УДК 669.587

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПРОВОЛОК ИЗ СПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА

© 2022 г. И. М. Долуденко^{*a*, *}, Д. Л. Загорский^{*a*, **}, А. Э. Муслимов^{*a*}, Л. В. Панина^{*b*}, Д. В. Панов^{*a*, *c*}, Д. Р. Хайретдинова^{*b*}, С. А. Луккарева^{*b*}

^аФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, 119333 Россия ^bНИТУ "МИСиС", Москва, 119049 Россия ^cНациональный исследовательский университет "Высшая школа экономики", Москва, 101000 Россия *e-mail: doludenko.i@yandex.ru **e-mail: dzagorskiy@gmail.com Поступила в редакцию 14.06.2021 г.

После доработки 21.07.2021 г. Принята к публикации 28.07.2021 г.

Установлены закономерности изменения структуры и состава нанопроволок из сплавов FeCo и FeNi в зависимости от состава электролита и условий получения методом матричного синтеза. В составе нанопроволок из FeNi содержание железа значительно выше, чем в ростовом растворе, в случае FeCo состав соответствует составу электролита. Показано, что структура нанопроволок изменяется от ГЦК- до ОЦК-структуры при содержании железа более 25% для FeNi и 20% для FeCo. Проведено сравнение с нанопроволоками из чистого Co, в которых при увеличении pH электролита возможно получение ГПУ-структуры. Изучена зависимость магнитных свойств нанопроволок из FeCo и FeNi от состава и диаметра соответственно. Максимальная коэрцитивная сила в нанопроволок кобальта. Уменьшение диаметра нанопроволок FeNi (от 200 до 30 нм) приводит к десятикратному увеличению коэрцитивной силы (от 80 до 950 Э).

Ключевые слова: матричный синтез, нанопроволоки, микроскопия, элементный состав, структура, магнитные свойства, коэрцитивная сила.

DOI: 10.31857/S1028096022040057

введение

Наноматериалы различных типов представляют огромный интерес как с точки зрения фундаментальной науки, так и в плане возможных практических применений [1, 2]. Один из интереснейших типов наноматериалов — это одномерные структуры, так называемые "нанопроволоки" (нанонити, нанопровода). По формальному определению нанопроволоки — это вытянутые структуры с диаметром менее 100 нм и высоким отношением размеров.

Существуют различные способы получения таких структур, среди них важное место занимает метод матричного (темплатного) синтеза, основы которого были разработаны в 90-е годы прошлого столетия [3–5]. При заполнении требуемым материалом пор матрицы получают реплики, слепки поровых каналов. В качестве матриц чаще всего используют полимерные трековые мембраны [6] и пленки пористого оксида алюминия [7]. Диаметр реплик определяется диаметром пор, а длина — временем роста. Геометрия получаемых нанопроволок определяется геометрией пор матрицы и временем роста, а их структура и состав как составом электролита, так и условиями роста.

Массивы нанопроволок (с различной формой структурных единиц и их составом) имеют широкий спектр возможных применений. Так, большая удельная поверхность таких образцов даст возможность эффективно применять их в катализе и для теплоотвода. Контролируемая геометрия и большая площадь поверхности являются благоприятными факторами для использования нанопроволок в качестве маркеров биологических объектов, где требуется поверхностная функционализация для обеспечения взаимодействия с клетками [8]. Малый радиус кривизны каждой структурной единицы – отдельной нанопроволоки в массиве – резко усиливает локальное поле. Это можно использовать при создании эмиттеров электронов и для эмиссии молекул в масс-спектрометрии [9]. Представляют интерес и особые электрические свойства этих материалов. Так, нанопроволоки, состоящие из регулярно чередующихся слоев различного состава (слоевые нанопроволоки), могут использоваться в качестве элементов электроники и спинтроники [10]. В этом случае принимают во внимание различное магнитное состояние соседних слоев, а также спинзависимое рассеяние на границе ферромагнитных и нормальных металлов.

Особый интерес представляют магнитные материалы, которые получают из металлов группы железа. Известно, что магнитные свойства образцов этих металлов можно варьировать в широких пределах путем соединения (сплавления) в различном соотношении. Вариация свойств, таких как коэрцитивность, магнитная анизотропия, намагниченность насышения, температура Кюри, определяется составом и структурой, а также режимами термообработки и способами получения. Для объемных материалов установлены диаграммы зависимости магнитных свойств от состава [11]. Однако вопрос о применимости этих результатов к нанопроволокам остается открытым. Очевидно, что в этом случае на свойства также будут влиять микроструктура, возникающая в процессе роста, вытянутая форма проволок и их диаметр, определяющие механизмы процессов перемагничивания. Соотношение концентраций металлов в нанопроволоках может значительно отличаться от их соотношения в ростовом растворе. Известно, что изменение напряжения приводит к изменению скорости роста, и, как правило, это влияет на размер кристаллитов, что в свою очередь влияет на размеры доменов, появление межкристаллитных стенок и характер перемагничивания. Можно привести и другие примеры, показывающие возможность регулирования свойств, получаемых нанопроволок путем подбора параметров роста.

Большой интерес представляет изучение зависимости магнитных свойств нанопроволок от условий получения и их кристаллической структуры. Обзоры возможностей методов получения нанопроволок (в том числе ферромагнитных) представлены, например, в [12–14]. В ряде работ рассмотрены нанопроволоки из сплавов FeCo и FeNi. Так, в [15] для обоих типов показана связь структуры и элементного состава с составом электролитов. Отметим, что в большинстве случаев в работах используют матрицы из пористого оксида алюминия. В [16] были исследованы магнитные свойства нанопроволок из FeCo и FeNi, выращенных в порах оксида алюминия, и их связь с ростом.

В [17—19] были изучены массивы нанопроволок из FeCo и FeNi, полученные в порах полимерных матриц. Установлены закономерности роста и показано влияние диаметра пор на структуру и магнитные свойства получаемых нанопроволок. В работах применяли метод мессбауэров-

ской спектроскопии, который позволил определить направление вектора намагниченности массива нанопроволок по отношению к оси проволок (около 30°-40°). Этот же метод был использован для косвенного определения концентрации металлов. Изучены магнитные свойства (петли гистерезиса) и показано, что при уменьшении диаметров пор и увеличении скорости роста нанопроволок увеличивается коэрцитивная сила и остаточная намагниченность. В [20] выявлен эффект аномального соосаждения железа (состоящий в преимущественном осаждении железа в случае многокомпонентных электролитов) и то, что соотношение концентраций металлов может изменяться по длине нанопроволок. Однако детальные исследования не были проведены.

В настоящей работе продолжено начатое в [20] изучение нанопроволок из сплавов FeNi и FeCo. Также для сравнения исследованы нанопроволоки из чистого кобальта. Целью было установить влияние условий получения (состава электролита или диаметра пор) на состав, структуру, магнитные свойства и найти возможности для изменения магнитных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Рост нанопроволок различных составов

Матрицы. Массивы нанопроволок были получены методом матричного синтеза с использованием трековых мембран в качестве матриц. Брали мембраны производства ОИЯИ, г. Дубна. В мембранах из полиэтилентерефталата диаметр пор изменялся от 30 до 200 нм, а их плотность — в пределах от 10⁸ до 7 × 10⁹ пор/см². В одном эксперименте брали мембраны с порами, строго перпендикулярными поверхности.

Электролиты. Использовали электролиты на основе солей соответствующих металлов. Для роста нанопроволок из чистого кобальта составляли электролит из CoSO₄·7H₂O (340 г/л) с добавлением Н₃ВО₃ (35 г/л) для стабилизации рН. Кислотность корректировали с помощью H₂SO₄ или NH₄OH. Для роста нанопроволок из сплавов использовали более сложные составы. Растворы для получения нанопроволок из сплавов FeNi составляли из NiSO₄·7H₂O – 16 г/л, NiCl₂·6H₂O – 40 г/л. Концентрация FeSO₄·7H₂O была 4–32 г/л. Соотношение концентраций ионов железа и никеля менялось от 6:94 до 44:56%. В случае FeCo электролиты содержали 16-2 г/л CoSO₄·7H₂O, 40-4 г/л CoCl₂·6H₂O. Концентрация FeSO₄·7H₂O составляла 4-72 г/л, содержание ионов Fe - 7-91%.

Электроосаждение. Осаждение нанопроволок в поры трековых мембран проводили в гальванических ячейках по двухэлектродной схеме. Синтез проходил в потенциостатическом режиме.



Рис. 1. Хроноамперограммы осаждения нанопроволок из сплавов Fe_{0.74}Ni_{0.24} (*1*) и Fe_{0.74}Co_{0.24} (*2*).

Процесс осуществляли при напряжении 0.9 В в случае нанопроволок из чистого Со и при 1.5 В в случае нанопроволок из сплавов FeCo и FeNi. Записывали зависимость тока от времени (хроноамперограмму), которая позволила контролировать процесс заполнения матрицы и определять момент "перероста" - выхода осаждаемого материала на поверхность матрицы. Примеры контрольных хроноамперограмм представлены на рис. 1, где точками показано начало так называемого перероста. Оно соответствует повышению тока, которое происходит после заполнения пор и обусловлено увеличением площади эффективной (проводящей) поверхности. Известно, что при выходе растущего металла за пределы матрицы на поверхности образуются так называемые "шляпки" (области перероста металла).

Структура

Структуру получаемых нанопроволок исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с элементным анализом, а также методом рентгеновской дифрактометрии. Стоит отметить, что при рентгеновских (и магнитных) исследованиях массив нанопроволок оставался в трековой мембране. Для проведения микроскопических исследований матрицу с образцов удаляли путем растворения в 6 н. растворе щелочи NaOH.

Микроскопия. Использовали микроскоп JEOL JSM 6000 plus (напряжение 15 кВ, увеличение от 500× до 10000×). РЭМ-изображения нанопроволок на подложке даны на рис. 2. Видно, что плотность нанопроволок приблизительно соответствует плотности пор в матрице, т.е. металлом заполняются все поры. Диаметр пор несколько выше заявленного значения – эффект, который наблюдается достаточно часто и может быть связан со "сжатием" полимера во время роста металлической нанопроволоки или с поверхностным окислением образовавшихся нанопроволок. Длина нанопроволок составляла 6-7 мкм (рис. 2а, 2б), что меньше толщины матрицы: такой режим выбран для исключения возможного перероста. Результат перероста показан на рис. 2в.

Элементный состав. Определение элементного состава нанопроволок двух типов начато в [20]. В настоящей работе показано, что состав изучаемых нанопроволок из сплава FeCo практически соответствует составу ростового электролита. Однако в нанопроволоках FeNi содержание железа значительно превышало его содержание в электролите. Так, с увеличением концентрации Fe различие концентраций в электролите и нанопроволоках возрастало от 10 до 35%. Это может быть объяснено аномальным соосаждением железа. Нанопроволоки из Co, как и ожидалось, состоят практически из чистого кобальта.

Рентгеноструктурный анализ. Рентгеноструктурный анализ проводили на приборе Rigaku Miniflex 600. Использовали медную трубку и ускоряющее напряжение 40 кВ. Дифрактограммы нанопроволок FeNi и FeCo приведены на рис. 3 и 4 соответственно. Видно, что с изменени-



Рис. 2. РЭМ-изображения массива нанопроволок: а – FeNi; б – FeCo; в – "шляпка" на тестовом образце FeCo.



Рис. 3. Дифрактограммы нанопроволок из сплава FeNi: a - c малым содержанием железа (ГЦК-фаза) Fe_{16} -Ni₈₄ (*I*), Fe_{24} -Ni₇₆ (*2*); 6 - c большим содержанием железа (ОЦК-фаза) Fe_{43} -Ni₅₇ (*I*), Fe_{49} -Ni₅₁ (*2*), Fe_{72} -Ni₂₈ (*3*).



Рис. 4. Дифрактограммы нанопроволок из сплава FeCo: a - c малым содержанием железа (ГЦК-фаза) Fe₇-Co₉₃ (*1*), Fe₁₆-Co₈₄ (*2*); 6 - c большим содержанием железа (ОЦК-фаза) Fe₃₀-Co₇₀ (*1*), Fe₄₆-Co₅₄ (*2*), Fe₅₉-Co₄₁ (*3*), Fe₆₆-Co₃₄ (*4*). Нерезкий максимум в области 53° на всех кривых относится к полимеру.

ем состава структура меняется: при увеличении содержания железа более 17 и 25% (в FeCo и FeNi соответственно) наблюдается переход от ГЦКк ОЦК-решетке. В пределах фазы при изменении концентрации закономерно изменяются параметры решетки. Дифрактограммы нанопроволок Со представлены на рис. 5. Приведенные данные показывают, что структура нанопроволок из кобальта зависит от кислотности среды — ее повышение дает возможность увеличить долю низкосимметричной ГПУ-фазы.

Представляется важным, что в сходных условиях матричного синтеза можно получить чистый кобальт с ГПУ-структурой, образование которой желательно для ряда практических приложений в силу ее низкой симметрии. Переход из кубической (ГЦК) структуры в гексагональную в нанопроволоках из Со наблюдался при значительном повышении pH ростового раствора – до 5. В то же время получить образцы нанопроволок FeCo с гексагональной структурой не удалось даже при очень большом содержании кобальта. Вероятно, это связано с низким значением pH. Очевидно, что увеличение pH возможно для составов с чистым кобальтом, но становится невозможным (в рассматриваемом случае) для сплавов даже с небольшим содержанием железа, так как выпадает осадок гидроксида железа. Таким образом, струк-



Рис. 5. Дифрактограммы нанопроволок Со, полученных при разной кислотности раствора pH: 3 (*1*); 5 (*2*).

тура железосодержащих нанопроволок в большинстве случаев определяется структурой железа (ОЦК). Лишь в случае высоких концентраций второго элемента – кобальта или никеля (более 70–85%) – наблюдается ГЦК-структура. Отметим, что структура FeNi практически не зависит от диаметра нанопроволок.

Магнитные свойства

Для серии образцов нанопроволок FeCo с различным соотношением металлов были получены петли гистерезиса. Измерения проводили на вибромагнетометре при двух ориентациях образца – перпендикулярно и продольно оси нанопроволок. В случае образцов, выращенных в матрице с диаметром пор 100 нм и плотностью 1.2×10^9 пор/см², влияние ориентации образца на кривые намагничивания практически не наблюдалось. В таких матрицах имеется разброс наклонов пор (от перпендикулярной поверхности до угла наклона на 15°), соответственно этому изменяется и наклон нанопроволок. Между близко расположенными нанопроволоками при их достаточно большой плотности возможно дипольное взаимодействие, приводящие к установлению локальной анизотропии. Эти факторы могут приводить к значительному разбросу осей легкого намагничивания и, соответственно, отсутствию влияния направления намагничивающего поля. С целью исключения факторов разупорядочения были выращены образцы в матрицах с порами, строго перпендикулярными поверхности, и со значительно более низкой плотностью (10⁸ пор/см²). Пример результатов магнитометрии – петли гистерезиса – представлен на рис. 6а. На рис. 6б показан график зависимости коэрцитивной силы H_c от концентрации железа.

Петли гистерезиса заметно различаются в двух направлениях измерения — ось легкого намагничивания преимущественно сонаправлена с осью нанопроволок. На графике зависимости H_c от концентрации Fe наблюдаются два максимума — 355 и 335 Э при 46% Fe и в области высокой концентрации кобальта 93% соответственно. Отметим, что в случае объемных сплавов в области эквиатомного состава наблюдается изменение знака константы магнитной анизотропии при увеличении доли Fe в составе, но при различных упорядоченных состояниях ее значение сильно варьи-



Рис. 6. Магнитные свойства нанопроволок FeCo (диаметром 100 нм): а – петля гистерезиса вдоль (*1*) и перпендикулярно (*2*) оси нанопроволок Fe_{0.3}Co_{0.7}; б – зависимость коэрцитивной силы от содержания железа.

<i>d</i> , нм	$H_{\rm c}$ поперечное, Э	$H_{\rm c}$ продольное, Э
200	65	80
100	110	115
70	420	850
30	700	950

Таблица 1. Зависимость коэрцитивной силы от диаметра нанопроволок из сплава FeNi

руется и может достигать половины значения константы анизотропии чистого Со [21]. Появление первого максимума обусловлено высокой анизотропией низкосимметричной кристаллической решетки на основе кобальта (ГЦК), что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа.

Были измерены зависимости магнитных свойств нанопроволок FeNi от диаметра. Измерения проводили перпендикулярно и продольно оси нанопроволок. Полученные результаты для коэрцитивной силы (H_c) представлены в табл. 1. Анализ данных показывает различия магнитных параметров вдоль оси нанопроволок и в перпендикулярном направлении, очевидно, связанные с анизотропией формы. Однако эти различия невелики, особенно для проводов с относительно большим диаметром (более 100 нм). Видно, что с уменьшением диаметра происходит резкое увеличение H_c , что обусловлено преимущественной ориентацией легких осей вдоль провода и усиленной магнитной анизотропией формы.

Таким образом, изменение геометрических размеров (диаметра и, соответственно, отношения размеров) сильно изменяет характеристики массива нанопроволок, приближая параметры сплава Fe-Ni (обычно магнитомягкого) к магнитожестким.

выводы

Рост нанопроволок из сплавов происходит аналогично росту нанопроволок из чистых металлов. Элементный состав нанопроволок FeCo соответствует составу ростового электролита. В случае нанопроволок из FeNi содержание железа значительно выше, чем в электролите. Это различие определяется различной диффузионной подвижностью ионов металлов. Структура железосодержащих нанопроволок в большинстве случаев определяется структурой железа (ОЦК). Лишь в случае высоких концентраций второго элемента (кобальта или никеля – более 70-85%) наблюдается ГЦК-структура. Структура нанопроволок из Со зависит от рН раствора – его повышение приводит к переходу в ГПУ-структуру. Магнитные свойства нанопроволок FeNi зависят от диаметра его уменьшение от 200 до 30 нм приводит к более чем десятикратному увеличению коэрцитивной силы. Магнитные свойства FeCo зависят от состава нанопроволок: максимальное значение коэрцитивной силы наблюдается в случае эквиатомного состава, а также при высоком содержании Со, что может быть связано с переходом в твердый раствор на основе кобальта.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках госзадания ФНИЦ "Кристаллография и фотоника РАН", магнитометрию проводили в МИСиС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Анищик В. // Наноматериалы и нанотехнологии. Минск: Изд-во БГУ, 2008. 375 с.
- 2. *Елисеев А.А., Лукашин А.В.* Функциональные наноматериалы / Ред. Третьяков Ю.Д. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
- 3. *Chakarvarti S.K., Vetter J.* // Nucl. Instrum Methods Phys. Res. 1991. V. 62. № 1. P.109.
- 4. *Vetter J., Spohr R.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 1993. V. 79. № 1–4. P. 691.
- 5. Martin C.R. // Science. 1994. V. 23. № 266. P. 1961.
- 6. Флёров Г.Н. // Вестн. АН СССР. 1984. № 4. С. 35.
- 7. *Masuda H., Fukuda K. //* Science. 1995. V. 268. P. 1466.
- Zhou W., Um J., Zhang Y., Nelson A.P., Nemati Z., Modiano J., Stadler B., Franklin R. // IEEE J. Electromagn., RF, Microwaves. 2019. V. 3. № 2. P. 134.
- Oleinikov V.A., Zagorski D.L., Bedin S.A. // Rad. Meas. 2008. V. 43. P. S635.
- Fert A., Piraux L. // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 200. № 1–3. P. 338.
- Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. Физические величины / Ред. Григорьев И.С., Мейлихов Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- 12. *Lupu N*. Electrodeposited Nanowires and Their Applications. Rijeka: InTech, 2010. 228 p.
- 13. *Vazquez M*. Magnetic Nano- and Microwires: Design, Synthesis, Properties and Applications. Woodhead Publishing, 2015. 870 p.
- Давыдов А.А., Волеин В.М. // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 96. С. 905.
- Mansouri N., Benbrahim-Cherief N., Chainet E., Charlot FT. Encinas, S. Boudinar, B. Benfedda, L. Hamadou, A. Kadri // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V.493. P. 165746.
- Kalska-Szostko B., Klekotka U., Olszewski W. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 484. P. 67.
- 17. Фролов К., Загорский Д., Любутин И. // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 105. Вып. 5. С. 297.
- 18. Загорский Д.Л., Фролов К.В., Бедин С.А. // ФТТ. 2018. Т. 60. Вып. 11. С. 2075.
- Frolov K.V., Lyubutin I.S., Zagorskii D.L., Bedin S.A., Perunov I.V., Artemov V.V., Khmelenin D.N., Sulyanov S.N., Doludenko I.M. // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 489. P. 165415.
- 20. Долуденко И.М., Загорский Д.Л., Фролов К.В. // ФТТ. 2020. Т. 62. Вып. 9. С. 1474.
- Sundar R.S., Deevi S.C. // Int. Mater. Rev. 2005. V. 50. № 3. P. 157.

Synthesis, Structure and Magnetic Properties of Nanowires from Alloys of Metals of the Iron Group

I. M. Doludenko^{1,} *, D. L. Zagorskiy^{1,} **, A. E. Muslimov¹, L. V. Panina², D. V. Panov^{1, 3}, D. R. Chairetdinova², S. A. Lukkareva²

¹Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics" RAS, Moscow, 119333 Russia ²National University of Science and Technology "MISiS", Moscow, 119049 Russia ³National Research University "Higher School of Economics", Moscow, 101000 Russia *e-mail: doludenko.i@vandex.ru

**e-mail: dzagorskiy@gmail.com

The dependence of the structure and composition of nanowires made of FeCo and FeNi alloys on the composition of the electrolyte and the conditions of preparation by the method of matrix synthesis is established. In the composition of FeNi nanowires, the iron content is significantly higher than in the growth solution, while in the case of FeCo, the composition corresponds to that of the electrolyte. It is shown that the structure of nanowires changes from fcc to bcc at an iron concentration of more than 25% for FeNi and 20% for FeCo. A comparison is made with pure Co nanowires, in which an hcp structure can be obtained with an increase in the pH value of the electrolyte. The dependence of the magnetic properties of FeCo and FeNi nanowires on the composition and diameter, respectively, has been studied. The maximum coercive force in FeCo nanowires is achieved with an equiatomic composition (45% Fe) and with a maximum cobalt content. A decrease in the diameter of FeNi nanowires (from 200 to 30 nm) leads to a great increase in the coercive force (from 80 to 950 Oe).

Keywords: matrix synthesis, nanowires, microscopy, elemental composition, structure, magnetic properties, coercive force.