05,12

Нанопроволоки из кобальта и никеля: зависимость структуры и магнитных свойств от условий получения и ионного облучения

© Д.Л. Загорский[1], Р.А. Макарьин[2,4], Н.С. Перов[2], К.В. Шаломов[3], И.М. Долуденко[1], В.В. Овчинников[3], Н.В. Гущина[3], Д.В. Панов[1]

[1] Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
Москва, Россия
[2] Физический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия
[3] Институт электрофизики УрО РАН,
Екатеринбург, Россия
[4] МИРЭА — Российский технологический университет,
Москва, Россия

E-mail: dzagorskiy@gmail.com

Поступила в Редакцию 6 марта 2025 г.
В окончательной редакции 6 марта 2025 г.
Принята к публикации 5 мая 2025 г.

Методом матричного синтеза получены массивы нанопроволок (НП) диаметром 100 nm из Ni и Co. Никелевые образцы были получены при различных температурах раствора электролита, а кобальтовые — при различных значениях его pH. Магнитные свойства исследованы методом вибрационной магнитометрии. Для Ni-НП обнаружено кратное увеличение намагниченности насыщения и коэрцитивной силы при росте температуры электроосаждения от 20 до 60 °C. Изменение pH кобальтового электролита от 3 до 5 приводит к изменению структуры НП, соответственно, от кубической к гексагональной, при заметном изменении магнитных параметров. Массивы НП были облучены ионами аргона с энергией 15 keV с флюенсами от $8.6 \cdot 10^{11}$ до $6.3 \cdot 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-2}$. При облучении Co-НП (с гексагональным типом решетки) наблюдается немонотонное изменение параметров гистерезиса — рост и последующий спад намагниченности насыщения и изменение коэрцитивной силы. В образцах на основе двух других типов НП влияние облучения неоднозначно. Облучение приводит к сильному изменению формы кончиков Co-НП.

Ключевые слова: матричный синтез, металлические нанопроволоки, ионное облучение, радиационные повреждения, электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, намагниченность насыщения, коэрцитивная сила.

DOI: 10.61011/FTT.2025.07.61194.32HH-25

1. Введение

Нанопроволоки (НП) являются условно-одномерными наноматериалами, которые представляют большой интерес как с точки зрения фундаментальной науки (квантово-размерные свойства), так и в плане практического применения (элементы микроэлектроники, устройства спинтроники, сенсоры) [1–3].

Распространенным способом их получения является матричный синтез — поры специальных ростовых матриц (темплатов) заполняются требуемым материалом. В качестве матрицы чаще всего выступают либо пористый оксид алюминия (ПОА) [4], либо трековая мембрана [5,6]. Как правило, поры заполняют металлами путем гальванического (электрохимического) осаждения [7]. Преимуществом матричного синтеза является его вариабельность [8]. Особенностями НП, получаемых этим методом, являются их малый (наноразмерный) диаметр, высокое аспектное отношение, огромное количество отдельных идентичных НП в конгломерате (массиве).

В свою очередь, изготовление НП из металлов группы железа дает возможность получения магнитных материалов новых типов. В этом случае контролируемое изменение формы и размера (структуры с высоким аспектным отношением), а также режима получения являются дополнительными эффективными способами изменения магнитных свойств [9,10].

В настоящей работе исследованы гомогенные однокомпонентные наноматериалы — НП из кобальта или никеля. Отметим, что исторически изучение магнитных НП началось именно с исследования этих простейших образцов. И хотя в настоящее время основное внимание уделяется синтезу и изучению свойств более сложных объектов (НП из сплавов, слоевых НП и более сложных структур), интерес к однокомпонентным НП по-прежнему сохраняется. НП из железа, кобальта и никеля начали исследовать уже в конце XX столетия. Сравнительные особенности синтеза таких НП и их магнитных свойств описаны в работах [11,12], а обзор широких возможностей их применения дан в [13]. Особенности получения НП из этих трех металлов

описаны в [14]. Ряд параметров НП из трех основных ферромагнитных материалов Fe, Co, Ni, а также описание возможности создания на таких НП больших градиентных полей приведены в [15].

Ряд работ посвящен НП из кобальта. Так, в [16] изучены особенности синтеза Co-НП в порах полимерной поликарбонатной мембраны с использованием импульсного осаждения. В работе [17] показано, что Co-НП, выращенные в ПОА методом импульсного осаждения из электролита с pH = 5, имеют гексагональную структуру; также показана сильная зависимость структуры и магнитных свойств от диаметра. В работе [18] Co-НП получены в порах мембраны из поликарбоната; использовался достаточно кислый электролит; процесс проводился при постоянном напряжении. НП имели гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру и были заметно текстурированы. В работе [19] Co-НП были выращены в порах ПОА с использованием переменного тока. Авторы [20] провели изучение НП из кобальта, выращенных в различных условиях. В обеих работах показано, что структура НП зависит от pH электролита.

Получение НП из никеля в [21–23] проводилось в матрице из ПОА. В [21] авторы описывают преимущества импульсного электроосаждения. В работе [22] для полученных образцов НП измерены петли гистерезиса при различных температурах, определена температурная зависимость основных магнитных характеристик. В работе [23] для НП, полученных методом импульсного осаждения, были изучены электропроводность и изотермическое намагничивание. В [24] для электроосаждения использовали полимерную поликарбонатную матрицу: предложенным двухступенчатым способом были получены полые трубки с контролируемой толщиной стенок.

Приведенные примеры показывают, что характеристики исследуемых однокомпонентных НП зависят от условий получения и определяются многими факторами. В настоящей работе изучено влияние кислотности раствора электролита на структуру и свойства Co-НП, а также температуры роста на свойства Ni-НП.

Важным фактором, который может влиять на свойства материала, является радиационное воздействие. В последнее время широкое распространение приобретают методы, использующие пучки ускоренных ионов для целенаправленной модификации свойств материалов [25]. Кроме того, актуальным является использование ионного облучения для оценки радиационной стабильности материалов в имитационных экспериментах [26,27]. Простейшая схема воздействия ионов на материал состоит в том, что при его бомбардировке высокоэнергетическими частицами происходит частичная передача энергии этих частиц, приводящая к смещению атомов кристаллической решетки, что вызывает образование дефектов различных типов. При использовании тяжелых ионов с энергиями от нескольких десятков до нескольких сотен keV в подавляющем большинстве случаев образуются плотные каскады атомных смещений. В ходе облучения и на последующих этапах возможно как накопление этих дефектов, так и частичная аннигиляция радиационных дефектов. Последняя может проходить, например, на границах зерен или других структурных неоднородностях. Все эти процессы могут обуславливать различные эффекты, иногда называемые радиационно-стимулированными. Обзоры современного состояния вопроса о влиянии радиационного облучения на кристаллы и металлические материалы приводятся в ряде работ, например, в книге [28].

Можно предположить, что в случае одномерных наноструктур эффект радиационного воздействия имеет некоторую специфику. Однако к настоящему времени предпринимались лишь небольшое количество попыток изучения эффекта в НП. Так, в книге [28], посвященной радиационному воздействию на наноструктуры различных типов, отмечается, в частности, что в таких материалах велика роль поверхности и поверхностной энергии. Соответственно, эти материалы характеризуются избытком свободной энергии и являются существенно неравновесными. Это обстоятельство может приводить к специфической эволюции наноструктуры при радиационных воздействиях и сопровождаться изменением характеристических свойств. В работе [29] предложено несколько вариантов поведения наноматериалов при облучении. Наличие значительного количества поверхностей раздела (высокой доли поверхности) способствует стоку (удалению) возникающих радиационных дефектов. Радиационные дефекты будут способствовать аннигиляции наноструктурированности, например, к переходу в аморфное состояние. Облучение может приводить также и к рекристаллизации.

Эффект облучения НП изучался в ряде экспериментальных работ. В [30] описана ионно-лучевая модификация НП из никеля и кобальта ионами хлора с энергией 3 MeV. Методами микроскопии обнаружен ряд изменений морфологии поверхности и уменьшение оксидного слоя на поверхности НП. В работе [31] проводилось облучение серебряных НП ионами гелия с энергией 5 MeV. При достижении некоторого порогового значения (флюенс $10^{16}\,\mathrm{cm}^{-2}$) наблюдалось превращение кристаллической структуры в аморфную. Авторы [32] облучали сходные НП из серебра протонами с энергией 3 MeV и показали, что уже при флюенсе $10^{14}\,\mathrm{cm}^{-2}$ НП „приваривались“ друг к другу, образуя сеть НП. При облучении серебряных НП ионами углерода с энергией 5 MeV при флюенсе $10^{16}\,\mathrm{cm}^{-2}$ в работе [33] сначала происходило увеличение электропроводности образца (за счет образования контактов между проводами), а затем наблюдалось уменьшение электропроводности (за счет увеличения степени дефектности НП).

В работе [34] нами изучалось воздействие тяжелых ионов Ar^+ и Xe^+ с энергией 20 keV на НП из никеля и никелевого сплава. Обнаружены изменения топографии НП — изгибы и области оплавления; их характер зависит от флюенса ионов и объясняется т. н. „областями термических пиков (thermal spikes)“ — наномасштабными областями взрывного энерговыделения, представля-

ющими собой термализованные области прохождения плотных каскадов атомных смещений, разогреваемых до нескольких тысяч градусов. В работе [35] исследовано воздействие на никелевый сплав пучка ионов C^+ и H^+ со значительно более высокой энергией, 250 keV; но и в этом случае основную роль в изменениях НП играли термические пики.

Имеется ряд работ, использовавших ионное облучение для модификации магнитных свойств наноструктур. Так, в работах [36–38] показано влияние облучения ионами He^+ на тип анизотропии в многослойных ультратонких пленках Co|Pt и Co|Pd, что позволило наблюдать топологический эффект Холла в магнитных скирмионах [39]. В работах [40,41] показана возможность использования имплантации ионов He^+ в тонких пленках Ta|CoFeB|MgO и Co|Pt для модификации поверхностного взаимодействия Дзялошинского–Мории. В статье [42] исследовано формирование в тонких пленках сплава $Fe_{0.6}Al_{0.4}$ под воздействием облучения ионами ксенона с энергией 160 MeV наноструктур, представляющих собой ферромагнитные включения в парамагнитной, но хорошо намагниченной матрице. Однако в перечисленных работах не рассматривались одномерные структуры — нанопроволоки.

Подводя итог, можно отметить, что работ по эффектам радиационного воздействия на НП совсем немного, в них использовались различные типы облучения, и они посвящены различным эффектам, проявляющимся при облучении, в силу чего сравнивать полученные результаты достаточно сложно. При этом работ по влиянию облучения на магнитные характеристики НП практически нет. В этой связи задачей второй части настоящей статьи было изучение радиационного воздействия (использовалось облучение тяжелыми ионами низкой энергии) на полученные НП трех типов и выявление изменения их магнитных характеристик.

Отметим, что в случае НП интерес к радиационным эффектам вызван в первую очередь необходимостью исследования радиационной стабильности полученного материала. Кроме того, при этом изучается возможность радиационной модификации: эффект направленного изменения свойств при различных видах облучения известен для пленок и объемных материалов [25,28]. Можно предположить, что и для НП можно подобрать облучение, приводящее к изменению эксплуатационных параметров в нужном направлении, например, повышение коэрцитивной силы.

2. Методика эксперимента

2.1. Материалы и приборы

В качестве ростовых (темплатных) матриц для синтеза образцов использовались полимерные трековые мембраны (ядерные фильтры) производства ОИЯИ (г. Дубна), толщиной $12\,\mu$m, с диаметром пор 100 nm и поверхностной плотностью порядка $10^9\,\text{cm}^{-2}$. Подготовка матриц заключалась в предварительной очистке их поверхности и создании на ней тонкого (толщиной $1-2\,\mu$m) токопроводящего слоя из меди с одной стороны. Слой создавался путем двухступенчатой металлизации: термическим распылением меди в вакууме с последующим гальваническим „доращиванием“ (также медью) до требуемой толщины.

Полученные пористые матрицы с металлизированной поверхностью затем использовались в качестве матрицы (темплата) для получения НП путем „загрузки“ требуемого металла в поры методом электроосаждения. Для этого мембрана помещалась в гальваническую ячейку, причем нанесенный металлический слой являлся катодом. Процесс проводился по двухэлектродной схеме; при осаждении никеля или кобальта использовались никелевый или кобальтовый аноды соответственно.

При синтезе Ni-НП использовался раствор состава $NiSO_4 \cdot H_2O$ — 200 g/l; $NiCl_2$ — 30 g/l; H_3BO_3 — 25 g/l; лаурил-сульфат натрия — 1 g/l (т. н. электролит Уоттса). Процесс проводился при постоянном напряжении 1.5 V. Синтез Ni-НП проводился при различных температурах: первоначально при 20, 40 и 60 °C и затем — при 35 °C.

При синтезе Co-НП использовался базовый раствор следующего состава: $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ — 320 g/l; H_3BO_3 — 40 g/l. Кислотность раствора изменялась и при этом контролировалась pH-метром. Из исходного раствора (с pH около 4) путем добавления малых количеств кислоты или щелочи было получено два типа электролитов. Так, растворы с высокой кислотностью (pH около 3) были получены путем добавления в исходный раствор серной кислоты. Растворы с малой кислотностью (pH около 5) были получены путем добавления раствора аммиака. Использование этих электролитов позволило получить два типа образцов Co-НП. Во всех случаях процесс проводился при напряжении 0.9 V при температуре 35 °C.

Отметим, что выбор режимов был обусловлен имеющимися данными: так, из литературы известно, что структура кобальта может меняться при изменении pH электролита, а из справочников по электрохимии известно о сильной зависимости электроосаждения никеля от температуры.

Перед облучением и перед всеми исследованиями (кроме предварительного рентгенофазового) с полученных образцов удалялась ростовая полимерная матрица. Матрица является диэлектриком, и ее наличие исказило бы результаты и облучения, и микроскопического анализа. Удаление матрицы проводилось стандартным методом — путем ее растворения в концентрированном растворе щелочи NaOH при температуре 50–60 °C. Затем образцы, после отделения представлявшие собой массив из НП, закрепленных на общем ростовом основании из меди (параллельном поверхности ростовой матрицы), промывались в дистиллированной воде и высушивались на воздухе.

Режимы облучения ионами Ar^+ НП из никеля и кобальта: энергия ионов E, плотность тока пучка j, ширина диафрагмы L, скорость перемещения мишени v, число проходов n, время облучения t, флюенс ионов F

№ п/п	E, keV	j, μA/cm^{-2}	L, mm	v, mm/s	n	t, s	F, cm^{-2}
1	15	100	С использованием линейного затвора с экспозицией 0.00138 s		1	0.00138	$8.6 \cdot 10^{11}$
2					10	0.0138	$8.6 \cdot 10^{12}$
3			3	30	1	0.1	$6.3 \cdot 10^{13}$
4			30	30	1	1	$6.3 \cdot 10^{14}$
5			30	30	10	10	$6.3 \cdot 10^{15}$

2.2. Облучение

Ионно-лучевую обработку приготовленных НП трех типов проводили непрерывными пучками ионов Ar^+ на установке ИЛМ-1, оснащенной технологическим ионным источником „ПУЛЬСАР-1М“ на основе тлеющего разряда низкого давления с холодным полым катодом [43]. Были использованы ионы Ar^+ с энергией $E = 15$ keV, плотность ионного тока составляла $j = 100\,\mu$m/cm^2, флюенс ионов $F = 8.6 \cdot 10^{11}$–$6.3 \cdot 10^{15}$ cm^{-2}. Часть образцов облучали, перемещая над ними пластину с отверстием определенной ширины (3 и 30 mm) со скоростью 30 mm/s. Это позволило избежать существенного нагрева образцов в ходе облучения. Низкие флюенсы ионов $8.6 \cdot 10^{11}$ и $8.6 \cdot 10^{12}$ cm^{-2} набирали с помощью линейного затвора (экспозиционной диафрагмы) с электромагнитным приводом с целью задания малых экспозиций (0.001–1 s) [44]. Режимы облучения НП приведены в таблице.

Значения средних проективных пробегов ионов Ar^+ в исследуемых материалах, рассчитанные с помощью метода моделирования Монте-Карло в программе SRIM [45], составляют ~ 7.5 nm для ионов с энергией 15 keV.

На исходных образцах и образцах после облучения были выполнены исследования структуры и магнитных свойств.

2.3. Структурные исследования

Контроль образцов (исходных и после облучения) был проведен рентгеновским и микроскопическим методами. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре RIGAKU Miniflex (CuK_α, $U = 40$ kV, $I = 15$ mA, интервал углов 20–100°, шаг 0.2°). Исследования сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) проведены на приборах JEOL JSM 6000 plus (режим вторичных электронов, ускоряющее напряжение 15 kV; предварительные исследования) и SCIOS (режим вторичных электронов, ускоряющее напряжение 2 kV, ток 10 nA; изображения с высоким разрешением).

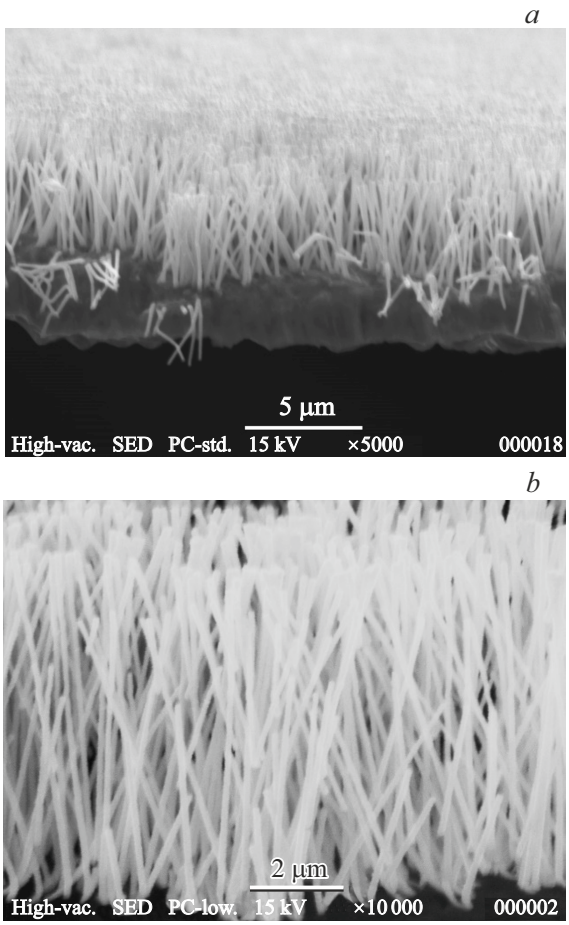

Рис. 1. СЭМ-изображение полученных образцов: *a*) Ni-НП, *b*) Co-НП (с кубической решеткой).

2.4. Магнитные измерения

Магнитные измерения проводились на магнетометре с вибрирующим образцом модели LakeShore 7407 (США) в полях до 16 kOe при комнатной температуре. Измерения петель гистерезиса проводились при двух взаимно перпендикулярных ориентациях образца: в плоскости и перпендикулярно плоскости медной подложки, соответствующих направлениям перпендикулярно осям НП и вдоль осей НП. Исследуемые образцы имели форму

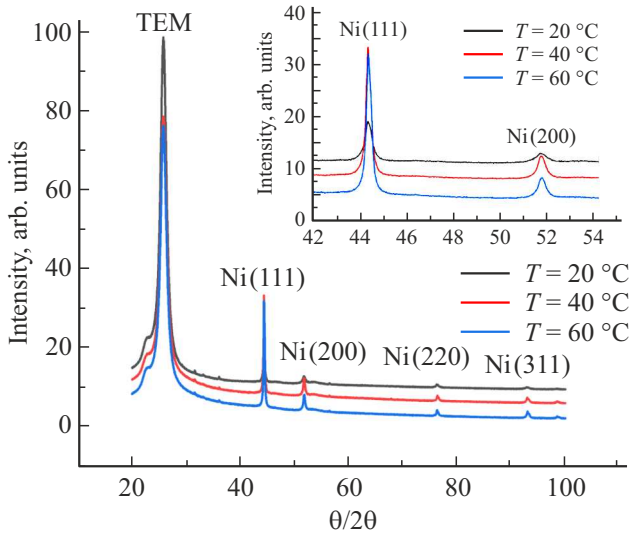

Рис. 2. Дифрактограмма образцов НП из Ni, полученных при температурах 20, 40 и 60 °C (обозначены на рисунке); линии никеля проиндицированы, ТЕМ-пик матрицы; на врезке — фрагмент дифрактограммы.

прямоугольников (площадью 9–11 mm^2), которые крепились на измерительный шток так, чтобы направление магнитного поля в одном из случаев (поле в плоскости) совпадало с большей стороной образца. По полученным петлям гистерезиса были определены намагниченность насыщения, остаточная намагниченность и коэрцитивная сила (КС).

3. Результаты и обсуждение

Были получены три типа никелевых НП (с разной температурой синтеза) и два типа кобальтовых НП (при различных pH электролита).

3.1. Аттестация массива НП

Примеры СЭМ-изображений полученных массивов НП (после отделения полимерной матрицы) приведены на рис. 1.

Анализ изображений показывает, что образовавшиеся структуры имеют вид множества (массива) длинных нитей — НП. Все НП имеют длину порядка 5–7 μm (что соответствует условиям роста — в частности, протекшему заряду), а их диаметр соответствует диаметру поровых каналов 100 nm.

Для всех образцов были проведены рентгенофазовые исследования. На рис. 2 приведена дифрактограмма никелевых образцов, а на рис. 3 — кобальтовых.

Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы с Ni-НП имеют ГЦК-структуру. Рост температуры осаждения приводит к уменьшению ширины пика, что, скорее всего, вызвано увеличением размера зерна. Структура Co-НП зависит от условий синтеза. Так, при росте в электролите с pH ≈ 3 образовывались НП с кубической решеткой, тогда как уменьшение кислотности (pH ≈ 5) приводило к получению НП с гексагональной решеткой. Отметим, что влияние кислотности раствора на рост Co-НП наблюдалось и ранее — в [19,20] показано, что уменьшение кислотности электролита приводит к переходу от кубической структуры к гексагональной. Однако описанные результаты были получены для других матриц (ПОА) и иных условий осаждения.

Дальнейшая работа проводилась с аттестованными образцами нескольких типов — три типа образцов с НП из никеля (с кубической структурой), полученных при различной температуре, и образцы с НП из кобальта (с кубической и гексагональной структурой).

3.2. Магнитометрия исходных образцов

На рис. 4 приведены полученные петли гистерезиса для образцов никеля, синтезированных при различных температурах.

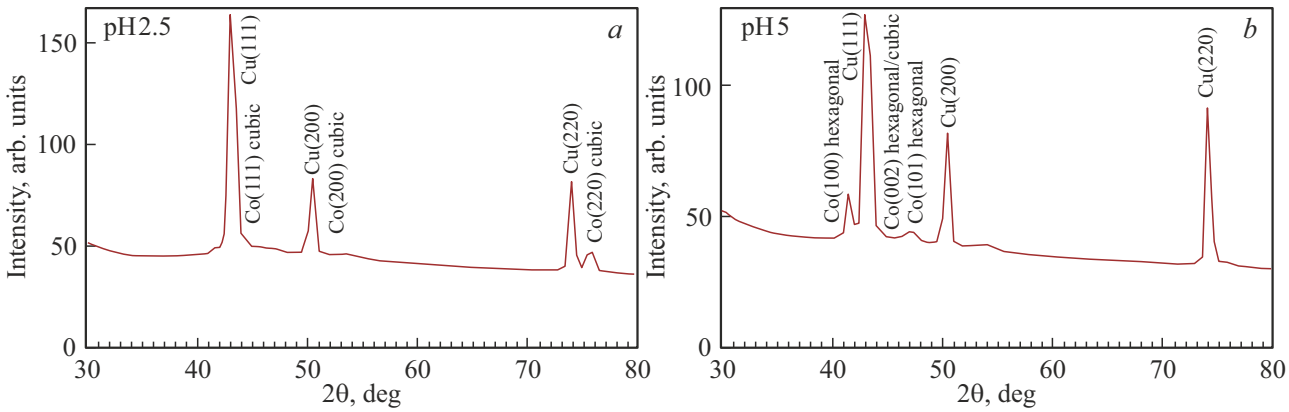

Рис. 3. Дифрактограмма образцов НП из Co, полученных с использованием электролита с *a*) pH = 3 и *b*) pH = 5; обозначены линии кобальта и меди.

Наблюдаемые отличия петель гистерезиса при двух ориентациях магнитного поля связаны с влиянием анизотропии формы как самих НП, так и образцов, на которых проводились измерения. По результатам проведенных измерений были оценены основные магнитные параметры, значения которых приведены на рис. 5.

Анализ петель гистерезиса и данных таблицы позволяет сделать вывод о том, что температура электроосаждения сильно влияет на основные магнитные параметры. Повышение температуры от 20 до 60 °C приводит к трехкратному увеличению намагниченности насыщения и двукратному увеличению коэрцитивной силы. Принимая во внимание вывод об увеличении размера кристаллита (сделанный на основании рентгеновских данных), можно предположить, что повышение температуры приводит к заметному увеличению скорости роста и увеличению дефектности этих кристаллитов. Исходя из полученных результатов, образец для последующих экспериментов (облучения) был выращен при температуре 35 °C.

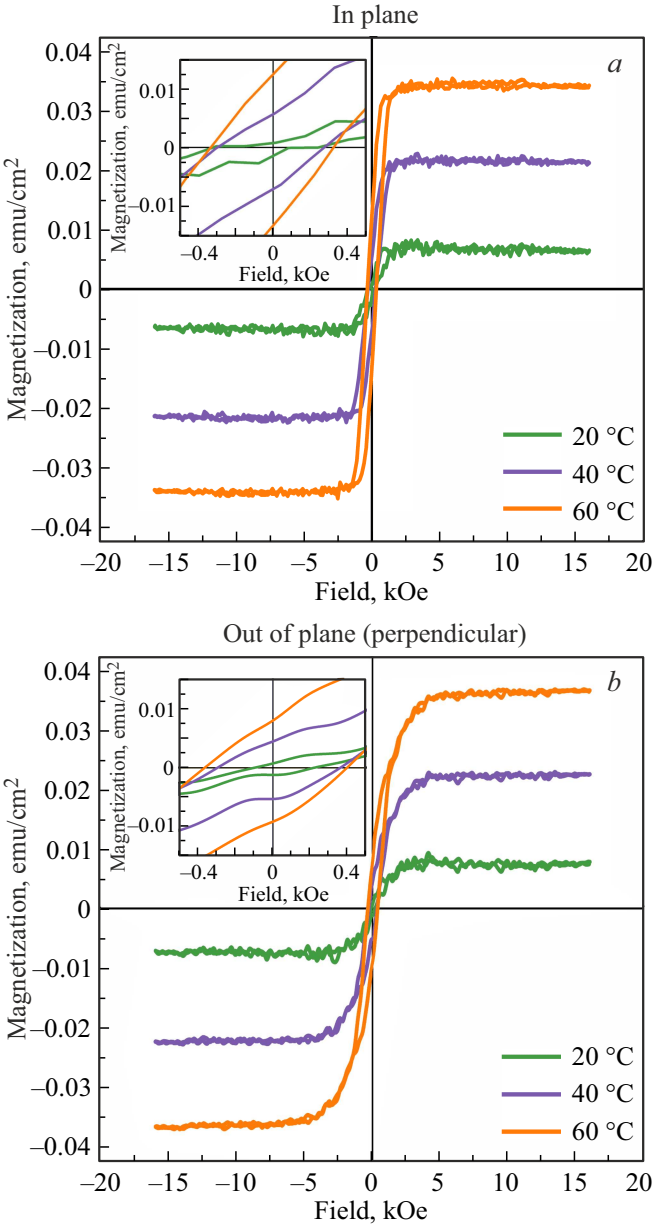

Рис. 4. Петли гистерезиса образцов Ni-НП, полученных при различных температурах (обозначены на рисунке), при различных ориентациях внешнего магнитного поля: *a*) in-plane, *b*) out-of-plane.

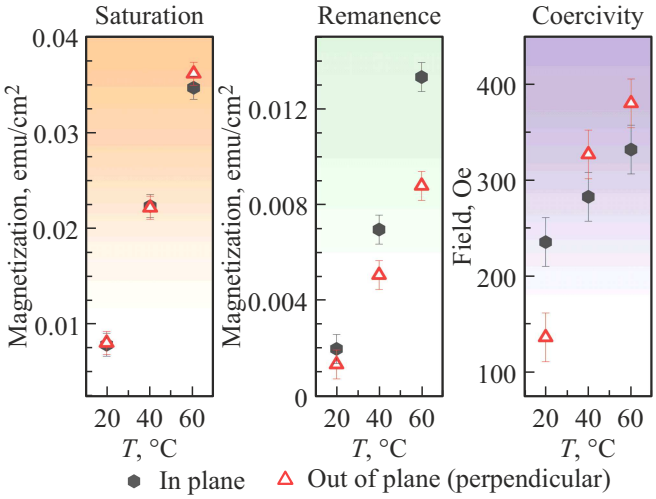

Рис. 5. Зависимости намагниченности насыщения, остаточной намагниченности и коэрцитивной силы от температуры.

Два типа образцов кобальта с различными кристаллическими решетками, выявленными рентгеновским методом, продемонстрировали заметно отличающиеся магнитные параметры (описано ниже).

3.3. Ионное облучение

Изучалось влияние облучения на магнитные свойства образцов Ni-НП, полученных при температуре 35 °C, и образцов Co-НП в кубической и гексагональной модификации. Были проведены серии их облучений ионами. Условия эксперимента описаны выше. Флюенсы последовательно увеличивались и составляли $8.6 \cdot 10^{11}$, $8.6 \cdot 10^{12}$, $6.3 \cdot 10^{13}$, $6.3 \cdot 10^{14}$ и $6.3 \cdot 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-2}$. (При последующем обсуждении и на графиках будет указываться только порядок величины флюенсов).

3.4. Исследования структуры образцов после облучения

Полученные СЭМ-изображения трех типов НП после облучения с максимальным флюенсом приведены на рис. 6.

Анализ полученных изображений показывает, что Ni-НП даже после самого высокого флюенса ионов не меняют своей морфологии — очевидно, это связано с их достаточно высокой радиационной стабильностью. А вот Co-НП изменяются значительно. Происходит изменение

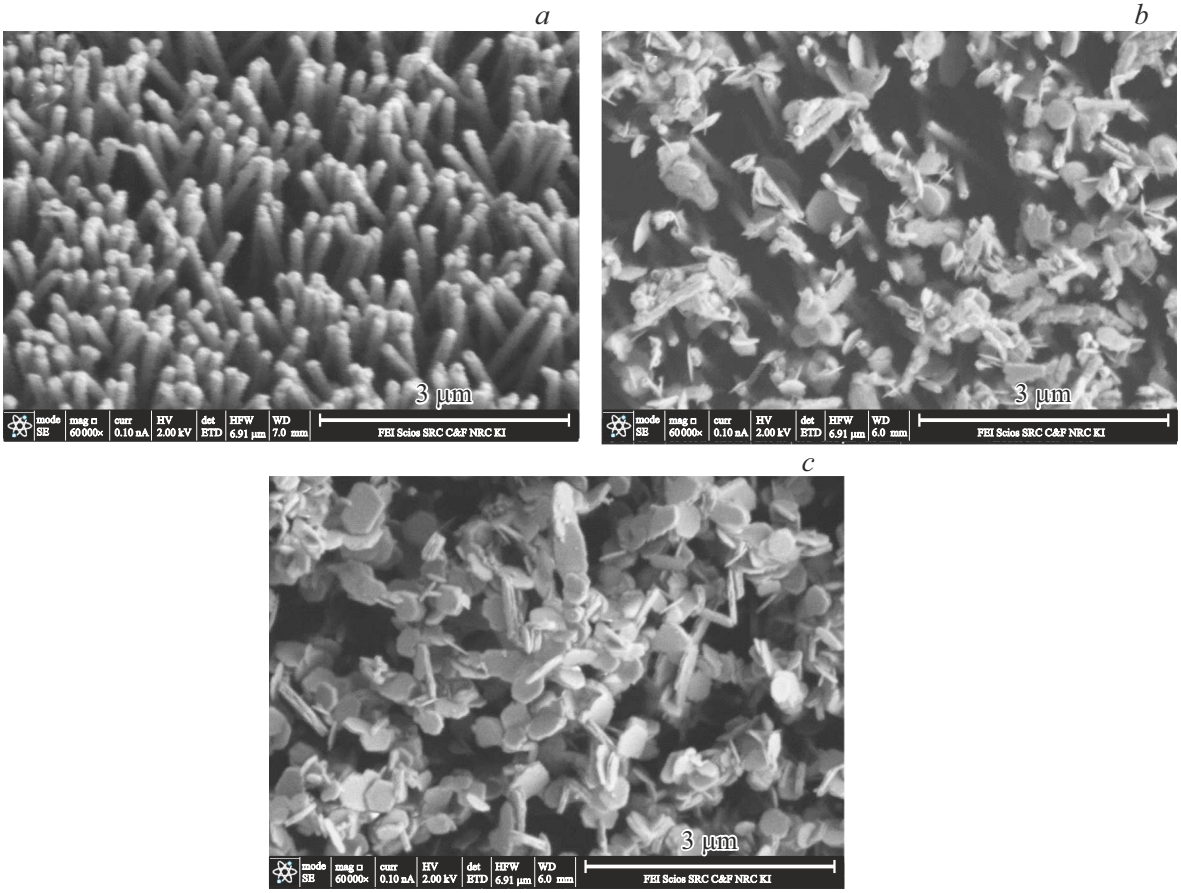

Рис. 6. Микрофотографии образцов после облучения с максимальным флюенсом: *a*) никелевые образцы, *b*) образцы НП из кубического кобальта, *c*) образцы НП из гексагонального кобальта.

в основном кончиков НП — очевидно, что другие, „глубинные“ части НП в меньшей степени подвергаются воздействию облучения из-за их экранировки соседями. Можно отметить, что иногда образующиеся структуры имеют гексагональную форму. Теоретически — с учетом плотности НП и угла падения пучка облучающих ионов — можно примерно оценить длины искаженных частей НП: от 0.7 до $1.5\,\mu$m. Это составляет приблизительно 10–20% от исходной длины НП, таким же является и изменение объема.

Отметим, что температура плавления кобальта достаточно высока (1495 °C); такая температура не может быть достигнута в экспериментах по облучению (отметим, что и температура плавления объемного никеля весьма высока и также не достигается при облучении НП). Возможной причиной наблюдаемых изменений Co-НП может быть рекристаллизация, стимулированная облучением. (Также возможно образование оксидов, однако это представляется менее вероятным). Существенным различием между кобальтом и никелем является то, что теплопроводность кобальта почти в полтора раза меньше, чем у никеля; этот фактор может приводить к значительно большему нагреву кончиков кобальтовых НП при облучении.

Известно, что т. н. „радиационная тряска“ [46,47] упругими и ударными волнами увеличивает миграционную подвижность атомов. Коэффициент диффузии может возрастать в тысячи раз. Ранее в работах [48,49] было показано, что при ионном облучении миграционная подвижность атомов увеличивается многократно, что приводит к процессам рекристаллизации при более низких температурах, причем для разных материалов снижение температуры рекристаллизации будет различным. (Ранее отмечалось, что различие в поведении разных материалов труднопредсказуемо даже для объемных материалов и тем более для нанообъектов.) Впрочем, возможно и окисление кончиков НП: так, склонность к усилению окисления на воздухе была показана в [50], где было показано, что на поверхности кобальтсодержащих НП образуются оксиды, имеющие гексагональный габитус. Для точного определения причины изменения формы НП, состава полученных структур и эффекта в зависимости от флюенса ионов планируются дополнительные исследования.

Важно отметить, что проведенные рентгенофазовые исследования тех же образцов не выявили их существенных отличий от исходных.

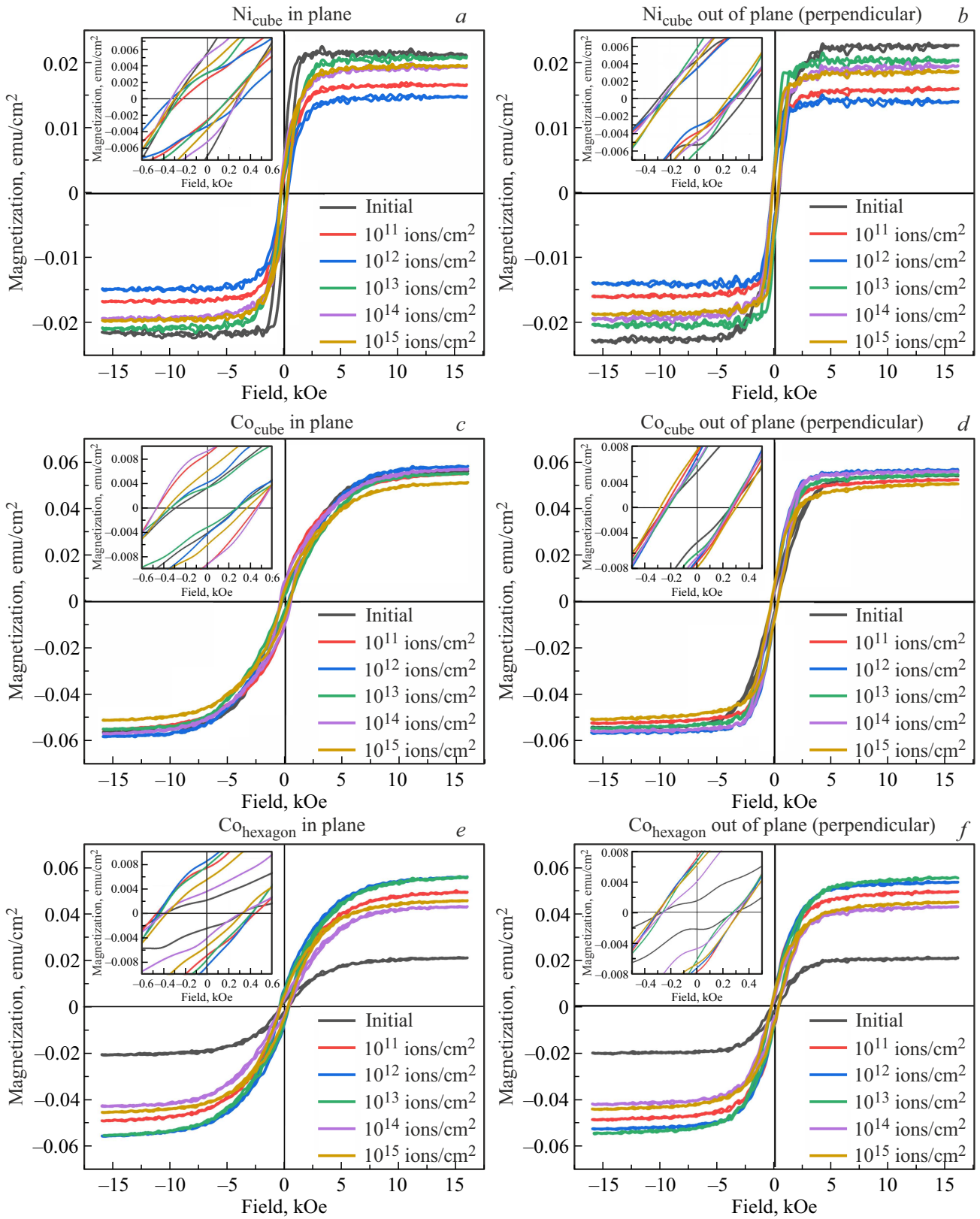

Рис. 7. Магнитные параметры. Петли гистерезиса трех серий облученных образцов в двух ориентациях относительно внешнего магнитного поля: *a, c, e* — поле в плоскости образца; *b, d, f* — перпендикулярно плоскости образца.

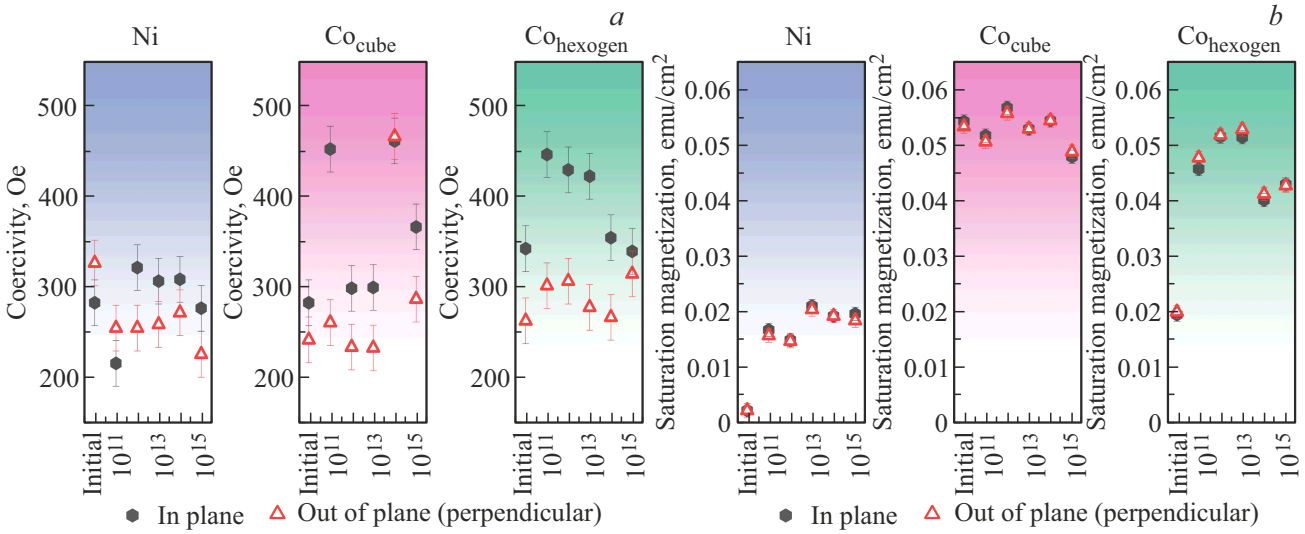

Рис. 8. Сводные данные по всем образцам для *a*) коэрцитивности и *b*) намагниченности насыщения. (В подписях величин флюенса ионов даны лишь порядки величин).

3.5. Магнитометрия облученных образцов

Для всех серий образцов были измерены петли гистерезиса. На рис. 7 и 8 приведены полученные кривые (для двух направлений прилагаемого магнитного поля).

Для всех типов образцов (как исходных, так и облученных) ось легкого намагничивания направлена вдоль осей НП, что подтверждается более сильным наклоном петель гистерезиса для ориентации магнитного поля out-of-plane. При этом КС в направлении in-plane выше, чем в направлении out-of-plane. Такое поведение отличается от поведения отдельных вытянутых объектов (например, единичного стержня) и может объясняться как взаимодействием НП между собой, так и тем, что НП в массиве имеют некоторый разброс наклонов (средние расстояния между НП составляли 200–300 nm, а угол наклона варьировался в пределах до $\pm 20^\circ$). Стоит отметить, что в рассмотренных выше работах магнитные измерения давали различную корреляцию величины КС и направления легкой оси: в одних работах КС была больше в направлении НП (например, в [19]), в других работах большая КС наблюдалась в направлении перпендикулярном НП [20].

3.6. Влияние ионного облучения

Сравнение полученных данных показывает различие между образцами. Облучение образцов Co-НП с кубическим типом решетки приводит к немонотонному изменению намагниченности насыщения (рост, затем спад) и коэрцитивной силы (спад, затем рост). Для Ni-НП (ГЦК) облучение не приводит к изменению намагниченности насыщения и остаточной намагниченности, коэрцитивная сила возрастает в направлении трудного намагничивания. Разное поведение никеля и кобальта при облучении может быть связано с различием в параметрах магнитокристаллической анизотропии; подобное отличие откликов на внешнее воздействие отмечалось, например, в работах [46,47].

Наиболее сильные изменения наблюдаются при облучении НП из гексагонального кобальта. При этом с ростом флюенса ионов магнитные параметры — намагниченность насыщения и КС — изменяются немонотонно: сначала наблюдается значительный рост, а затем небольшой спад.

Немонотонный характер изменений можно объяснить наличием различных механизмов воздействия ускоренных ионов на изученные материалы. Это образование единичных пар Френкеля, формирование комплексов дефектов, содержащих внедряемые атомы, плотных каскадов атомных смещений, а также аннигиляция существующих дефектов. Возможно, что конкуренция (совместное действие) этих факторов приводит на первом этапе к возрастанию дефектности структуры, а затем (при достижении определенного граничного значения) к ее релаксации (аннигиляции дефектов, их стоку на границах зерен или границах НП, и т. п.).

Причиной сложных зависимостей может быть и неравномерность воздействия на различные части НП: к этому приводит взаимная экранировка (наличие теневых областей) в массиве НП. Кроме того, при используемой энергии средний проективный пробег ионов аргона составляет ~ 7 nm, что значительно меньше диаметра НП (100 nm). Вследствие этого изменения в различных частях НП могут быть неравномерными и объемный вклад облученных частей НП в изменение свойств может составлять незначительную долю.

Поскольку рентгеновские исследования не выявили значительных структурных изменений при облучении, можно утверждать, что магнитные измерения в данном

случае являются более чувствительными к радиационному облучению. С другой стороны, микроскопия выявила заметные изменения морфологии, но не целых НП, а лишь их кончиков (что, очевидно, связано с наибольшим воздействием облучения именно на концы НП). Для определения того, что происходит на концах НП — рекристализация или окисление — требуются дополнительные эксперименты. Отметим, что в настоящей работе микроскопия оценивала локальные изменения лишь частей НП, тогда как магнитометрия и рентгеноструктурный анализ давали интегральную картину

4. Выводы

1. При увеличении температуры роста Ni-НП от 20 до 60 °C их намагниченность насыщения и коэрцитивная силу увеличивались в три и два раза (соответственно). При росте Co-НП в электролите с pH ≈ 3 образовывались структуры с кубической решеткой, тогда как уменьшение кислотности (pH ≈ 5) приводило к получению НП с гексагональной решеткой. Намагниченность насыщения НП из кубического кобальта примерно в три раза превосходила эту характеристику в НП из гексагонального кобальта, тогда как величины КС были примерно одинаковыми.

2. Для всех образцов следует отметить подобие вида петель гистерезиса для измерений в двух геометриях — магнитное поле „in-plane“ и „out-of-plane“, что свидетельствует об относительной изотропности образцов.

3. Для всех образцов коэрцитивная сила в направлении „in-plane“ выше, чем в направлении „out-of-plane“, что может объясняться как взаимодействием соседних НП, так и их некоторым наклоном в разных направлениях.

4. Сравнение двух модификаций Co-НП — кубической и гексагональной — показали, что во втором случае воздействие ионного облучения значительно сильнее. Это может быть связано с меньшим межплоскостным расстоянием в структуре ГПУ кобальта.

5. Облучение НП из гексагонального кобальта вызывает немонотонные изменения их магнитных параметров: сначала наблюдается значительный рост намагниченности насыщения и коэрцитивной силы, а затем некоторый спад этих параметров. Такая зависимость может объясняться конкуренцией различных эффектов ионного облучения. В Ni-НП и НП из кубического кобальта выявить систематическую связь изменений с флюенсом ионов не удалось.

6. Ионное облучение сильно меняет топографию концов Co-НП. Форма Ni-НП при аналогичном воздействии не изменяется.

Можно также сделать вывод о том, что изменение условий роста массивов НП и/или их последующее облучение ионами могут быть эффективными способами регулирования их магнитных характеристик.

Благодарности

Авторы благодарны Ю.А. Алехиной (Физфак МГУ) за помощь в измерении магнитных параметров и В.В. Артемову (НИЦ КИ) за прецизионные СЭМ-исследования.

Финансирование работы

Р.А. Макарьин благодарит фонд „Базис“ за стипендиальную поддержку. Синтез образцов, их микроскопия и рентгеновские исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП „Структурная диагностика материалов“ Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатовский институт“ при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения государственного задания НИЦ „Курчатовский институт“. Исследование и анализ магнитных свойств выполнены в рамках Государственного задания МГУ им. М.В. Ломоносова. Ионное облучение образцов и анализ радиационных изменений проведены в рамках государственного задания ФГБУН Института электрофизики Уральского отделения РАН (тема № 125020601676-4).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] А.А. Елисеев, А.В. Лукашин. Функциональные наноматериалы. Физматлит, М. (2010). 456 с.
[2] В.М. Анищик, В.Е. Борисенко, С.А. Жданок, Н.К. Толочко, В.М. Федосюк. Наноматериалы и нанотехнологии. Изд-во БГУ, Минск (2008). 372 с.
[3] В.Е. Борисенко, А.Л. Данилюк, Д.Б. Мигас. Спинтроника. Лаборатория знаний, М. (2017). 229 с.
[4] H. Masuda, K. Fukuda. Sci. **268**, *5216*, 1466 (1995).
[5] C.R. Martin. Sci. **266**, *5193*, 1961 (1994).
[6] N. Lupu. Electrodeposited Nanowires and Their Applications. InTech, Croatia (2010). 236 p.
[7] M. Vazquez. Magnetic Nano- and Microwires: Design, Synthesis, Properties and Applications. Elsevier-Woodhead Publishing, Amsterdam (2015). 847 p.
[8] А.Д. Давыдов, В.М. Волгин. Электрохимия **52**, *9*, 905 (2016). [A.D. Davydov, V.M. Volgin. Russ. J. Electrochem. **52**, *9*, 806 (2016).]
[9] С.В. Вонсовский. Магнетизм. Наука, М. (1984). 200 с.
[10] Л.В. Киренский. Магнетизм. Наука, М. (1967). 196 с.
[11] D.J. Sellmyer, M. Zheng, R. Skomski. J. Phys.: Condens. Matter **13**, *25*, R433 (2001).
[12] H. Zeng, R. Skomski, L. Menon, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, D.J. Sellmyer. Phys. Rev. B **65**, *13*, 134426 (2002).
[13] L. Piraux. Appl. Sci. **10**, *5*, 1832 (2020).
[14] T. Mehmood, A. Mukhtar, B. Shahzad Khan, K. Wu. Int. J. Electrochem. Sci. **1**, *8*, 6423 (2016).
[15] Yu.P. Ivanov, J. Leliaert, A. Crespo, M. Pancaldi, C. Tollan, J. Kosel, A. Chuvilin, P. Vavassori. ACS Appl. Mater. Interfaces **11**, *4*, 4678 (2019).

[16] J. Verbeeck, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, L. Cagnon, C. Bougerol, G. Tourillon. J. Electrochem. Soc. **150**, *10*, E468 (2003).
[17] Y. Yang, Y. Chen, Y. Wu, X. Chen, M. Kong. J. Nanomater. **2010**, 793854 (2010).
[18] J. Duan, J. Liu, T.W. Cornelius, H. Yao, D. Moa, Y. Chen, L. Zhang, Y. Sun, M. Hou, C. Trautmann, R. Neumann. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **267**, *16*, 2567 (2009).
[19] F. Li, T. Wang, L. Ren, J. Sun. J. Phys.: Condens. Matter **16**, *45*, 8053 (2004).
[20] A. Lobo Guerrero, A. Encinas, E. Araujo, L. Piraux, J. de la Torre Medina. J. Phys. D: Appl. Phys. **56**, *6*, 065003 (2023).
[21] K. Nielsch, F. Müller, A.-P. Li, U. Gösele. Adv. Mater. **12**, *8*, 582 (2000).
[22] N. Adeela, K. Maaz, U. Khan, S. Karim, M. Ahmad, M. Iqbal, S. Riaz, X.F. Han, M. Maqbool. Ceram Int. **41**, *9 Part B*, 12081 (2015).
[23] 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**, *47–51*, 5241 (2008).
[24] Y.H. Chen, J.L. Duan, H.J. Yao, D. Mo, T.Q. Liu, T.S. Wang, M.D. Hou, Y.M. Sun, J. Liu. Physica B **441**, 1 (2014).
[25] В.В. Овчинников. В кн.: Электрофизика на Урале: четверть века исследований / Под ред. В.Г. Шпака. УрО РАН, Екатеринбург (2011). Гл. 13.
[26] Н.В. Гущина, К.В. Шаломов, В.В. Овчинников, Н.С. Банникова, М.А. Миляев. ФММ **121**, *12*, 1271 (2020). [N.V. Gushchina, K.V. Shalomov, V.V. Ovchinnikov, N.S. Bannikova, M.A. Milyaev. Phys. Metals. Metallogr. **121**, *12*, 1168 (2020).]
[27] Н.В. Гущина, В.В. Овчинников, Ф.Ф. Махинько, Н.В. Катаева, В.И. Воронин, В.И. Бобровский, В.В. Сагарадзе. ФММ **122**, *3*, 329 (2021). [N.V. Gushchina, F.F. Makhin'ko, V.V. Ovchinnikov, N.V. Kataeva, V.I. Voronin, V.I. Bobrovskii, V.V. Sagaradze. Phys. Metals. Metallogr. **122**, *3*, 307 (2021).]
[28] Г.Г. Бондаренко. Радиационная физика, структура и прочность твердых тел. Лаборатория знаний, М. (2016). 463 с.
[29] Р.А. Андриевский. УФН **184**, *10*, 1017 (2014). [R.A. Andrievski. Phys. — Uspekhi **57**, *10*, 945 (2014).]
[30] S.K. Park, Y.K. Hong, Y.B. Lee, S.W. Bae, J. Joo. Curr. Appl. Phys. **9**, *4*, 847 (2009).
[31] H. Shehla, A. Ali, S. Zongo, I. Javed, A. Ishaq, H. Khizar, S. Naseem, M. Maaza. Chin. Phys. Lett. **32**, *9*, 096101 (015).
[32] S. Honey, S. Naseem, A. Ishaq, M. Maaza, M.T. Bhatti, D. Wan. Chin. Phys. B **25**, *4*, 045105-1 (2016).
[33] B. Bushra, H. Shehla, M. Madhuku, A. Ishaq, R. Khan, M. Arshad, A. Khalid, N. Shahzad, M. Maaza. Curr. Appl. Phys. **15**, *5*, 642 (2015).
[34] S.A. Bedin, F.F. Makhin'ko, V.V. Ovchinnikov, N.N. Gerasimenko, D.L. Zagorskiy. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. **18**, *1*, 012096 (2017).
[35] С.А. Бедин, В.В. Овчинников, Г.Е. Ремнев, Ф.Ф. Махинько, С.К. Павлов, Н.В. Гущина, Д.Л. Загорский. ФММ **119**, *1*, 45 (2018). [S.A. Bedin, V.V. Ovchinnikov, G.E. Remnev, F.F. Makhin'ko, S.K. Pavlov, N.V. Gushchina, D.L. Zagorskiy. Phys. Metals. Metallogr. **119**, *1*, 44 (2018).]
[36] C. Chappert, H. Bernas, J. Ferré, V.V. Kottler, J.-P. Jamet, Y. Chen, E. Cambril, T. Devolder, F. Rousseaux, V.V. Mathet, H. Launois. Sci. **280**, *5371*, 1919 (1998).
[37] L.V. Chang, A. Nasruallah, P. Ruchhoeft, S. Khizroev, D. Litvinov. Nanotechnol. **23**, *27*, 275705 (2012).
[38] T. Devolder, J. Ferré, C. Chappert, H. Bernas, J.-P. Jamet, V. Mathet. Phys. Rev. B **64**, *6*, 064415 (2001).
[39] M.V. Sapozhnikov, N.S. Gusev, S.A. Gusev, D.A. Tatarskiy, Yu.V. Petrov, A.G. Temiryazev, A.A. Fraerman. Phys. Rev. B **103**, *5*, 054429 (2021).
[40] L. Herrera Diez, M. Voto, A. Casiraghi, M. Belmeguenai, Y. Roussigné, G. Durin, A. Lamperti, R. Mantovan, V. Sluka, V. Jeudy, Y.T. Liu, A. Stashkevich, S.M. Ch'erif, J. Langer, B. Ocker, L. Lopez-Diaz, D. Ravelosona. Phys. Rev. B **99**, *5*, 054431 (2019).
[41] И.Л. Калентьева, О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов, А.В. Здоровейщев, М.В. Дорохин, Ю.А. Дудин, А.В. Кудрин, М.П. Темирязева, А.Г. Темирязев, С.А. Никитов, А.В. Садовников. ФТТ **63**, *3*, 324 (2021). [I.L. Kalentyeva, O.V. Vikhrova, Yu.A. Danilov, A.V. Zdoroveyshchev, M.V. Dorokhin, Yu.A. Dudin, A.V. Kudrin, M.P. Temiryazeva, A.G. Temiryazev, S.A. Nikitov, A.V. Sadovnikov. Phys. Solid State **63**, *3*, 386 (2021).]
[42] I.Yu. Pashenkin, R.V. Gorev, M.A. Kuznetsov, D.A. Tatarskiy, S.A. Churin, P.A. Yunin, M.N. Drozdov, D.O. Krivulin, M.V. Sapozhnikov, E.S. Demidov, V.A. Skuratov, E.V. Kudyukov, G.V. Kurlyandskaya, A.A. Fraerman, N.I. Polushkin. J. Phys. Chem. C **128**, *21*, 8853 (2024).
[43] N.V. Gavrilov, G.A. Mesyats, S.P. Nikulin, G.V. Radkovskii, A. Eklind, A.J. Perry, J.R. Treglio. J. Vac. Sci. Technol. A **14**, *3*, 1050 (1996).
[44] К.В. Шаломов, В.В. Овчинников, С.О. Чолах. Диафрагма ионного пучка: патент РФ № RU189632U**1**. Бюлл. № 16 (2019). 6 с.
[45] SRIM−2013 The Stopping and Range of Ions in Matter. Available online: http://www.srim.org/SRIM/SRIM2011.htm (accessed on 29.10.2021).
[46] В.В. Овчинников. УФН **178**, *9*, 991 (2008). [V.V. Ovchinnikov. Phys. — Uspekhi **51**, *9*, 955 (2008).]
[47] V.V. Ovchinnikov. Surf. Coat. Technol. **35**, 65 (2018).
[48] N.V. Gushchina, V.V. Ovchinnikov, F.F. Makhin'ko, S.A. Linnik. J. Phys.: Conf. Ser. **830**, *1*, 012089 (2017).
[49] В.В. Овчинников, Н.В. Гущина, С.М. Можаровский. Изв. вузов. Сер. Физика **65**, *10*, 46 (2022). [V.V. Ovchinnikov, N.V. Gushchina, S.M. Mozharovsky. Russ. Phys. J. **65**, *10*, 1657 (2023).]
[50] О.М. Жигалина, Д.Н. Хмеленин, И.М. Иванов, И.М. Долуденко, Д.Л. Загорский. Кристаллография **66**, *6*, 959 (2021). [O.M. Zhigalina, D.N. Khmelenin, I.M. Ivanov, I.M. Doludenko, D.L. Zagorskiy. Cristallogr. Reps **66**, *6*, 1109 (2021).]

Редактор Е.В. Толстякова