешанного состава (соотношение компонентов в котором, в свою очередь, регулируется). В последнем случае возможно получение так называемых „слоевых“ НП-структур, весьма интересных и перспективных в плане практического применения. Однако рассмотрение таких „слоевых“ структур лежит за рамками данной работы.

Получение массивов НП из железокобальтового сплава (55% Fe) описано в [19]: в порах матрицы из оксида алюминия выращены НП с диаметром от 20 nm до 200 nm и изучены их структура и магнитные свойства. Измеренная намагниченность насыщения (22–24 kGs) примерно равна соответствующему параметру для объемного материала того же состава. Особенности роста в порах трековых мембран, структура и некоторые магнитные свойства Fe–Co НП представлены в [20]. Синтез нанопроволок из железоникелевого сплава описан в ряде работ. В [21] описан как процесс приготовления матриц из пористого оксида алюминия, так и синтез НП, проведенный в импульсном режиме. В [22] железоникелевые НП также выращивались в импульсном режиме осаждения, который сравнивался с ростом в переменном токе. Оценивалось влияние состава на магнитные свойства и структуру НП. Показано, что максимальная коэрцитивная сила достигалась при содержании никеля в 3%. При содержании никеля более 30% появлялась фаза с ГЦК-решеткой. В работе [23] Fe–Ni НП были выращены при использовании переменного тока; показано, что они обладают высокой магнитной анизотропией: в случае магнитного поля, направленного вдоль оси НП коэрцитивная сила и остаточная намагниченность максимальны. Отметим, что в большинстве описанных случаев рост производился в матрицах из пористого оксида алюминия.

Для изучения магнитных свойств железосодержащих НП в сочетании с классической магнитометрией представляется перспективным использование такого чувствительного метода, как мессбауэровская спектроскопия. В настоящее время выполнено лишь несколько подобных работ [16,20,24–26] в основном для образцов НП, полученных в матрице из оксида алюминия при существенно различных условиях.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что несмотря на перспективность применения массивов НП из металлов группы железа и значительное число публикаций по их исследованию, остается большое количество неясных вопросов. Так, в иностранных работах практически весь синтез проводится с использованием пористого оксида алюминия, при этом уникальные возможности использования трековых мембран практически не изучены. Мало исследованы и вопросы влияния условий синтеза на структуру и свойства получаемых массивов НП. Задачей настоящей работы является исследование получения (путем синтеза на основе полимерных мембран) и структуры массивов НП из железа, железокобальтового и железоникелевого сплавов.

## 2. Материалы и методы

### 2.1. Матрицы

В работе матричный синтез проводился на „промышленных“ трековых мембранах (ТМ, производство ФЛЯР ОИЯИ, Дубна): материал мембран — пленка ПЭТФ,

толщина которой около  $10\ \mu\text{m}$ , а диаметр пор (заявленный производителем) от 30 до 200 nm, плотность пор — порядка  $10^8$  пор на  $\text{cm}^2$ . Также были использованы матрицы из пленки, с низкой плотностью облучения для получения матриц с плотностью пор ( $10^6$ – $10^7$  на  $\text{cm}^2$ ).

Для создания проводящего слоя на поверхность ТМ с одной стороны наносился тонкий слой меди (метод термического распыления в вакууме — установка ВУП-4). При необходимости этот слой дополнительно „усиливался“ путем последующего гальванического осаждения слоя меди толщиной несколько микрон.

## 2.2. Электроосаждение

Для электроосаждения были использованы электролиты, как правило, на основе сульфатов соответствующего металла. Большинство составов, как описанных ниже, так и не приведенных здесь (опробованных, но оказавшихся менее эффективными) взяты из литературы (например из [27]). Использованные составы и режимы представлены ниже.

Для получения массивов железных нанопроволок нами был взят электролит следующего состава:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — 200 g/l,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — 50 g/l. Гальванический процесс проводили при комнатной температуре при pH 2.5, использовался режим электроосаждения при фиксированном потенциале в пределах от  $-600$  до  $-1050\ \text{mV}$

Первые результаты по работе с этим электролитом описаны в [16].

Из особенностей осаждения железа можно отметить следующее: для гальванического осаждения железа представляется достаточно сложным металлом из-за нестабильности электролита вследствие окисления ионов  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  кислородом воздуха. Эта реакция нежелательна, так как склонность ионов  $\text{Fe}^{3+}$  к сильному гидролизу приводит к включению в металлический осадок примеси кислорода в виде гидроксидов железа. Гидролиз особенно активен в прикатодной области, где происходит подщелачивание из-за выделения водорода. Негативный эффект от подщелачивания можно уменьшить повышением кислотности раствора, применением буферных добавок (например, соли алюминия). Некоторые восстановители (антиоксиданты) помогают предотвратить окисление  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ .

Получение массивов железокобальтовых нанопроволок проводили из хлоридно-сульфатного электролита с соотношением компонентов  $\text{Fe}^{2+} : \text{Co}^{2+} = 0.54 : 0.18\ \text{mol/l}$ , при комнатной температуре. Состав электролита был следующим:  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — 150 g/l,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — 42.7 g/l,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — 40 g/l. Осаждение проводили при pH 1.2–1.9 в потенциостатическом режиме при потенциалах от  $-700$  до  $-900\ \text{mV}$ . Предыдущие результаты по работе с этим электролитом описаны в [20].

Электроосаждение сплава железоникель проводили из электролита следующего состава:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — 16 g/l,

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — 40 g/l,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — 1 g/l,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  — 25 g/l; pH 2.4. Осаждение проводилось при комнатной температуре в потенциостатическом режиме при потенциалах на ячейке от 1000 до 1500 mV. Содержание солей железа ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) варьировалось от 1 до 16 g/l, благодаря этому были получены НП с различным соотношением компонентов.

Представленные электролиты были выбраны среди стандартных составов, описанных в литературе и применяющихся как при осаждении металлов на плоскую поверхность, так и в поры трековых мембран. Задачей работы было также подбор добавок в электролиты и режимов электроосаждения.

Использовалась специально изготовленная ячейке с двухэлектродной схемой подключения. Процесс проводился в потенциостатическом режиме, при этом измерялись так называемые потенциостатические кривые — графики зависимостей тока от времени.

## 2.3. Микроскопия

Предварительное исследование поверхности проводилось на оптическом микроскопе для отбора образцов и выбора областей для последующего анализа. Для электронномикроскопических исследований применялся как метод СЭМ, так и метод ПЭМ. Основные исследования топографии образцов проводилась на сканирующем электронном микроскопе QUANTA 200 3D с приставкой для микроанализа (EDAX-Genesis) (ускоряющее напряжение до 20 kV, увеличение 2000–6000), а также на просвечивающем электронном микроскопе FEI Tecnai Osiris (ускоряющее напряжение до 200 kV с приставками электронной дифракции и энергодисперсионного анализа (ЭДА)). Элементный анализ и карты распределения химических элементов в этом случае получены с помощью специальной системы SuperX EDS, включающей в себя четыре кремниевых детектора, конструкция которой позволяет снимать большие по площади карты распределения химических элементов за несколько минут. Для обработки и анализа изображений и электронограмм, полученных в электронном микроскопе, использовали программы Digital Micrograph, Esprit, TIA, JEMS.

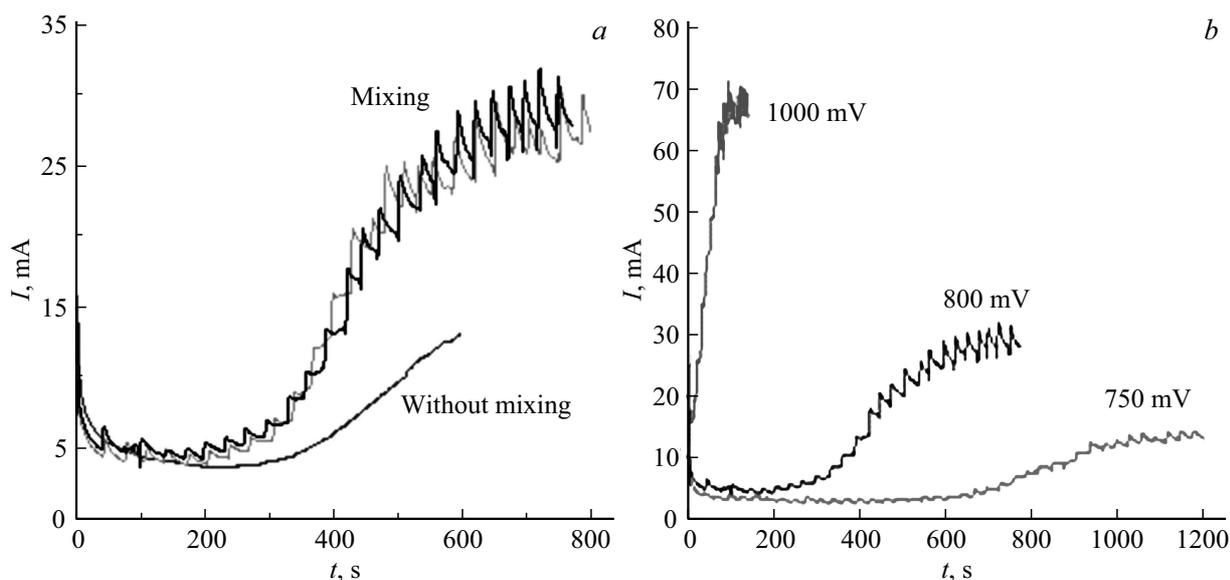
## 2.4. Рентгеноструктурный анализ

Съемка образцов проводилась несколькими способами:

— на дифрактометре X'PERT PRO (PANalytical, Нидерланды). Съемка проведена в геометрии по Бреггу–Брентано, использовалось излучение  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.5418\ \text{Å}$ , фильтр Ni).

— на источнике СИ (Курчатовский центр синхротронного излучения), на станции PCA. Использовалось излучение с  $\lambda = 0.832\ \text{Å}$ .

В обоих случаях использовались стандартные методики съемки и обработки результатов.



**Рис. 1.** Потенциограммы для роста массивов НП из Fe: *a* — рост при потенциале 800 мВ, влияние перемешивания (снизу — без перемешивания, сверху — перемешивание с различной скоростью), *b* — влияние потенциала роста (750, 800 и 1000 мВ).

Для некоторых образцов спектр был „сдвинут“ из-за неровности поверхности исследуемого образца (тонкая пленка с нанопроволоками). Неровность эта была связана с деформацией самой пленки во время получения и полностью ликвидировать ее во время закрепления пленки на держатель не удавалось. В этом случае использовался прием калибровки по линиям меди (от подложки), которые во всех образцах были очень интенсивными.

## 2.5. Магнитные измерения образцов

Зависимости намагниченности нанопроволок от поля были измерены при комнатной температуре на вибрационном магнитометре LakeShore 7407. Образец с площадью поверхности около  $1.5 \text{ cm}^2$  выравнивался и закреплялся на плоский держатель. Частота вибраций образца составляла 82 Hz. Измерения выполнялись при ориентации плоскости образцов перпендикулярно (оси нанопроволок параллельно,  $\varphi = 0^\circ$ ) и параллельно (оси нанопроволок перпендикулярно,  $\varphi = 90^\circ$ ) вектору внешнего магнитного поля. Напряженность поля циклически менялась в диапазоне от 5 до  $-5 \text{ kOe}$ .

## 2.6. Мессбауэровская спектроскопия образцов

Мессбауэровские спектры поглощения на ядрах Fe-57 получены при комнатной температуре на стандартном спектрометре MS-1104Em в режиме постоянных ускорений с источником гамма-квантов  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ . Изомерные сдвиги приведены относительно стандартного поглотителя  $\alpha\text{-Fe}$  (фольга из природного железа толщиной  $18 \mu\text{m}$ , отожженная в атмосфере водорода). Предварительно коллимированный поток гамма-

излучения был направлен перпендикулярно плоскости полимерной матрицы, и направление волнового вектора гамма-квантов  $k_\gamma$  совпадало по направлению с осью треков и нанопроволок. Компьютерная обработка экспериментальных спектров была выполнена с помощью программного обеспечения Univem MS, входящей в комплект поставки спектрометра MS-1104Em, SpectrRelax [28] и DISCOVER [29,30]

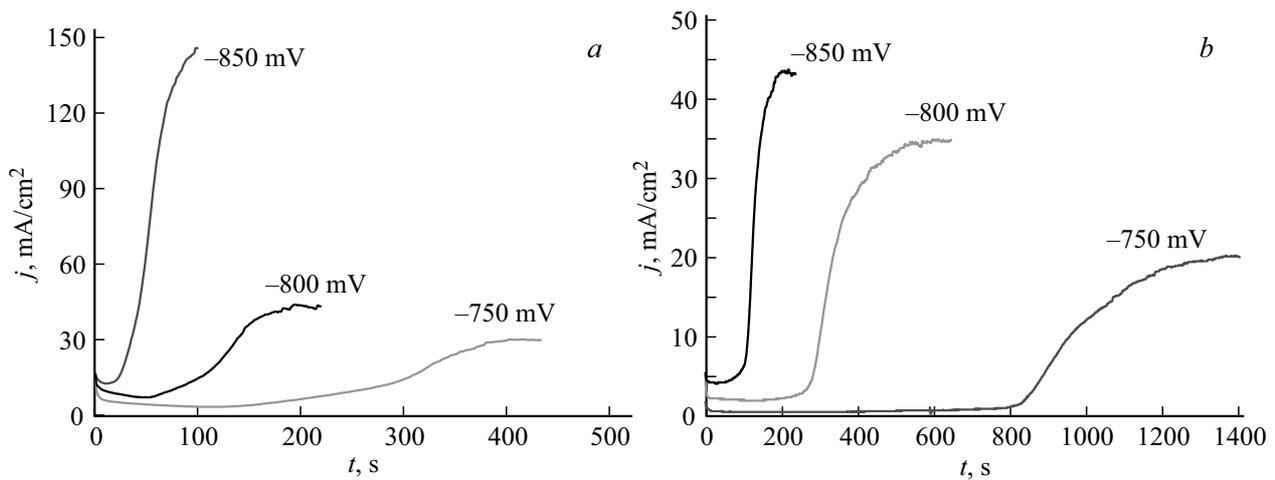
## 3. Результаты

### 3.1. Электроосаждение

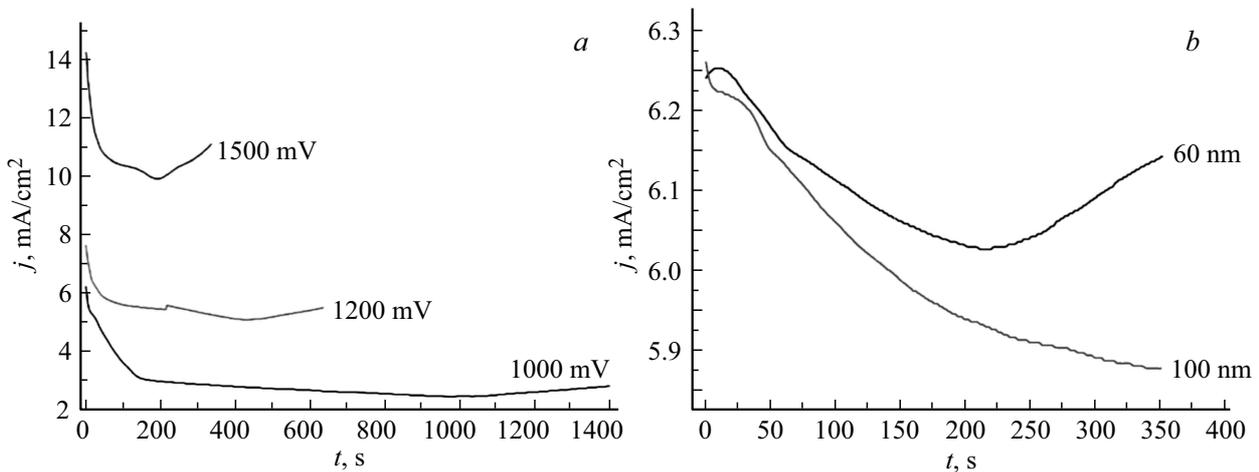
НП из железа. Потенциостатические кривые, полученные при получении массива НП из железа представлены на рис. 1 (на примере осаждения в матрицы с порами диаметром 200 nm). Показано влияние перемешивания и изменения потенциала.

Представленные кривые демонстрируют нелинейную зависимость тока от времени, который соответствует нелинейной скорости заполнения пор. Показано также значительное ускорение процесса роста при перемешивании. Очевидно, это связано с увеличением диффузии, и с удалением пузырьков газа, блокирующих выходы поровых каналов (отметим, что активное выделение водорода — особенность гальванического осаждения железа). Также наблюдается сильная зависимость скорости от напряжения.

Полученные результаты были использованы на следующем этапе при проведении роста из электролитов двойных составов. Графики зависимостей тока от времени для осаждения Fe-Co и Fe-Ni представлены на рис. 2. и рис. 3 соответственно.



**Рис. 2.** Потенциограммы осаждения массива НП из сплава Fe–Co при различных ростовых напряжениях: *a* — НП с диаметром 100 nm, *b* — НП с диаметром 200 nm.



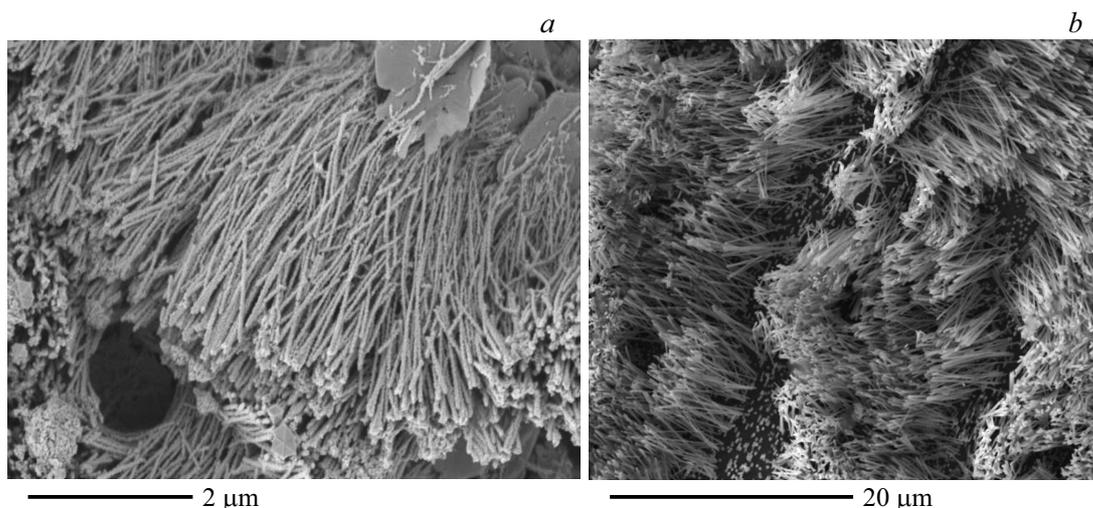
**Рис. 3.** Потенциограммы осаждения массива НП из сплава Fe–Ni: *a* — НП с диаметром 100 nm, *b* — НП с диаметром 60 и 80 nm (подписано на графиках).

Эти данные позволяют оценить скорости роста НП при данных условиях: они достаточно высоки. Например, для НП из Fe–Co (диаметр 100 nm) при напряжениях 750, 800 и 850 mV они составляют 2, 6 и 20  $\mu\text{m}/\text{min}$  соответственно. Скорость роста НП в порах большего диаметра заметно меньше — рис. 2, *b*.

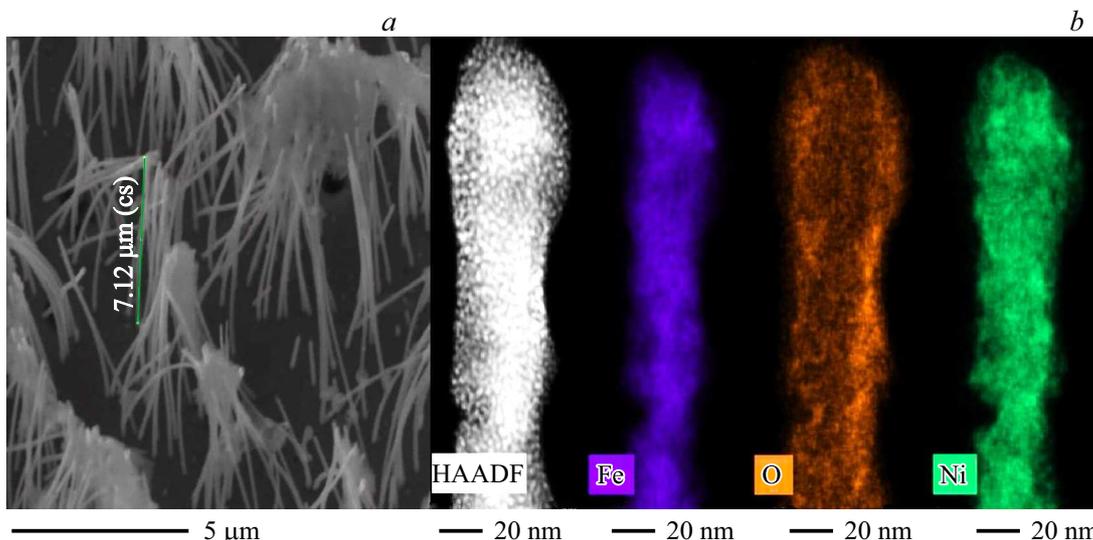
Общий вид полученных хроноамперограмм осаждения „бинарных“ НП и сравнение их с ранее полученными кривыми для чистых металлов группы железа позволяет сделать вывод, что электроосаждение сплавов Fe–Co и Fe–Ni в поры ТМ подчиняется тем же закономерностям, что и рост НП из чистых металлов (например, [17,18]). В частности, при заполнении пор большего диаметра скорость роста проволок остается примерно постоянной, тогда как в процессе заполнения меньших диаметров проходит через минимум. Минимум этот, возможно, связан с диффузионными ограничениями, проявляющимися наиболее сильно в порах малых

диаметров и при высоких скоростях роста (то есть при высоких напряжениях). Отметим, что о значении диффузионных ограничений при электроосаждении в поры упоминалось в ряде статей, например, в [31].

Также в проведенных экспериментах продемонстрирован эффект применения некоторых добавок. Показано положительное влияние аскорбиновой кислоты ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ; 1–2 g/l.) и лаурилсульфата натрия ( $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ ; 1 g/l.). Известно, что аскорбиновая кислота подавляет процесс окисления ионов двухвалентного железа кислородом и препятствует накоплению в электролите ионов трехвалентного железа и продуктов их гидролиза, которые ухудшают качество осадка и снижают выход сплава по току. В нашем случае добавка этой кислоты стабилизирует состав электролита и повышает его устойчивость в процессе электроосаждения. Лаурилсульфат добавлялся в качестве смачивающей добавки, позволяющей избавиться от питтинга



**Рис. 4.** Микрофотографии: *a* — массив НП из Fe (диаметр 100 nm, ростовое напряжение 1000 mV), *b* — массив НП из Fe–Co (диаметр 200 nm, ростовое напряжение — 750 mV, состав по данным микроанализа: железо — 82%, кобальт — 18%).



**Рис. 5.** Микроскопия массивов НП из Fe–Ni: *a* — СЭМ-изображение, *b* — ПЭМ-изображение и соответствующие карты распределения железа, никеля и кислорода.

(водорода, выделяющегося на аноде). Добавление кислоты использовалось для увеличения электропроводности электролита.

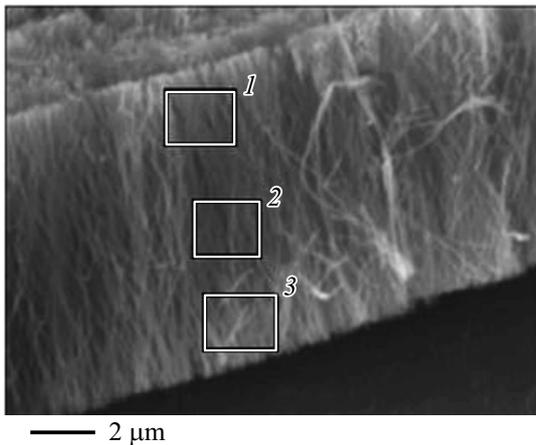
Полученный в результате материал — металлические проволоки-нити, пронизывающие толщу полимерной матрицы, является своеобразным „металлполимерным композитом“. В большинстве экспериментов изучался именно такой „композит“. Однако в некоторых случаях, например, для проведения микроскопических исследований, описанных ниже, требовалось отделить металл от полимерной матрицы. Для этого последняя растворялась в концентрированном растворе щелочи. (Отметим, что в ряде случаев процесс проводился в более „мягком“ варианте, за счет использования предварительного облучения „композита“ ультрафиолетом ( $\lambda = 310$  nm, вре-

мя обработки 24 h); обработка приводила к частичной деструкции полимера, приводящей к облегчению его растворения. После отделения от матрицы оставался массив НП, находящихся на общей медной основе.

### 3.2. Микроскопия

Полученные СЭМ-изображения массивов НП из железа и НП из железокобальтового сплава представлены на рис. 4.

При электронномикроскопических исследованиях массивов НП из железо-никелевого сплава использовалась как сканирующая, так и просвечивающая микроскопия. Полученные изображения представлены на рис. 5.



**Рис. 6.** СЭМ-изображение массива Fe–Ni НП (диаметр НП — 60 nm, ростовое напряжение — 1500 mV). Выделены области, в которых проводился элементный анализ. (Медная подложка — основание, от которой начинался рост, находится снизу).

Полученные результаты микроанализа индивидуальной НП позволяют предположить равномерное распределение двух металлов по объему проволоки. (Кислород, как видно, сконцентрирован на поверхности, что представляется вполне очевидным следствием окисления поверхности НП). Микроанализ был сделан и при проведении СЭМ-исследований и в этом случае он был проведен в различных участках массива. Полученные результаты (для массива НП синтезированного из электролита с повышенным (50%) содержанием железа) представлены ниже на рис. 6. Соответствующие данные элементного анализа для трех выделенных областей приведены в табл. 1.

Отметим, что табл. 1 „нормирована“ — приведено соотношение только по двум элементам. Полный элементный анализ показал также наличие меди в области НП, непосредственно прилегающих к медной

**Таблица 1.** Элементный анализ выделенных областей образца Fe–Ni НП

Элемент	Fe, at%	Ni, at%
Область 1	57.37	42.63
Область 2	53.31	46.69
Область 3	51.73	48.27

**Таблица 2.** Элементный анализ образцов Fe–Ni НП, синтезированных при различных напряжениях

Элемент	1000 mV	1200 mV	1500 mV
Fe	17.66%	7.57%	6.49%
Ni	82.34%	92.43%	93.51%

подложке-основанию. Присутствует и кобальт, что связано, очевидно, с его наличием (в очень небольших количествах!) в составе анода.

Был проведен и элементный анализ НП, выращенных из электролита с малым содержанием железа, при различных ростовых напряжениях. Результаты представлены в табл. 2.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что соотношение элементов в двухкомпонентных НП всегда отличается от их соотношения в ростовом растворе и значительно изменяется в зависимости от условий роста. При этом содержание железа во всех случаях выше, чем его содержание в электролите (несмотря на то, что потенциал осаждения Fe выше). Возможно, что это связано с так называемым эффектом „аномального электроосаждения“, наблюдавшегося ранее для аналогичного осаждения металлов на плоскую поверхность.

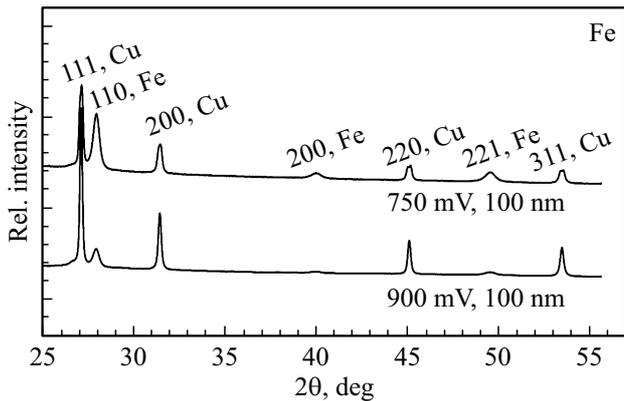
Обнаружено также, что элементный состав сильно меняется вдоль НП. Изменение соотношения основных элементов — железа и никеля — (Fe/Ni) по мере роста несколько увеличивается. Это можно объяснить различной подвижностью ионов и различием условий электроосаждения в различных частях узкой поры.

Также микроскопия дает возможность оценить топографию получаемых массивов. Так, можно отметить правильную геометрическую форму (цилиндрическую) самих НП и достаточно малый разброс их длин в массиве. Эти положительные моменты связаны, очевидно, с применением выравнивающих добавок в электролиты. Измеренные диаметры НП несколько выше, чем заявленные производителем диаметры пор ростовой матрицы. Этот эффект заметен для пор и НП малых диаметров. Причиной этого может быть не совсем точный метод определения параметров пор: применяется так называемый метод Хагена–Пуазейля, который дает интегральное значение, часто несколько заниженное. Другая причина — некоторое расширение, „растягивание“ полимера растущей НП.

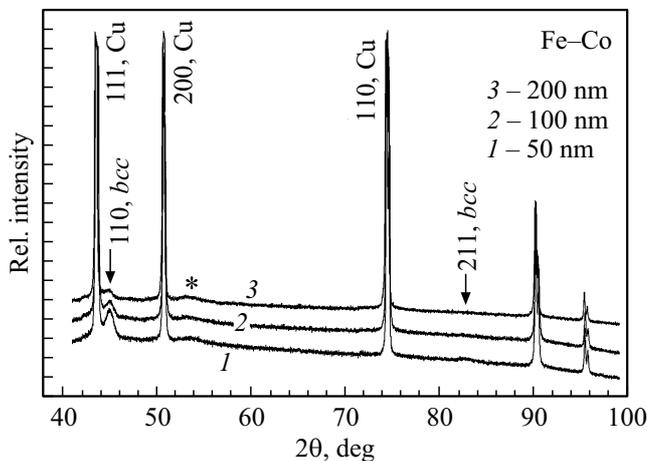
### 3.3. Рентгеноструктурный анализ

НП из железа. Рентгенограммы образцов из чистого железа, выращенные при различных напряжениях, представлены на рис. 7.

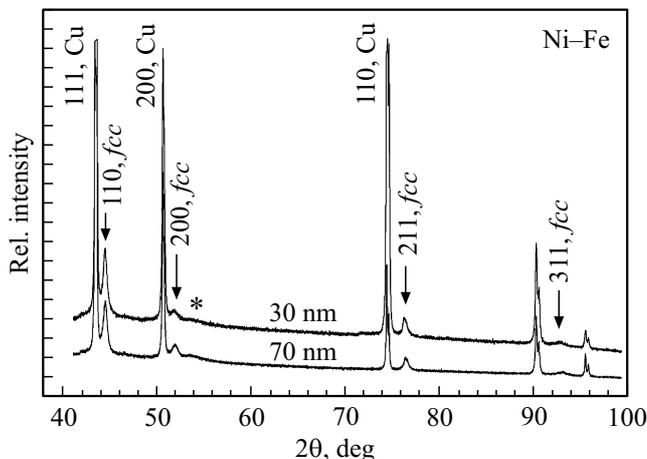
Полученный спектр соответствует спектру альфа-железа. Решетка ОЦК, параметр решетки почти не зависит от скорости роста и составляет (для ростового напряжения 750 mV) 2.8657 Å. Полученное значение несколько меньше, чем соответствующий параметр для объемного железа — 2.8665 Å. Возможно, это связано с некоторым „сжатием“ решетки при росте металла в узком поровом канале. Видно, что с увеличением напряжения роста (и соответственно с увеличением скорости роста) интенсивность линий железа падает. Это может быть связано с уменьшением размеров кристаллитов и/или увеличением искажения решетки.



**Рис. 7.** Рентгенограммы массивов НП из чистого железа, полученные при различных ростовых напряжениях. (Внизу — контрольный спектр железа, осажденного на плоскую поверхность, на спектрах указаны также линии меди).



**Рис. 8.** Рентгенограммы массивов НП из твердых растворов Fe–Co, полученных в матрицах с порами различных диаметров — 50, 100 и 200 nm. (Ростовое напряжение 750 mV). Обозначены также линии меди. Звездочкой отмечены линии полимерной матрицы.



**Рис. 9.** Рентгенограммы массивов НП из твердых растворов Ni–Fe (6.5% Fe) полученных в матрицах с порами с диаметрами 30 и 70 nm (напряжение роста 1500 mV). Обозначены также линии меди. Звездочкой отмечены линии полимерной матрицы.

НП из железо-кобальтового сплава. Были также получены рентгенограммы массивов НП из железокобальтового сплава, синтезированные при различных ростовых напряжениях: 700, 750, 800 и 850 mV. Линий кобальта на спектрах не обнаружено. Это говорит о том, что образуется твердый раствор на основе железа, в который входит кобальт, несколько изменяя параметры решетки. Отметим, что образование твердого раствора для макроскопических образцов является вполне закономерным и полностью соответствует фазовой диаграмме. Линии, относящиеся к сплаву — широкие, ширина пиков составляет  $0.65^\circ \pm 0.1^\circ$ . Это может быть связано с тем, что блоки когерентного рассеяния малы и/или значителен уровень искажений. Во всех случаях линии сплава и рассчитанные по ним параметры решетки близки по значениям к параметрам железа. Так, среднее значение параметра решетки составляет  $2.855 \text{ \AA}$ , что несколько меньше табличного параметра решетки для чистого ОЦК-железа  $2.8664 \text{ \AA}$  [32].

Рентгеновский спектр образцов железокобальтовых НП, полученных при одном ростовом напряжении, но в матрицах с порами различных диаметров, приведен на рис. 8.

Анализ приведенных кривых показал, что НП представляет собой твердый раствор кобальта в железе с ОЦК-решеткой. В данном случае параметры решетки образцов, полученных при разных условиях, несколько отличаются и лежат в пределах  $2.854\text{--}2.866 \text{ \AA}$ . Можно отметить, что интенсивность пика (111, bcc) уменьшается с ростом диаметра пор. Это может быть связано с влиянием граничных эффектов (стенок пор), с влиянием поверхности и магнитного взаимодействия между частицами.

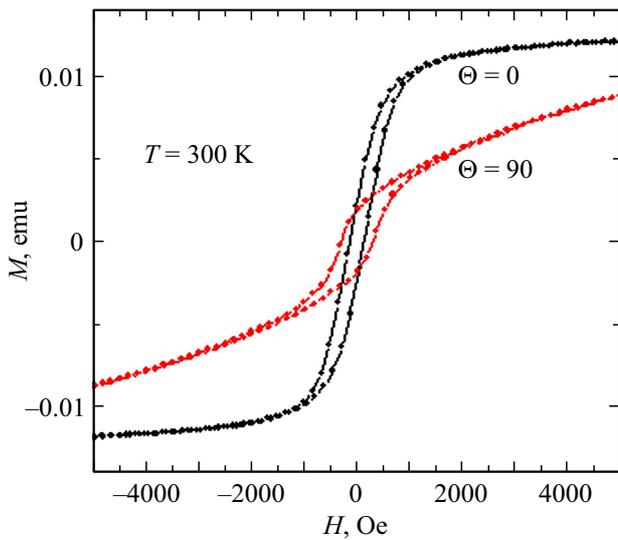
Рентгенограмма от массива железоникелевых НП, полученных в матрицах с двумя различными диаметрами пор, представлена на рис. 9.

Анализ результатов рентгеновских измерений показал, что материал НП представляет собой твердый раствор  $\gamma\text{-Ni-Fe}$  с ГЦК структурой кристаллической решетки, характерной для объемных фаз с высоким содержанием никеля.

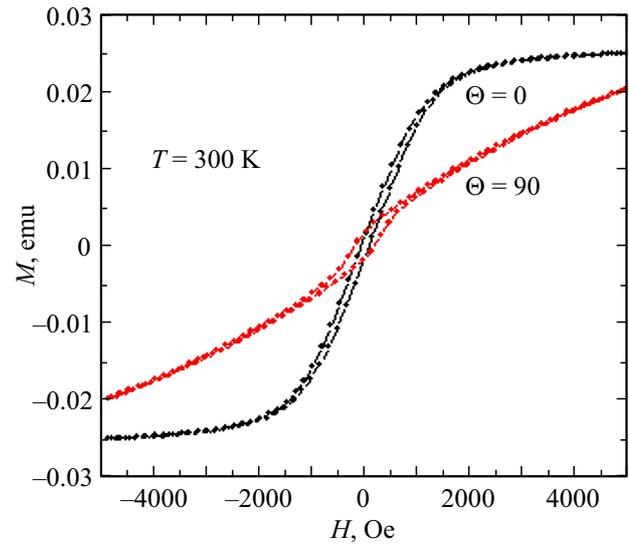
### 3.4. Магнитометрия

Магнитные свойства НП из чистого железа. Были изучены магнитные характеристики нанопроволок из чистого железа. Получены ориентационные зависимости для двух образцов из чистого железа в матрицах с порами 100 и 200 nm. Измерения проводились для случаев параллельной и перпендикулярной ориентации внешнего магнитного поля относительно нормали к поверхности пленок ( $\theta = 0$  и  $\theta = 90$  соответственно). Измеренные кривые намагничивания представлены на рис. 10 и рис. 11 соответственно.

Хорошо видно, что для НП железа, полученных в порах меньшего диаметра петли магнитного гистерезиса шире. Причина этого в сильной пространственной



**Рис. 10.** Петля гистерезиса для массива НП из железа (в порах 100 nm).

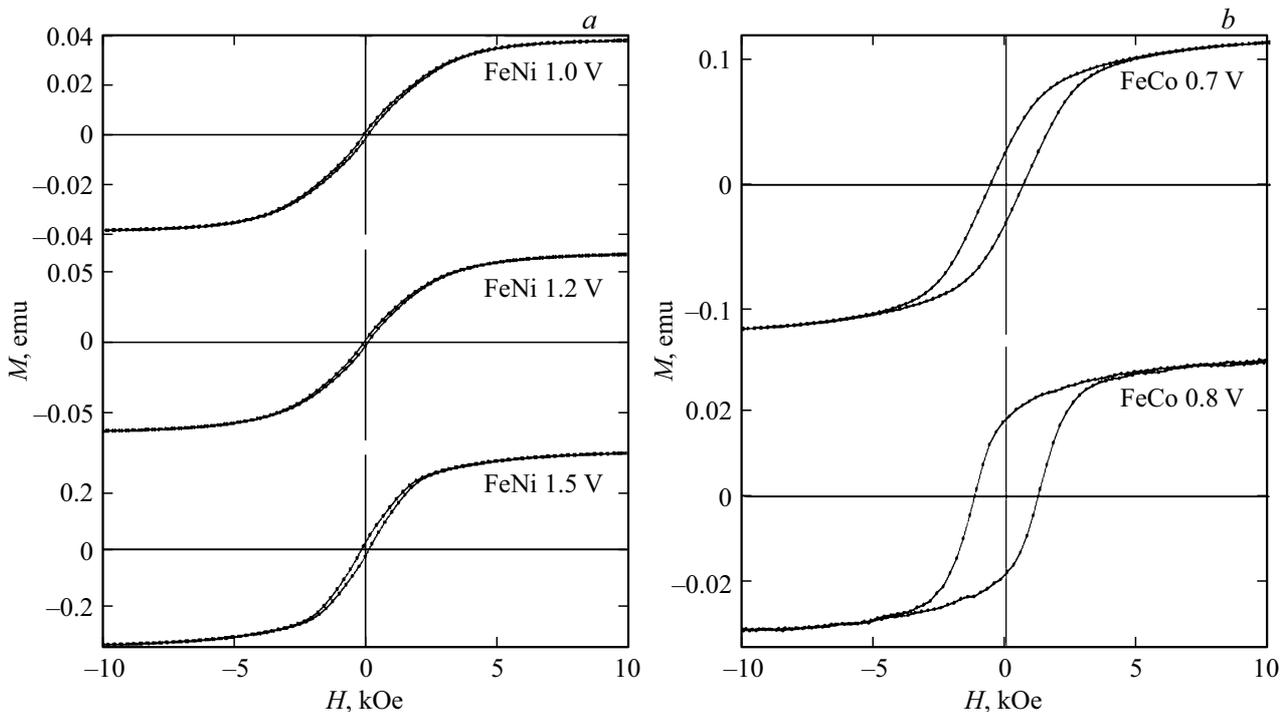


**Рис. 11.** Петля гистерезиса для массива НП из железа (в порах 200 nm).

анизотропии НП и, как следствие, более выделенной ориентации вдоль НП магнитных моментов доменов в проволоках меньшего диаметра.

Подобная картина характерна для кривых намагничивания НП всех исследованных составов. Обращает на себя внимание довольно необычное соотношение форм (ширин) петель гистерезиса для двух ориентаций внешнего магнитного поля. В стандартном случае доменов

с аксиальной магнитной анизотропией ширина петли гистерезиса должна быть максимальной для ориентации поля вдоль „легкой“ оси, то есть вдоль оси НП, а для перпендикулярной ориентации должна наблюдаться почти „парамагнитная“ (без петли) кривая намагничивания. Отметим, что в образце с диаметром НП 200 nm петля уже достаточно узкая и магнитные свойства ближе к свойствам типичного магнитомягкого материала.



**Рис. 12.** Кривые гистерезиса: *a* — для железо-кобальтовых образцов, выращенных при 700 и 800 mV; *b* — для железо-никелевых образцов, выращенных при 1, 1.2 и 1.5 V.

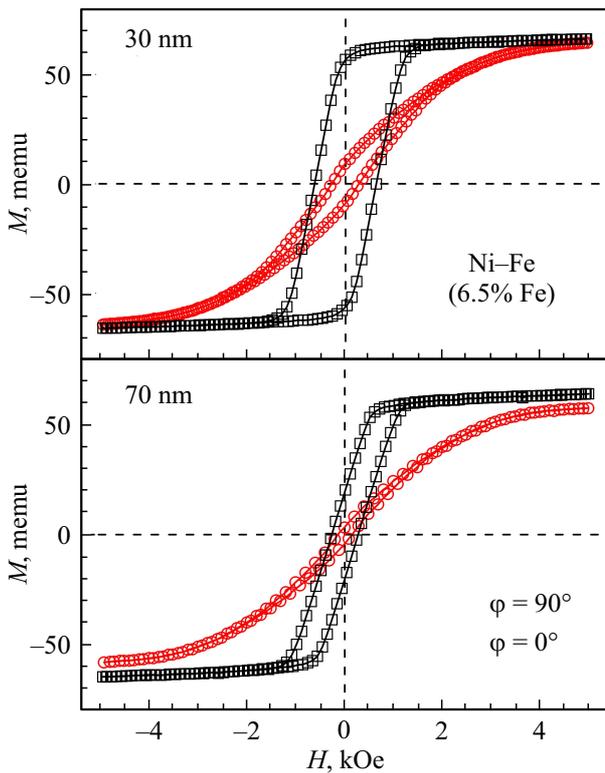


Рис. 13. Петли гистерезиса Ni–Fe образцов с различными диаметрами НП при различной ориентации внешнего поля.

Сравнительные результаты измерения неориентированных железо-кобальтовых и железо-никелевых образцов представлены на рис. 12.

По результатам измерений для образцов FeCo рассчитаны коэрцитивная сила (соответственно 630 и 1100 Oe) и остаточная намагниченность (27 и 18 memu) — эти образцы являются магнитожестькими. Для образцов FeNi также рассчитаны коэрцитивная сила (соответственно 75, 80 и 140 Oe) и остаточная намагниченность (1, 1.3 и 2.2 memu), в соответствии с которыми образцы следует считать магнитомягкими (в отличие от железо-кобальтовых).

Отметим общую закономерность, наблюдаемую для обеих серий образцов: повышение ростового напряжения, приводит к повышению „магнитожестьких“ характеристик — увеличивается коэрцитивная сила и остаточная намагниченность. Можно предположить, что это связано с тем, что увеличение скорости роста приводит к образованию более мелкозернистой структуры (об этом косвенно свидетельствуют и данные рентгеноструктурного анализа).

Петли гистерезиса для железоникелевых образцов (с НП разных диаметров и при различной ориентации) приведены ниже, на рис. 13.

В этом случае наблюдается типичная ориентационная зависимость: при направлении поля вдоль оси НП (угол  $0^\circ$ ) петля гистерезиса значительно шире, чем при перпендикулярном направлении поля. Отметим и то,

что для НП с малыми диаметрами никелевый сплав имеет параметры магнитожестького материала.

Сравнительные результаты измерения неориентированных железо-кобальтовых и железо-никелевых образцов представлены на рис. 12.

### 3.5. Мессбауэровская спектроскопия

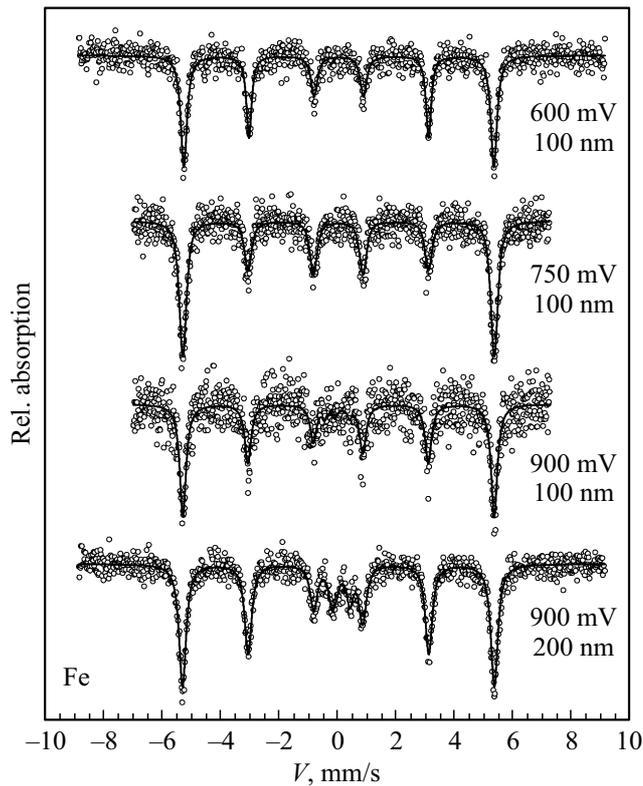
Мессбауэровские спектры всех образцов массивов НП демонстрируют характерное магнитное расщепление и представляют собой слабоуширенные секстеты (рис. 14–16). Большое уширение линий спектров НП из Co–Fe и Ni–Fe предположительно является следствием распределения параметров сверхтонкого взаимодействия из-за формирования нескольких позиций ионов железа в ОЦК решетке кобальтовой или никелевой матрицы [16].

Спектры массивов НП чистого железа, полученных при различных потенциалах осаждения по своим сверхтонким параметрам аналогичны спектрам объемных образцов. Однако мы обнаружили, что при потенциалах выше абсолютного значения 800 mV в спектрах возникают малоинтенсивные парамагнитные дублеты, соответствующих ионам железа в сплавах Fe–Cu, формирующихся в самом начале осаждения на медной подложке [20]. Кроме того, для образца полученного при потенциале  $-750$  mV было обнаружено отклонение отношений интенсивностей  $I_i$  линий  $i$  мессбауэровского секстета  $I_{1.6} : I_{2.5} : I_{3.4}$  от значения  $3 : 2 : 1$ , характерного для хаотической ориентации магнитных моментов в поликристаллических объемных образцах.

В магнитной сверхтонкой структуре мессбауэровского спектра для значений  $I_i$  выполняются соотношения  $I_{1.6} : I_{3.4} = 3$  и  $I_{2.5} : I_{3.4} = A_{2.5} = 4 \sin^2 \theta_k / (1 + \cos^2 \theta_k)$ , где  $\theta_k$  — угол между волновым вектором гамма-кванта  $\mathbf{k}_\gamma$  и направлением магнитного поля  $B_{hf}$  [33]. Для идеальной ориентации „легких“ осей и магнитных моментов параллельно вектору  $\mathbf{k}_\gamma$ , угол  $\theta_k = 0$  и значение  $A_{2.5} = 0$ . В работе [34] показано, что магнитные моменты однодоменных сферических частиц с диаметром меньше 20 nm в цепочках будут антиферромагнитно упорядочиваться вдоль цепочек. В результате в спектрах магнитных нанопроволок с диаметром меньше 20 nm линии 2 и 5 в магнитном секстете должны полностью исчезать [35]. Разброс в ориентациях „легких“ осей и/или нарушение однодоменности в сечении НП при увеличении их диаметра приводит к усреднению мессбауэровского спектра по распределению сверхтонких параметров, которое определяется средним значением  $\langle \cos^2 \theta_k \rangle$  [36]. В свою очередь, из формального анализа параметра  $A_{2.5}$  могут быть получены сами средние значения углов  $\theta_k$ :

$$\langle \cos^2 \theta_k \rangle = (4 - A_{2.5}) / (4 + A_{2.3}). \quad (1)$$

Для большей наглядности можно предположить, что направления „легких“ осей в ансамбле НП и ориентации магнитных моментов доменов однородно распределены вокруг направления  $\theta_k = 0$  в интервале  $\Delta\theta$



**Рис. 14.** Мессбауэровские спектры образцов Fe, выращенных в порах диаметром 100 nm при различных потенциалах: 600, 750, 900 mV и в порах диаметром 200 nm (при потенциале 900 mV).

( $0 < \Delta\Theta < \pi/2$ ) по полярному углу, то есть в конусе направлений с раствором  $2\Delta\Theta$  относительно оси нанопроволоки. Тогда

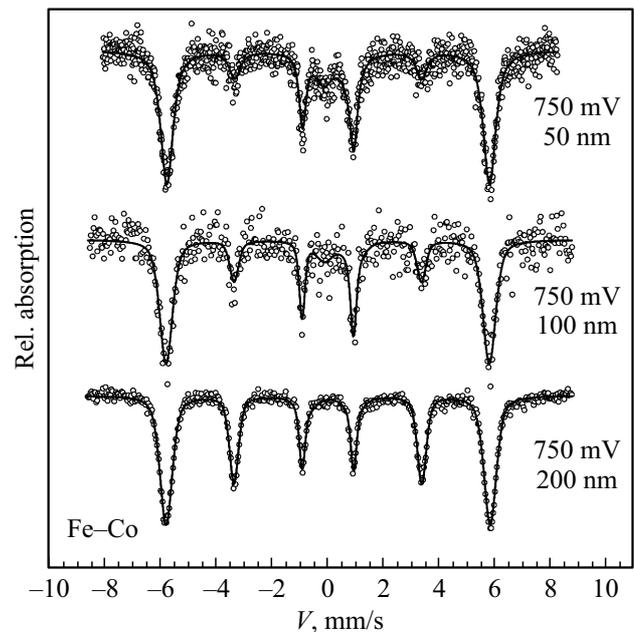
$$\langle \cos^2 \theta_k \rangle_{\Delta\Theta} = \frac{1 - \cos^3 \Delta\Theta}{3(1 - \cos \Delta\Theta)}, \quad (2)$$

а конкретное значение  $\Delta\Theta$  для каждого спектра будет определяться отношением  $A_{2.5}$  путем комбинации выражений (1) и (2).

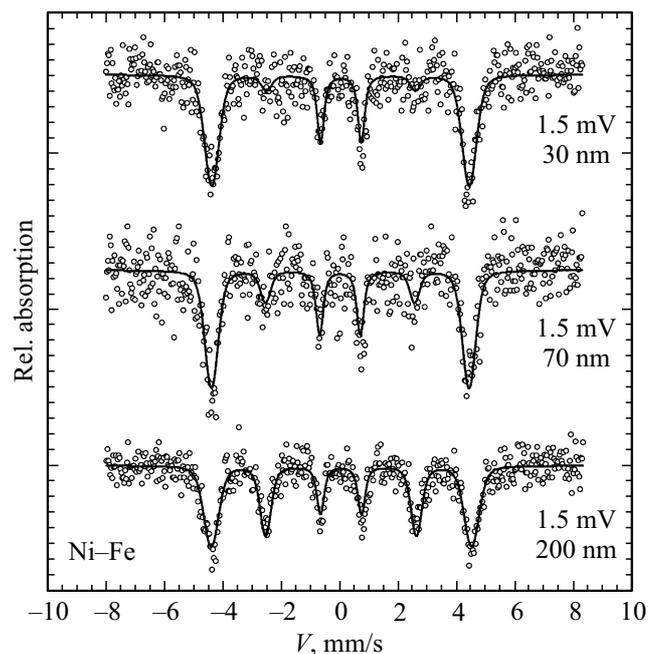
Для массивов НП бинарных составов нарушение соотношения интенсивностей наблюдается в мессбауэровских спектрах всех исследованных образцов (см. рис. 15, 16). Установлено, что ориентация магнитных моментов доменов в проволоке зависит в основном от диаметра трековых пор  $d$ , и в меньшей степени от величины потенциала осаждения (то есть от скорости роста НП). Для НП, полученных в порах диаметром до 100 nm, преимущественное направление магнитных моментов лежит в пределах  $0-40^\circ$  относительно оси НП, и максимальный угол  $\Theta$  отклонения от оси меняется в пределах  $30-40^\circ$ . А в НП, полученных в порах диаметром 200 nm, соотношение интенсивностей линий секстета  $I_{1.6} : I_{2.5} : I_{3.4}$  становится близким к  $3 : 2 : 1$  для объемного поликристаллического образца (рис. 14).

Спектры массивов НП из железокобальтового сплава (с различным диаметром) представлены на рис. 15.

Видно, что только для НП с диаметром 200 nm спектр представляет из себя секстет с классическим соотношением интенсивностей  $3 : 2 : 1$ , типичным для объемного неориентированного альфа-железа. Изменение относительной интенсивности второй и пятой линий



**Рис. 15.** Мессбауэровские спектры массивов НП из Fe-Co сплава. НП с диаметром 50 nm, НП с диаметром 100 nm, НП с диаметром 200 nm (ростовое напряжение — 750 mV).



**Рис. 16.** Мессбауэровские спектры массивов НП из Fe-Ni сплава.

в спектрах НП меньшего диаметра свидетельствует о наличии выделенного направления намагниченности.

Мессбауэровские спектры массивов НП из Fe–Ni сплава даны на рис. 16.

По данным Мессбауэровской спектроскопии, в сплаве FeCo можно предположить существование трех фаз, в то время как в сплаве FeNi обнаружено две фазы. Осаждение металла в поры большего диаметра, так же как и осаждение при низких скоростях дает НП по свойствам приближающиеся к объемному материалу. Отметим, что если в НП из чистого железа, исследованных нами ранее, спонтанная намагниченность появлялась при определенных условиях получения, то в случае сплава намагниченность обнаружена во всех исследованных образцах. Поле на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в НП из сплава FeCo больше, чем в НП из чистого железа (примерно на 3Т), в то время как для НП из сплава FeNi, наоборот меньше, чем в НП из чистого железа (на 5Т).

#### 4. Заключение

Параметры ростовой матрицы и условия роста влияют на все параметры получаемых массивов НП. При этом изменение ростового напряжения играет большую роль, чем изменение диаметра поровых каналов. Общей тенденцией является то, что при росте с минимальной скоростью (то есть при минимальных ростовых напряжениях) свойства НП приближаются к свойствам объемного материала. Та же тенденция наблюдается при увеличении диаметра пор. Во многих случаях НП с диаметрами 200 nm обладают свойствами объемного материала. Элементный состав массива НП двойного состава (сплавы) отличается от состава электролита. Это выражается прежде всего в относительном увеличении концентрации железа. Это отличие зависит от условий роста. Кроме того, состав НП изменяется по длине.

Таким образом, показана принципиальная возможности контролировать магнитные свойства нанопроволок в процессе синтеза варьируя состав электролита, скорость осаждения и диаметр пор. Однако отработка методики получения нанопроволок с заданными магнитными свойствами требует проведения значительного числа дополнительных экспериментов, в том числе по синтезу во внешнем магнитном поле.

Авторы благодарны П.Ю. Апелю (ОИЯИ, Дубна) за предоставление полимерных матриц, В.В. Короткову (РХТУ, Москва) за изготовление железо-кобальтовых образцов, сотрудникам ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН В.В. Артёмову и Д. Хмеленину за проведение электронномикроскопических исследований и С.Н. Сульянову за рентгеновские измерения. Часть работ была проведена с использованием оборудования ЦКП ИК РАН.

#### Список литературы

- [1] В.М. Анищик, Наноматериалы и нанотехнологии / Под ред. В. Борисенко и Н. Толочко. Изд-во БГУ, Минск (2008). 375 с.
- [2] G.E. Possin. Rev. Sci. Instrum. **41**, 772 (1970).
- [3] S. Kawai, R.J. Ueda. Electrochem. Soc. **112**, 32 (1975).
- [4] S.K. Chakarvarti, J. Vetter. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. **62**, 109 (1991).
- [5] J. Vetter, R. Spohr. Nuclear Instrum. Meth. Phys. Res. **79**, 69 (1993).
- [6] T.M. Whitney, J.S. Jiang, P.C. Searson, C.L. Chien. Science **261**, 1316 (1993).
- [7] C.R. Martin. Science **266**, 1961 (1994).
- [8] N. Lupu, Electrodeposited Nanowires and Their Applications / Eds N. Lupu. InTech, Croatia (2010). 236 p.
- [9] Magnetic Nano- and Microwires: Design, Synthesis, Properties and Applications / Eds M. Va'zquez. Woodhead Publishing, Elsevier (2015).
- [10] А.А. Давыдов, В.М. Волгин. Электрохимия **52**, 96, 905 (2016).
- [11] H. Masuda, K. Fukuda. Science **268**, 1466 (1995).
- [12] A. Schulz, G.N. Akapiev, V.V. Shirikova, H. Rosler, S.N. Dmitriev. Nuclear Instrum. Meth. Phys. Res. B **236**, 254 (2005).
- [13] A. Dangwal, C.S. Pandey, G. Muller, S. Karim, T.W. Cornelius, C. Trautmann. Appl. Phys. **92**, 063115 (2008).
- [14] D.L. Zagorski, S.A. Bedin, V.A. Oleinikov, N.B. Polyakov, O.G. Rybalko, B.V. Mchedlishvili. Rad. Measurements **44**, 1123 (2009).
- [15] D. Dobrev, J. Vetter, N. Angert, R. Neumann. Appl. Phys. A **72**, 729 (2001).
- [16] K.V. Frolov, D.L. Zagorskii, I.S. Lyubutin, V.V. Korotkov, S.A. Bedin, S.N. Sulyanov, V.V. Artemov, B.V. Mchedlishvili. J. Experim. Theor. Phys. Lett. **99**, 570 (2014).
- [17] В.В. Коротков, В.Н. Кудрявцев, Д.Л. Загорский, С.А. Бедин. Гальванотехника и обработка поверхности **XIX**, 4, 23 (2011).
- [18] В.В. Коротков, В.Н. Кудрявцев, С.С. Кругликов, Д.Л. Загорский, С.Н. Сульянов, С.А. Бедин. Гальванотехника и обработка поверхности **XXIII**, 1, 24 (2015).
- [19] I. Shao, M.W. Chen, R.C. Cammarata, P.C. Searson, S.M. Prokesc. J. Electrochem. Soc. **154**, 572 (2007).
- [20] К.В. Фролов, Д.Л. Загорский, И.С. Любутин, М.А. Чуев, И.В. Перунов, С.А. Бедин, А.А. Ломов, В.В. Артемов, С.Н. Сульянов. Письма ЖЭТФ **105**, 5, 297 (2017).
- [21] D.C. Leitao, C.T. Sousa, J. Ventura, J.S. Amaral, F. Carpinteiro, K.R. Pirota, M. Vazquez, J.B. Sousa, J.P. Araujo. J. Non-Cryst. Solids **354**, 5241 (2008).
- [22] M. Almasi Kashi, A. Ramazani, S. Doudafkan, A.S. Esmacily. Appl. Phys. A **102**, 3, 761 (2011).
- [23] W. Pangpang, G. Lumei, W. Liqun, Z. Dongyan, Y. Sen, S. Xiaoping. Int. J. Phys. B **24**, 2302 (2010).
- [24] Q. Zhan, Z. Chen, D. Xue, F. Li, H. Kunkel, X. Zhou, R. Roshko, G. Williams, Phys. Rev. B **66**, 134436 (2002).
- [25] Z. Chen, Q. Zhan, D. Xue, F. Li, X. Zhou, H. Kunkel, G. Williams. J. Phys.: Condens. Matter **14**, 613 (2002).
- [26] Q. Zhan, J. Gao, Y. Liang, N. Di, Z. Cheng. Phys. Rev. B **72**, 024428 (2005).
- [27] M. Schlesinger, M. Paunovic. Mod. Electroplating, Wiley, 736 (2010).

- [28] M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. AIP Conf. Proc. **1489**, 178 (2012).
- [29] А.М. Афанасьев, М.А. Чуев. ЖЭТФ **107**, 3, 989 (2010).
- [30] М.А. Чуев. Докл. АН **438**, 6, 747 (2011).
- [31] L. Movsesyan, I. Schubert, L. Yeranyan, C. Trautmann, M.E. Toimil-Molares. Semicond. Sci. Technology **31**, 1 (2016).
- [32] А.А. Русаков. Рентгенография металлов. Атомиздат, М. (1977). 480 с.
- [33] В.С. Шпинель. Резонанс гамма-лучей в кристаллах. Наука, М. (1969). 408 с.
- [34] I.S. Jacobs, C.P. Bean. Phys. Rev. **100**, 4, 1060 (1955).
- [35] Z. Chen, Q. Zhan, D. Xue, F. Li, X. Zhou, H. Kunkel, G. Williams. J. Phys.: Condens. Matter **14**, 613 (2002).
- [36] М.А. Чуев, В.М. Черепанов, М.А. Поликарпов. Письма ЖЭТФ **92**, 1, 21 (2010).

*Редактор Т.Н. Василевская*