

## СТРУКТУРА НАНОПРОВОЛОК Fe–Co, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАТРИЧНОГО СИНТЕЗА

© 2021 г. О. М. Жигалина<sup>1,2,\*</sup>, Д. Н. Хмеленин<sup>1</sup>, И. М. Иванов<sup>2</sup>,  
И. М. Долуденко<sup>1</sup>, Д. Л. Загорский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

\*E-mail: zhigal@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 27.07.2020 г.

Принята к публикации 29.07.2020 г.

Методом темплатного синтеза в порах трековых мембран диаметром 70 нм получены нанопроволоки (НП) из сплава Fe–Co с соотношением компонент Fe : Co = 15 : 85; 52 : 48; 65 : 35. Методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии, электронной дифракции и энергодисперсионного анализа исследован процесс электрохимического осаждения НП, проанализированы фазовый состав и особенности структуры НП при изменении соотношения железа и кобальта. Установлено, что сформированные НП кристаллизуются, как правило, с образованием твердого раствора Fe–Co, а в случае соотношения Fe : Co = 65 : 35 – сплава с преимущественной ориентировкой плоскостей {100} вдоль оси НП. Показано, что на поверхности НП растут пластинчатые кристаллы в основном оксидов железа со стехиометрией Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Их количество и размеры увеличиваются от нескольких до 40 нм при увеличении содержания железа.

DOI: 10.31857/S002347612104024X

### ВВЕДЕНИЕ

Среди объектов микромира большое внимание привлекают одномерные структуры – нанопроволоки (НП). Особый интерес как с научной точки зрения, так и для практических применений представляют массивы НП из магнитных материалов. Для их получения часто используется так называемый матричный синтез, когда массивы НП создаются путем гальванического (электрохимического) заполнения пор специальной матрицы (темплата) [1].

Такой подход имеет две ключевые стадии: подготовка матрицы и электроосаждение. В качестве ростовых матриц могут использоваться различные диэлектрические пористые среды. В настоящее время чаще всего используется пористый оксид алюминия (ПОА), матрицы на его основе обладают высокой плотностью и регулярным расположением пор [2]. Преимуществом матрицы является высокая термостойкость, позволяющая при необходимости проводить термообработку. Однако эти матрицы обладают рядом недостатков – хрупкость, высокая стоимость, наличие ветвящихся пор. Этим объясняется тот факт, что определенная часть работ проводится с другим типом матриц – полимерными трековыми мембранами. Отметим, что такие мембраны

были первыми, использовавшимися в матричном синтезе. Идея использования трековых технологий для получения ростовых матриц была предложена еще в 70-е годы прошлого века. В основе подхода лежит возможность создания узких каналов поврежденного материала при прохождении множества высокоэнергетических микрочастиц. Впервые идея была реализована в США, где использовалось облучение осколками деления в реакторе [3]. Однако более удачным оказался подход, предложенный в СССР (Г.Н. Флёрв, ОИЯИ, Дубна), заключающийся в облучении пленки ионами на ускорителе. Этот подход является в настоящее время основным. Электроосаждение позволяет заполнить поры требуемым материалом. Основу электролита составляют водорастворимые соли требуемого металла. Чаще всего процесс проводится с использованием программируемых источников тока. Все этапы обоих процессов регулируются в широких пределах и характеризуются высокой воспроизводимостью [4, 5].

Метод позволяет получать различные (по элементному составу и распределению металлов) типы НП. Можно выделить однокомпонентные НП (из одного металла) и многокомпонентные (из двух или нескольких металлов). Во втором случае возможно получение однородных (гомогенных)

НП из сплавов, а также структур с периодическим (слоевых) или плавным (градиентных) изменением состава по длине НП. Нанопроволоки различных типов имеют многообещающие перспективы применения, например для магнитной записи, сенсоров, элементов спинтроники [6, 7].

Получение и исследование НП из сплавов представляет особый интерес в том числе потому, что сплавы являются компонентами слоев НП. Огромное значение имеет тот факт, что состав сплава и его свойства можно варьировать в широких пределах, изменяя условия роста — состав электролита и режим электроосаждения. Синтез НП из сплавов Fe—Co позволяет получать магнито жесткие слои. Исследованию этих НП посвящен ряд работ. В [8] показано, что с увеличением содержания Co возрастают анизотропия, следовательно, коэрцитивная сила и остаточная намагниченность, а взаимодействие между отдельными НП зависит от их магнитного момента и расстояния между ними.

В [9] НП диаметром 35 нм из сплава Fe—Co выращивали в матрице ПОА методом импульсного осаждения при постоянном составе электролита. Установлено, что структура и свойства зависят от длины НП в массиве: коэрцитивная сила и прямоугольность петли гистерезиса уменьшались с увеличением длины НП при среднем размере зерен 16–18 нм.

В [10] проведено сравнительное изучение двух типов НП — из сплавов Fe—Ni и Fe—Co, выращенных в порах ПОА диаметром 70 нм. Были обнаружены принципиальные различия во влиянии размеров НП, условий осаждения и режимов термообработки на состав и свойства НП этих систем. В отличие от никелевых в кобальтовых НП состав не меняется по длине, а коэрцитивная сила уменьшается с увеличением длины, как и в [9]. При отжиге коэрцитивная сила кобальтовых НП значительно увеличивается, а никелевых — падает. При изучении влияния условий получения (соотношения металлов в электролите и ростового напряжения) показано, что для Fe—Co-пленок оба фактора оказывают незначительное влияние на элементный состав НП. В случае Fe—Ni-пленок содержание Fe увеличивается при уменьшении ростового напряжения, что объясняется эффектом аномального соосаждения железа [11, 12].

Анализ опубликованных работ позволяет утверждать, что их количество невелико, а структура и свойства НП из сплавов исследованы недостаточно. Многие вопросы, в частности связь условий получения со структурой и составом НП, требуют дальнейших исследований. В [13] была продемонстрирована высокая эффективность методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) в исследовании особенностей

структуры слоев НП. Настоящая работа посвящена исследованию структуры и фазового состава образцов НП из сплавов Fe—Co. Представлены результаты исследования трех типов НП: с приблизительно равным соотношением металлов (для объемного материала этот состав имеет наибольшую коэрцитивную силу), а также с большим и меньшим относительным содержанием железа.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

*Матрицы.* В качестве матриц использовали трековые мембраны (ядерные фильтры) со сквозными порами цилиндрического сечения. Применяли “промышленные” трековые мембраны производства ОИЯИ (Дубна) со следующими параметрами: толщина пленки — 12 мкм, диаметр пор — 70 нм, плотность пор —  $1.2 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ . Отметим, что диаметр пор был выбран, исходя из условий оптимизации наблюдения отдельных проволок методами ПЭМ. Для проведения электроосаждения одну сторону мембраны закрывали сплошным проводящим слоем меди толщиной 10 мкм.

*Электроосаждение.* Для получения НП с различным составом использовали электролиты с разной концентрацией ионов металлов. Разного соотношения элементов достигали изменением концентрации ионов железа  $\text{Fe}^{+2}$  от образца к образцу. Общий состав электролитов был следующим:  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — 16,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — 40,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  — 25 г/л. Добавки лаурилсульфата натрия (1 г/л) и аскорбиновой кислоты (1 г/л) применяли для увеличения смачиваемости пор матрицы и для предотвращения перехода двухвалентных ионов железа в трехвалентное состояние. Концентрация  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в трех синтезированных образцах составляла 8, 48, 88 г/л. Таким образом, для первого, второго и третьего образцов было достигнуто соотношение ионов железа и кобальта 11 : 89; 44 : 56 и 58 : 42 соответственно.

Электроосаждение проводили в специальной ячейке, изготовленной в СКБ ИК РАН. Ячейка обеспечивала вертикальную фиксацию подготовленной матрицы с подложкой на контактной пластине и подведение токоведущих контактов. В емкость для электролита вертикально погружали железный анод. Осаждение проходило по двухэлектродной схеме. Площадь образца, на которую проводили осаждение, составляла  $2.5 \text{ см}^2$ . В качестве источника тока применяли потенциостат-гальваностат Elins P-2X. Процесс проводили в гальваностатическом режиме при постоянном потенциале 1.5. В ходе электроосаждения вели запись зависимости тока от времени, позволявшую контролировать процесс.

*Структурные исследования и пробоподготовка.* Растровая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом выполнена с помощью

микроскопа JEOL JSM 6000+ в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра RIGAKU MiniFlex 600 (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ , диапазон углов  $2\theta = 40^\circ\text{--}80^\circ$  с шагом сканирования  $0.01^\circ$  и скоростью 1 град/мин.

Структурные исследования отдельных НП выполнены методами ПЭМ, высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ), просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), электронной дифракции и энергодисперсионного (ЭД) анализа с помощью микроскопа FEI TecnaiOsiris с ускоряющим напряжением 200 кВ. Элементный анализ и карты распределения химических элементов получены с помощью специальной системы SuperX EDS, включающей в себя четыре Si-детектора. Конструкция системы 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 DigitalMicrograph, Esprit, TIA, JEMS.

Пробоподготовку для различных видов структурных исследований проводили следующим образом. Перед получением рентгеновских дифрактограмм медную подложку удаляли в растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$  (200 г/л) и  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре в течение 72 ч. Полимерная матрица с НП при этом сохранялась. Для проведения РЭМ-исследований полное вытравливание полимерной матрицы проводили в растворе  $\text{NaOH}$  (240 г/л) при  $60^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, а медная подложка сохранялась в качестве основы-держателя для массива НП. Для проведения ПЭМ-исследований также проводили удаление полимерной матрицы. После этого НП срезали скальпелем с медной подложки и помещали в пробирку с ацетоном и диспергировали в ультразвуковой ванне в течение нескольких минут, затем раствор с НП наносили на специальные медные сетки с дырчатой аморфной углеродной подложкой.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Процесс электроосаждения.* Получены зависимости силы тока от времени в ходе гальванического процесса. Для всех трех составов они имели одинаковый вид, сходный с графиками осаждения чистых металлов. Для определения скорости электроосаждения для трех составов изучали так называемые “тестовые” образцы: процесс был достаточно длительным и продолжался после полного заполнения пор. Пример зависимости представлен на рис. 1 (график соответствует образцу с концентрацией  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  8 г/л).

Значительное увеличение силы тока свидетельствовало о полном заполнении пор, далее

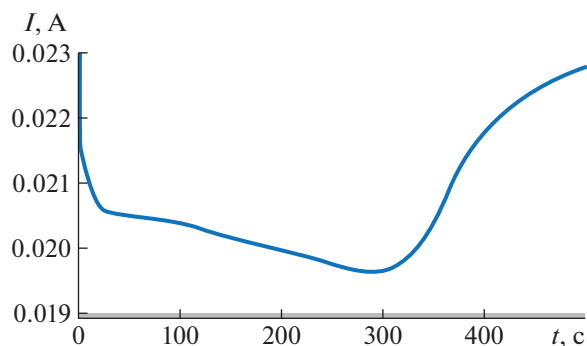


Рис. 1. График зависимости силы тока от времени при осаждении “тестового” образца с концентрацией  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  8 г/л.

осаждение происходило вне матрицы. Образующиеся “шляпки” сливались в сплошной слой на поверхности мембраны, площадь контактной поверхности не увеличивалась и сила тока практически не возрастала. Полученное время полного заполнения позволяло контролировать в образцах процесс и останавливать его при заполнении пор на 90% их длины. Время осаждения составляло 280, 200, 140 с для первого, второго и третьего образцов соответственно. Данные об изменении времени в различных образцах свидетельствуют также о том, что повышение количества ионов в электролите приводит (в потенциостатическом режиме) к увеличению средней силы тока и, как следствие, ускорению роста во время осаждения.

*Рентгенофазовый анализ.* Проведены оценочные рентгенофазовые исследования полученных образцов. Анализ рентгенограмм первого образца позволяет предположить, что НП являются в основном однофазными и состоят из твердого раствора на основе железа. На рентгенограммах присутствует пик полимера, соответствующий матрице. Для двух других образцов были сняты аналогичные рентгенограммы. Отметим, что на полученных рентгенограммах малые количества других фаз, например оксидных, не могли быть выявлены из-за невысокой чувствительности прибора, поэтому более подробный фазовый анализ был проведен методом электронной дифракции.

*Растровая электронная микроскопия.* Как отмечено выше, для исследования были подготовлены массивы НП, расположенные на проводящей медной подложке. РЭМ-изображения полученных массивов сходны для всех типов образцов (рис. 2).

Анализ изображений свидетельствует о том, что образующиеся в массивах НП в основном одинаковы по длине, ориентированы перпендикулярно медной подложке, их диаметр несколько превосходит диаметр пор мембраны. Результаты

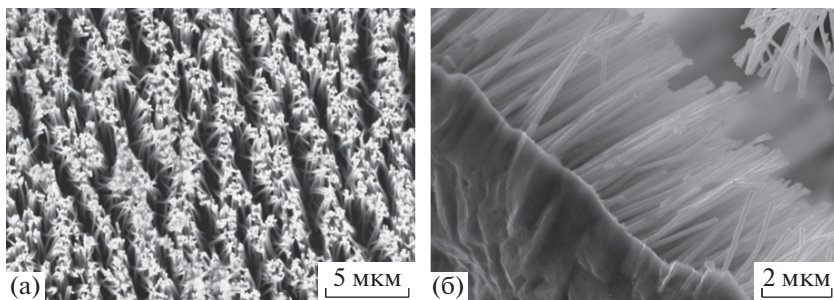


Рис. 2. РЭМ-изображения массивов НП для сплава с соотношением элементов в электролите Fe : Co = 44 : 56: а – общий вид массива сверху; б – массив с “торца”.

исследования элементного состава массивов НП представлены на рис. 3, где видно, что элементный состав НП несколько отличается от элементного состава электролита: содержание железа в НП выше на 5–10% по сравнению с его концентрацией в электролите для всех образцов и составляет 15 : 85, 52 : 48 и 65 : 35%. В [12] было показано, что составы ростового электролита и полученных из него НП различаются и в случае сплавов Fe–Ni (причем в большей степени).

*Просвечивающая электронная микроскопия.* Диаметр исследованных образцов НП составлял 70–90 нм, что в целом несколько отличается от заявленного размера. Контраст на светлопольных ПЭМ-изображениях образца НП с соотношением элементов Fe : Co = 15 : 85, а также приведенная микроэлектронограмма (рис. 4) свидетельствуют о поликристалличности синтезированных НП, при этом отдельные крупные зерна достигают размеров 50–80 нм. В целом визуализация зеренной структуры при таком способе приготовления образцов для исследования методом ПЭМ затруднена из-за образования оксидного слоя на периферии, в котором, как показано в работе по исследованию структуры слоистых НП [13], наблюдались мелкие кристаллиты оксидов металлов. Образованием оксидной пленки на поверх-

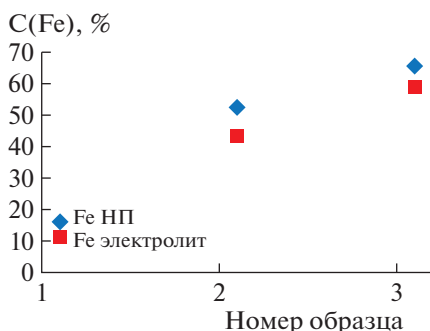


Рис. 3. Соотношение концентрации железа в нанопроволоках и ростовом электролите для различных образцов.

ности НП на воздухе, по-видимому, можно объяснить наблюдаемое увеличение диаметров некоторых НП по сравнению с размерами пор мембраны.

Карты распределения химических элементов (рис. 5а–5в) показали довольно однородное распределение Fe и Co в образце по всей длине НП. При этом, как показывает соответствующий ЭДС-спектр (рис. 5г), можно согласиться с заявленным процентным содержанием Fe и Co в НП (пик интенсивности Co почти в 4 раза выше пика Fe). Процентное соотношение Fe и Co подтверждается также концентрационными профилями, измеренными вдоль оси НП (рис. 6). Среднее содержание Fe составило около 15%, а Co – около 70%, остальное – кислород. Видно, что распределение

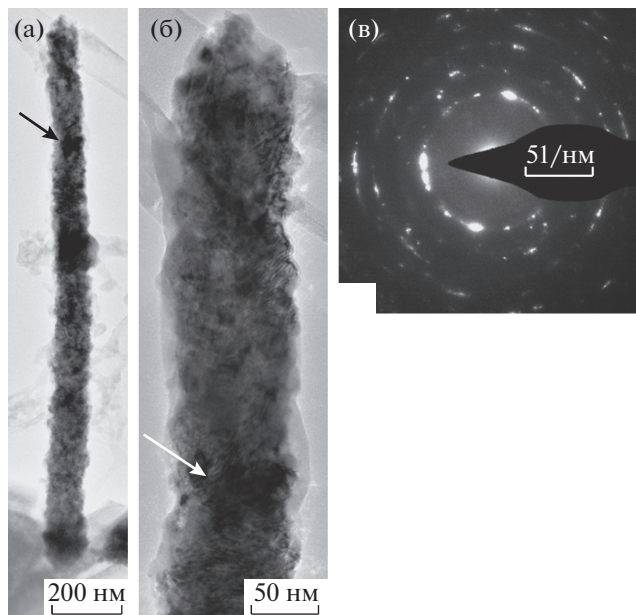


Рис. 4. Светлопольное ПЭМ-изображение нанопроволоки с соотношением элементов Fe : Co = 15 : 85: а – общий вид, б – изображение отдельных зерен при большем увеличении, в – микроэлектронограмма.

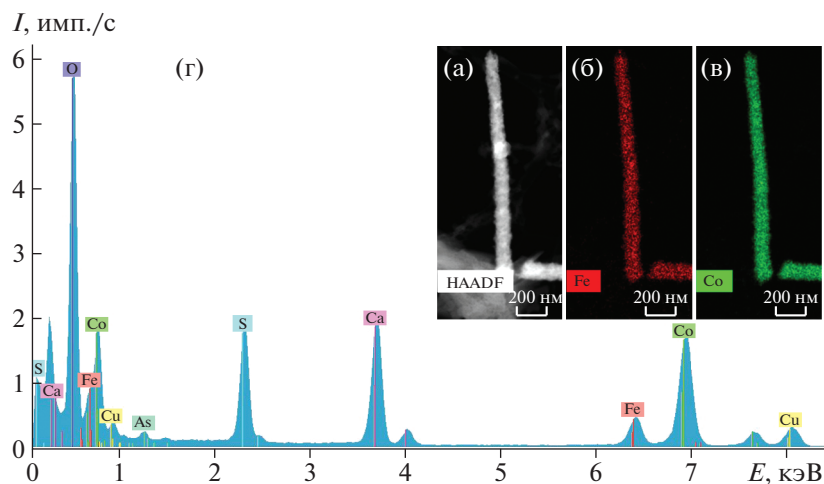


Рис. 5. Распределение химических элементов в образце НП с соотношением элементов Fe : Co = 15 : 85: а – ПРЭМ-изображение с  $z$ -контрастом; б, в – карты распределения химических элементов, г – ЭД-спектр.

Fe по всей длине НП достаточно равномерное, в то время как у кривых распределения Co и O есть заметные скачки концентрации, причем изменения происходят зеркально-симметрично, т.е. в противофазе. Отсюда следует, что окислению в основном подвержено железо, а мелкие кристаллы оксидных фаз расположены на поверхности НП в виде тонкого слоя.

Расчет и анализ электронограмм показали, что основной фазой является твердый раствор Fe–Co с ОЦК-решеткой, а также небольшое количество  $\alpha$ -кобальта с гексагональной решеткой (пр. гр.  $R\bar{6}3m\bar{m}c$ ), что согласуется с диаграммой состояния Fe–Co [14] для массивных материалов.

При увеличении содержания Fe до 52% внешний вид НП несколько изменяется. На светлопольных ПЭМ-изображениях видны мелкие

(размером 10–15 нм), в основном пластинчатые кристаллы, растущие перпендикулярно поверхности НП (рис. 7). Кристаллы распределены равномерно по всей поверхности НП. На микроэлектронограммах появляются дополнительные кольца, расположенные ближе к центральному рефлексу и соответствующие бóльшим межплоскостным расстояниям  $d_{hkl} = 2.96$  и  $2.56$  Å. Расчет и анализ электронограмм показали, что в этом случае основными фазами являются фаза Fe–Co и оксид железа со стехиометрией  $Fe_3O_4$ . Карты рас-

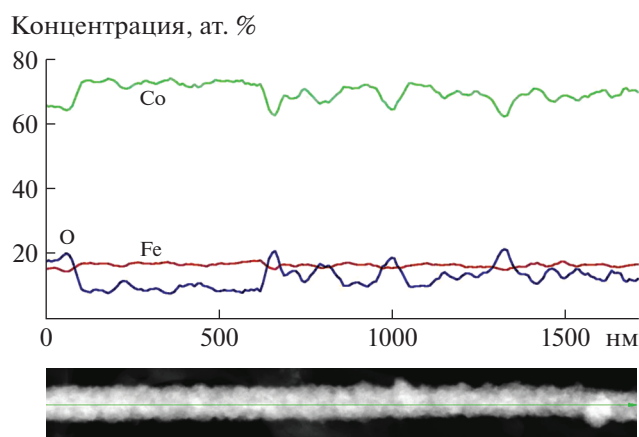


Рис. 6. Концентрационные профили Fe, Co и O по длине НП для образца с соотношением элементов Fe : Co = 15 : 85.

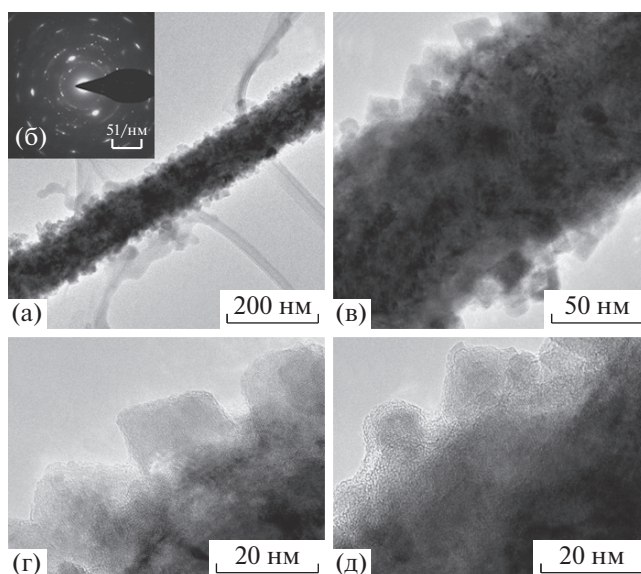
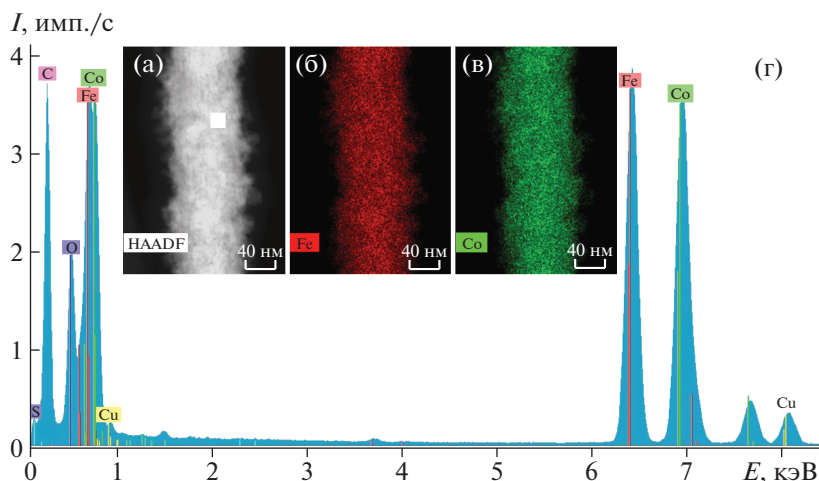


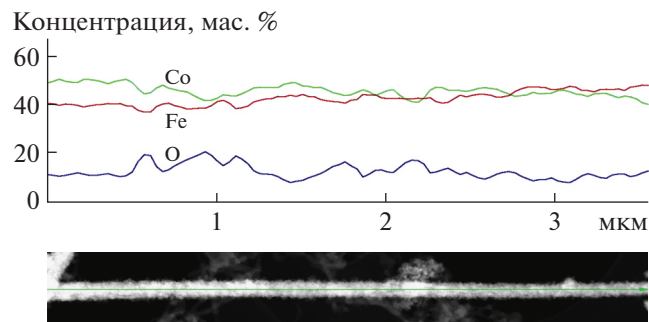
Рис. 7. Светлопольное ПЭМ-изображение НП с соотношением элементов Fe : Co = 52 : 48: а – общий вид, б – микроэлектронограмма, в – фрагмент НП при большем увеличении, г – кристаллы пластинчатой формы, д – кристаллы произвольной формы.



**Рис. 8.** Распределение химических элементов в образце НП с соотношением элементов Fe : Co = 52 : 48: а – ПРЭМ-изображение с  $z$ -контрастом, б, в – карты распределения химических элементов, д – ЭД-спектр.

пределения химических элементов образца (рис. 8) также подтвердили, что Fe и Co равномерно распределены по всей длине НП, так что НП, как и в предыдущем случае, представляют собой сплав этих элементов. На ЭД-спектре пик интенсивности Fe чуть больше пика интенсивности Co, что соответствует процентному соотношению элементов 52 : 48 (рис. 8г).

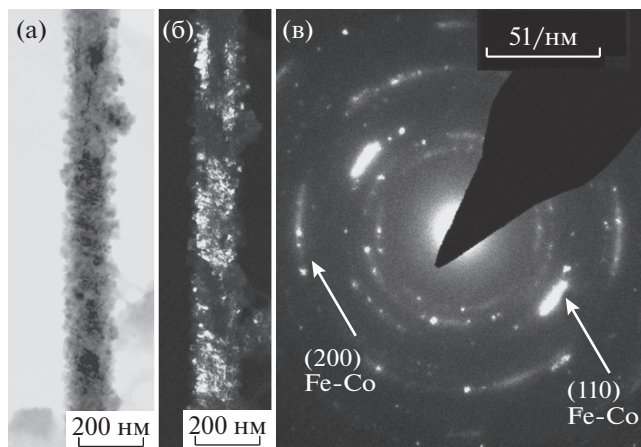
На рис. 9 приведен концентрационный профиль для случая, когда химический состав вдоль оси НП с соотношением элементов Fe : Co = 52 : 48 несколько неоднороден: в основании и нижней части проволоки преобладает Co, а в верхней части – Fe. При этом диаметр НП снижается от 80 нм у основания до 65 нм в вершине. Отметим, что такая неоднородность химического состава наблюдается только для некоторых НП. Сопоставление концентрационных профилей Fe, Co и O, измеренных вдоль оси НП, как в предыдущем образце, также позволяет сделать вывод о том, что окисляется в основном Fe, хотя нельзя



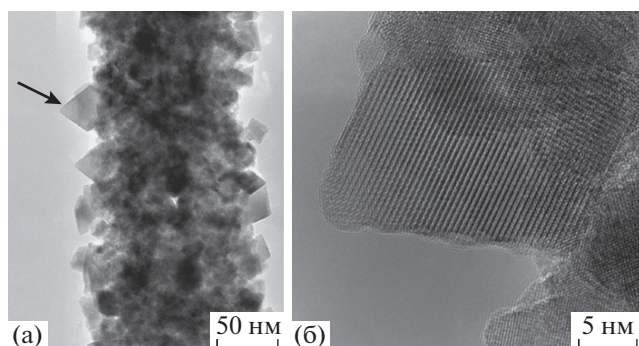
**Рис. 9.** Концентрационные профили Fe, Co и O по длине образца НП с соотношением элементов Fe : Co = 52 : 48.

полностью исключить вероятность присутствия фазы CoO.

На рис. 10 представлены ПЭМ-изображения фрагмента НП с соотношением элементов Fe : Co = 65 : 35. Темнопольное изображение в общих чертах иллюстрирует зеренную структуру НП, которая характеризуется крупными кристаллитами или блоками кристаллитов с близкой ориентацией и размером до 200 нм. Судя по микроэлектроннограмме (рис. 10в), блоки/кристаллиты имеют явную преимущественную ориентацию вдоль оси НП, а максимальный угол отклонения от оси составляет  $\pm 7^\circ$ – $8^\circ$ . В целом микроэлектроннограммы, полученные от двух последних образцов, очень схожи и основные фазовые составы не различаются. Ориентация кристаллитов, определен-



**Рис. 10.** Структура НП в образце с соотношением элементов Fe : Co = 65 : 35: а – светлоспольное ПЭМ-изображение, б – темнопольное ПЭМ-изображение в рефлексе  $g = 110$ , в – микроэлектроннограмма.



**Рис. 11.** Структура пластинчатых кристаллов в образце Fe : Co = 65 : 35: а – участок НП, стрелкой обозначен кристалл, показанный на ВРЭМ-изображении, б – ВРЭМ-изображение отдельного кристалла.

ная по микроэлектроннограмме на рис. 11в: плоскости  $\{100\}$  параллельны оси НП, следовательно, направления  $\langle 100 \rangle$  перпендикулярны оси НП. Известно [15], что ось легкого намагничивания монокристалла железа обычно совпадает с главными кристаллографическими осями типа  $[100]$ , а у кобальта с гексагональной решеткой – с направлением  $[0001]$ . При наложении на ферромагнитный монокристалл внешних напряжений направления оси легкого намагничивания могут измениться, а в поликристаллическом образце даже образоваться вновь.

Увеличенные ПЭМ- и ВРЭМ-изображения фрагментов поверхности НП (рис. 11) свидетельствуют о том, что в образце с соотношением элементов Fe : Co = 65 : 35 пластинчатые кристаллы увеличились в размерах до 40 нм. Как и в предыдущем случае, они равномерно распределены по всей длине НП. На поверхности некоторых кристаллов видны ступеньки-террасы.

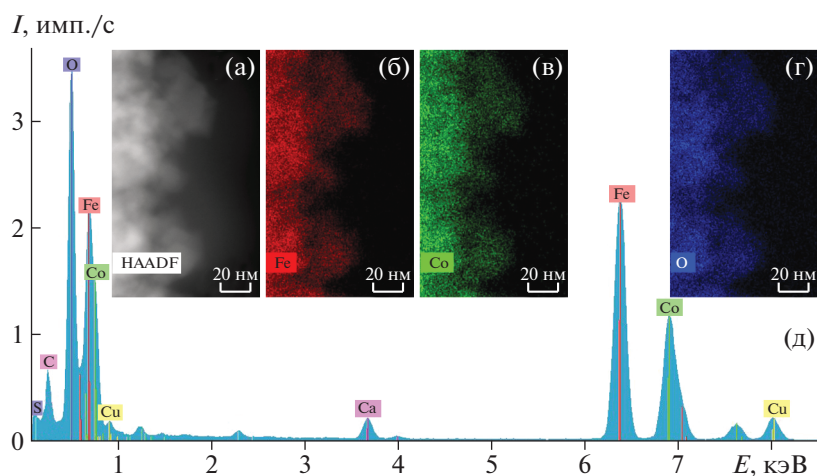
ВРЭМ-изображение кристалла (рис. 11б), отмеченного стрелкой на рис. 12а, позволяет вычислить межплоскостные расстояния  $d_{hkl} = 4.80 \text{ \AA}$ , что достаточно хорошо соответствует фазе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [16]. Эти измерения согласуются с приведенным выше предположением о преимущественном окислении железа.

Элементный анализ третьего образца (рис. 12) также подтвердил равномерное распределение Fe и Co по длине НП. Пик интенсивности Fe на ЭДС-спектре (рис. 12д) заметно больше пика Co на периферийной части НП. Карты распределения элементов, полученные от областей с пластинчатыми кристаллами на поверхности, показали присутствие в них не только Fe, но и некоторого количества Co (рис. 12а–12г).

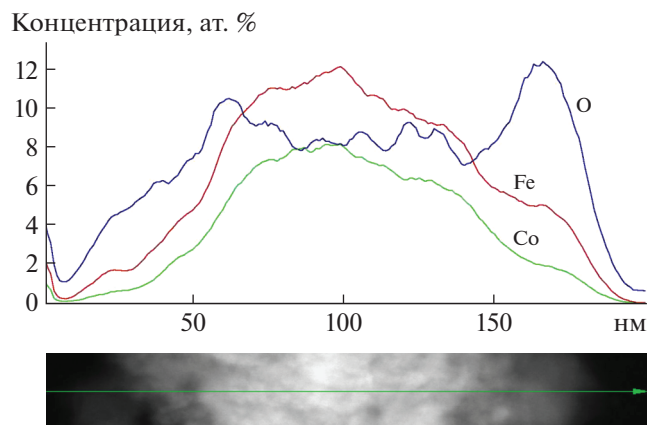
На рис. 13 представлены концентрационные профили, снятые перпендикулярно оси НП и проходящие через пластинчатые кристаллы, расположенные по обе стороны от оси НП. Максимум Fe и Co, как и ожидалось, наблюдается в центральной части НП, так как там наибольшая толщина при исследовании на просвет. На периферии с обеих сторон, где располагаются пластинчатые кристаллы, видны явное увеличение концентрации O и некоторое повышение содержания Fe при снижении количества Co. Принимая во внимание данные об элементном составе периферийных областей НП, наряду с оксидом Fe там могут присутствовать кобальтсодержащие оксиды либо тройные соединения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами просвечивающей и просвечивающей растровой электронной микроскопии, электронной дифракции, энергодисперсионного и рентгенофазового анализа исследованы структу-



**Рис. 12.** Распределение элементов в кристаллах на поверхности образца Fe : Co = 35 : 65: а – ПЭМ-изображение с  $z$ -контрастом, б–г – карты распределения химических элементов.



**Рис. 13.** Концентрационные профили Fe, Co и O перпендикулярно оси НП для образца с соотношением элементов Fe : Co = 65 : 35.

ра и фазовый состав нанопроволок сплавов Fe–Co при изменении соотношения элементов 15 : 85, 52 : 48, 65 : 35, синтезированных в каналах трековых мембран диаметром 70 нм методом электроосаждения.

Установлено, что для составов с 52 и 65 ат. % Fe образуется сплав элементов – твердый раствор Co–Fe в соответствии с равновесной диаграммой состояния, а для случая 15 ат. % Fe – кроме основной фазы вероятно присутствие небольшого количества  $\alpha$ -Co с гексагональной решеткой.

Показано, что НП имеют поликристаллическую структуру с преимущественной ориентацией плоскостей {100} вдоль оси НП в случае соотношения элементов Fe : Co = 65 : 35. В случае минимального содержания Fe кристаллиты основной фазы не имеют преимущественной ориентации.

Установлено, что на поверхности НП формируются пластинчатые кристаллы оксидов в основном со стехиометрией Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Их размеры увеличиваются до 40 нм при увеличении содержания Fe.

Исследована неоднородность элементного состава по длине отдельных НП. Показано, что в некоторых случаях в нижней части НП может наблюдаться избыток Co, а в вершине – избыток Fe. Показано, что состав НП несколько отличается от состава электролита в сторону увеличения содержания Fe из-за аномального соосаждения последнего. Это различие увеличивается с увеличением концентрации Fe, но не превышает 10%.

Электронно-микроскопические исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ИК РАН (проект RFMEFI62119X0035). Работа

выполнена в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ. Работы по синтезу нанопроволок выполнены при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-32-01066).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Charles R., Martin. // Science. 1994. V. 266. № 5193. P. 1961. <https://doi.org/10.1126/science.266.5193.1961>
2. Masuda H., Fukuda K. // Science. 1995. V. 268. № 5216. P. 1466. <https://doi.org/10.1126/science.268.5216.1466>
3. Fleischer R.L., Price P.B., Walker R.M. // Nuclear Tracks in Solids. Los Angeles: University of California Press, 1975. 626 p.
4. Vazquez M. Magnetic Nano- and Microwires: Design, Synthesis, Properties and Applications. Cambridge. Woodhead Publishing. 2005. 997 p.
5. Nicoleta Lupu. Electrodeposited Nanowires and Their Applications. Vukovar. Intech. 2010. 236 p. <https://doi.org/10.5772/2799>
6. Анищик В.М., Борисенко В.Е., Жданок С.А. и др. Наноматериалы и Нанотехнологии. Минск: Изд-во БГУ, 2008. 375 с.
7. Спинтроника: учебное пособие / Под ред. В.Е. Борисенко и др. М.: Лаборатория знаний, 2017. 229 с.
8. Yijiao Jia, Huanwen Wang, Youhui Gao et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2015. V. 374. P. 417. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.08.048>
9. Laura Elbaile, Rosario D. Crespo, Víctor Vega, José A. García // J. Nanomaterials. 2012. V. 2012. P. 198453. <https://doi.org/10.1155/2012/198453>
10. Mansouri N., Benbrahim-Cherief N., Chainet E. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 493. P. 165746. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165746>
11. Kalska-Szostko B., Klekotka U., Olszewski W., Satuła D. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 484. P. 67. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.03.016>
12. Frolov K.V., Chuev M.A., Lyubutin I.S. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 489. P. 165415. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165415>
13. Жигалина О.М., Долуденко И.М., Хмеленин Д.Н. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 3. С. 455. <https://doi.org/10.7868/S0023476118030165>
14. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишева Н.П. Справочник в 3-х т. М.: Машиностроение, 1996. 872 с.
15. Вонсовский С.В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро и ферромагнетиков. М.: Наука, 1971. 1032 с.
16. <https://materialsproject.org/citing>