06

Исследование процессов роста одномерных наноструктур Fe_xCo_{1-x} и их влияния на магнитные свойства массивов нанопроволок

© *Д.Р. Хайретдинова*[1,2], *И.М. Долуденко*[2], *И.С. Волчков*[2], *Д.А. Улыбышев*[1,2], *Л.В. Панина*[1], *В.М. Каневский*[2]

[1] Национальный исследовательский технологический университет „МИСИС“, Москва, Россия
[2] Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия
E-mail: hairetdr@gmail.com

Поступило в Редакцию 3 октября 2025 г.
В окончательной редакции 10 ноября 2025 г.
Принято к публикации 11 ноября 2025 г.

Получены серии образцов металлополимерных композитов на основе массивов нанопроволок Fe_xCo_{1-x} с различными соотношениями элементов и длин нанопроволок. Методами растровой электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгенофазового анализа подробно изучены структура получаемых нанопроволок и динамика изменения кинетики осаждения в процессе роста массива, а также изменение содержания Fe в нанопроволоках в зависимости от их длины. Установлен характер зависимости магнитных свойств массива нанопроволок от их длин и структурных особенностей.

Ключевые слова: матричный синтез, магнитные свойства, нанопроволоки, сплавы FeCo, трековые мембраны, кинетика роста, растровая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.05.62336.20516

Ферромагнитные бинарные сплавы металлов группы Fe представляют особый интерес ввиду возможности тонкого контроля их структурных и магнитных свойств посредством изменения отношения элементов в их составе [1]. Так, бинарные наноразмерные сплавы FeCo обладают высокой намагниченностью насыщения, слабой магнитокристаллической анизотропией и высокой магнитной восприимчивостью, что делает их перспективными для использования в сенсорике [2]. Одномерные наноразмерные структуры FeCo, такие как нанопроволоки, металлополимерные композиты и трехмерные структуры на их основе, напротив, обладают высокой магнитной анизотропией формы и могут использоваться для создания постоянных магнитов [3–5] и в устройствах магнитной записи [6]. Так, одномерные наноструктуры FeCo с малым диаметром и максимальной намагниченностью насыщения имеют одноосную анизотропию, обусловленную высоким вкладом магнитной анизотропии формы в общую эффективную анизотропию. При этом значения коэрцитивной силы (H_c) в FeCo-нанопроволоках могут достигать значений порядка 1000 Oe и выше [4,7,8].

Одним из наиболее распространенных методов получения одномерных наноструктур различных типов из металлов группы Fe является матричный синтез [9]. Метод заключается в электрохимическом осаждении материала в поры матрицы. Данный метод не требует больших время- и трудозатрат, при этом позволяет получать всевозможные комбинации бинарных [7] и тройных [10] сплавов переходных металлов четвертого периода. Однако существует ряд проблем, связанных с получением наноструктур данным методом. Ввиду особенностей протекания процессов электрохимического осаждения нанопроволоки могут обладать неоднородным составом и, как следствие, структурными свойствами, что может влиять на физические свойства наноструктур. Так, наиболее значимым является эффект аномального соосаждения Fe, который выражается в ускоренном осаждении Fe в присутствии других металлов и, как следствие, изменении элементного состава нанопроволок [11,12]. Кроме того, само осаждение материала в ограниченное пространство пор оказывает сильное влияние на кинетику осаждения ионов металлов [13,14], например ускоряя или замедляя их скорость осаждения за счет локального обеднения диффузионного слоя [15] рядом с областью осаждения. Это может приводить к неоднородностям по элементному составу, размерам кристаллитов, а также геометрическим параметрам наноструктур по всему объему металлополимерного композита, состоящего из полимерной матрицы с внедренным массивом нанопроволок.

Целью настоящей работы является установление возможных различий в магнитных свойствах массивов нанопроволок из сплавов FeCo с различным соотношением элементов, а также определение величин H_c металлополимерного композита на основе нанопроволок в зависимости от аспектного отношения последних. Полученные данные позволят прогнозируемо получать массивы одномерных наноструктур и материалы на их основе с заданными магнитными свойствами.

В работе были получены массивы одномерных наноструктур в виде нанопроволок FeCo в матрицах из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с диаметром пор 100 nm производства ОИЯИ (Дубна). Для исследования влияния концентрации Fe на структуру и свойства полу-

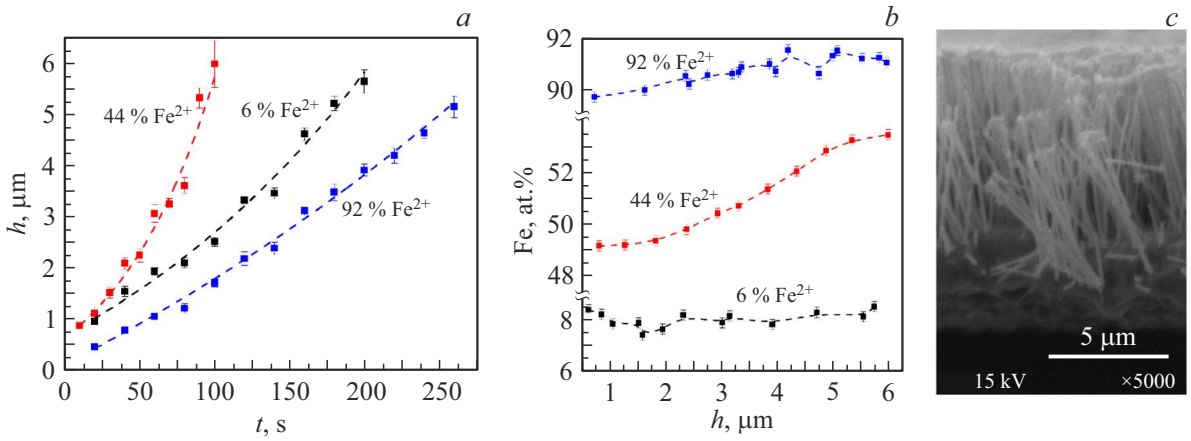


Рис. 1. *a* — зависимость длины нанопроволок, полученных из электролитов с различной долей ионов Fe^{2+}, от времени их осаждения; *b* — распределение Fe по длинам; *c* — пример исследуемого массива нанопроволок.

чаемых нанопроволок использовалось три состава электролита, содержащих соли $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (16/16/2 g/l), $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (40/40/4 g/l) и $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (4/48/72 g/l). Концентрация солей варьировалась для достижения различного соотношения ионов металлов, а именно процентного отношения ионов Fe^{2+} или Co^{2+} к суммарному количеству ионов металлов в электролите: Fe^{2+} (6 %)/Co^{2+} (94 %), Fe^{2+} (44 %)/Co^{2+} (56 %) и Fe^{2+} (92 %)/Co^{2+} (8 %) соответственно. В качестве добавок использовали лаурилсульфат натрия (1 g/l), борную (25 g/l) и аскорбиновую (1 g/l) кислоты. Осаждение проводилось в режиме, обеспечивающем постоянное напряжение на ячейке, равное 1.5 V, с Fe-анодом по двухэлектродной схеме [16]. В качестве катода выступала пленка Cu, нанесенная на одну из сторон матрицы. Площадь матрицы, задействованная в реакции, составляла 2 cm^2. Объем электролита был равен 30 ml. Площадь анода составляла 6 cm^2, что во много раз превышало площадь фактического катода (~ 0.19 cm^2). Расстояние между катодом и анодом составляло 5.5 cm. Для нанопроволок каждого состава была получена серия образцов с различным временем роста для исследования структурных и магнитных особенностей получаемых структур в зависимости от их длины.

Морфология, длина и элементный состав нанопроволок были исследованы методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием РЭМ JCM 6000 plus (JEOL, Япония) с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Для проведения РЭМ-исследований ПЭТФ-матрица стравливалась в 6H растворе NaOH. Структурные особенности нанопроволок были исследованы с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на порошковом рентгеновском дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku, Япония). Для проведения рентгеновских исследований стравливался катодный слой Cu для исключения рефлексов Cu, обусловленных наличием подложки. Съемка производилась в геометрии по Брэггу–Брентано с использованием CuK_α-излучения (0.154 nm). Значения H_c образцов были получены методом вибрационной магнитометрии (МВ-07, Россия) в двух направлениях поля относительно полимерной матрицы: в направлении вдоль нормали к плоскости (OOP) и перпендикулярно ей (IP).

РЭМ-исследования позволили оценить зависимость средних длин массива нанопроволок от времени их осаждения (рис. 1, *a*). Пример микрофотографий массивов одномерных наноструктур представлен на рис. 1, *c*. Зависимости длин нанопроволок от времени их роста $h(t)$ имеют нелинейный характер, хорошо аппроксимирующийся экспоненциальной зависимостью типа $h(t) = A_1 \exp(t/t_0) + h_0$. Такой характер роста нанопроволок может быть обусловлен рядом факторов, таких как нелинейная кинетика осаждения Fe и Co в ограниченном объеме пор, что приводит к изменениям в концентрации ионов в прикатодном пространстве.

Данное предположение может быть подтверждено результатами ЭДС-анализа (рис. 1, *b*), которые показывают изменение содержания Fe от начала к концу нанопроволок в сторону увеличения концентрации Fe.

Неоднородное распределение Fe по длине нанопроволок может быть связано с неравномерным поступлением ионов Fe^{2+} в рабочую зону. В начале роста возникает обеднение ионами рабочей зоны за счет их осаждения, после чего формируется диффузионный слой в поровых каналах и на поверхности матрицы, что приводит к обеспечению притока ионов в рабочую зону осаждения из общего объема электролита. Следует отметить факт различной скорости диффузии ионов в поровых каналах и протекания реакции осаждения ионов Co^{2+} и Fe^{2+}, а также дополнительного увеличения концентрации ионов Fe^{2+} за счет растворения анода [17]. Разница в величинах изменений для различных составов может быть связана с разной концентрацией ионов осаждаемых металлов, которая почти в 2 раза выше для состава с содержанием Fe^{2+} 44 %. Однако сам характер изменения схож для каждого состава электролита.

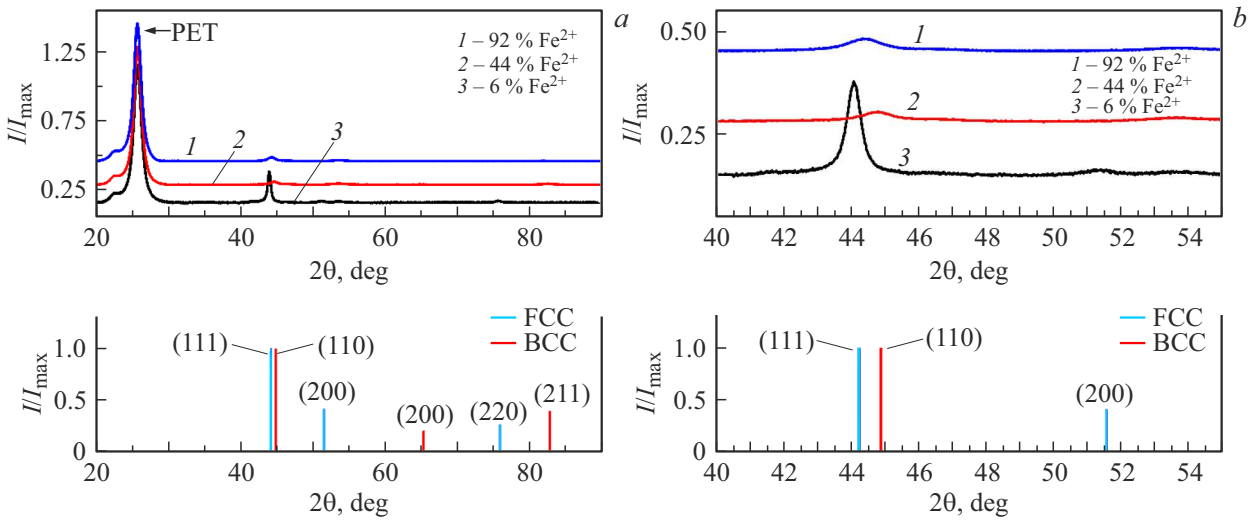


Рис. 2. Дифрактограммы нанопроволок трех составов, а также штрих-диаграммы ОЦК- и ГЦК-фаз на основе системы Fe–Co. $2\theta = 20–90°$ (*a*) и $40–55°$ (*b*).

Для более подробного исследования структурных особенностей FeCo для полученных образцов был проведен анализ дифрактограмм массивов нанопроволок, имеющих максимальную длину (рис. 2). В случае нанопроволок, полученных из электролита с Fe^{2+} 44 и 92%, наблюдаются пики, характерные для фаз на основе ОЦК Fe. В случае нанопроволок, полученных из электролита с содержанием Fe^{2+} 6%, наблюдаются пики ГЦК FeCo. Полученные данные РФА позволили оценить методом Уильямсона–Холла размер кристаллитов L, величины областей когерентного рассеяния (ОКР) D и величины микронапряжений ε (см. таблицу).

Как видно из рис. 2 и таблицы, размер кристаллитов и ОКР сильно зависит от содержания Fe в нанопроволоках. Увеличение концентрации ионов Fe в электролите может приводить к увеличению вклада эффектов аномального соосаждения Fe, что в свою очередь оказывает влияние на кинетику роста и размер кристаллитов массива. Увеличение микронапряжений при уменьшении концентрации ионов Fe в электролите может быть связано с размерами кристаллитов в ограниченном объеме пор, в результате чего в случае больших кристаллитов может возникать большее давление на поры и соседние кристаллиты.

В результате обработки данных вибрационной магнитометрии для нанопроволок трех составов были получены зависимости H_c от длины (рис. 3), которые имеют немонотонное поведение. При этом следует отметить, что значение H_c больше для всех составов в положении IP, соответствующем направлению, перпендикулярному оси нанопроволок, что указывает на сильное магнитодипольное взаимодействие нанопроволок друг с другом [18].

Структурные параметры получаемых нанопроволок

Содержание Fe^{2+} в электролите, %	Размер кристаллитов L, nm	Величина ОКР D, nm	$\varepsilon \cdot 10^3$
6	17	12	7.4
44	10	8	5.3
92	7	7	1.6

Немонотонная зависимость H_c в достаточно сложной системе массива нанопроволок, заключенных в полимерную трековую мембрану со случайным расположением пор [19], может быть обусловлена множеством факторов. Так, например, на магнитную анизотропию может сильно влиять взаимодействие нанопроволок друг с другом при их различных длинах [20]. Кроме того, немаловажным фактором является изменение элементного состава и кристалличности по длине нанопроволок, что было подтверждено методами ЭДС и РФА.

В результате проведенных исследований выявлены особенности осаждения сплавов FeCo с разным соотношением элементов. Обнаружено, что распределение Fe по длине нанопроволок нелинейно изменяется в сторону увеличения концентрации Fe по мере роста нанопроволок. Также установлено, что размер кристаллитов и величины микронапряжений сильно зависят от содержания Fe в массиве нанопроволок. С увеличением содержания Fe наблюдается тенденция к уменьшению размера кристаллитов и величин микронапряжений. Данные эффекты связаны с диффузионными особенностями ионов Fe^{2+} и локальным изменением концентрации этих ионов вблизи рабочей зоны за счет обеднения при начале роста и с последующим увеличением за счет растворения анода. Результаты магнитометрии показали, что значения H_c для всех составов нанопроволок немонотонно зависят от их длины, что может быть обусловлено изменением элементного состава и среднего размера кристаллитов по длинам нанопроволок, а

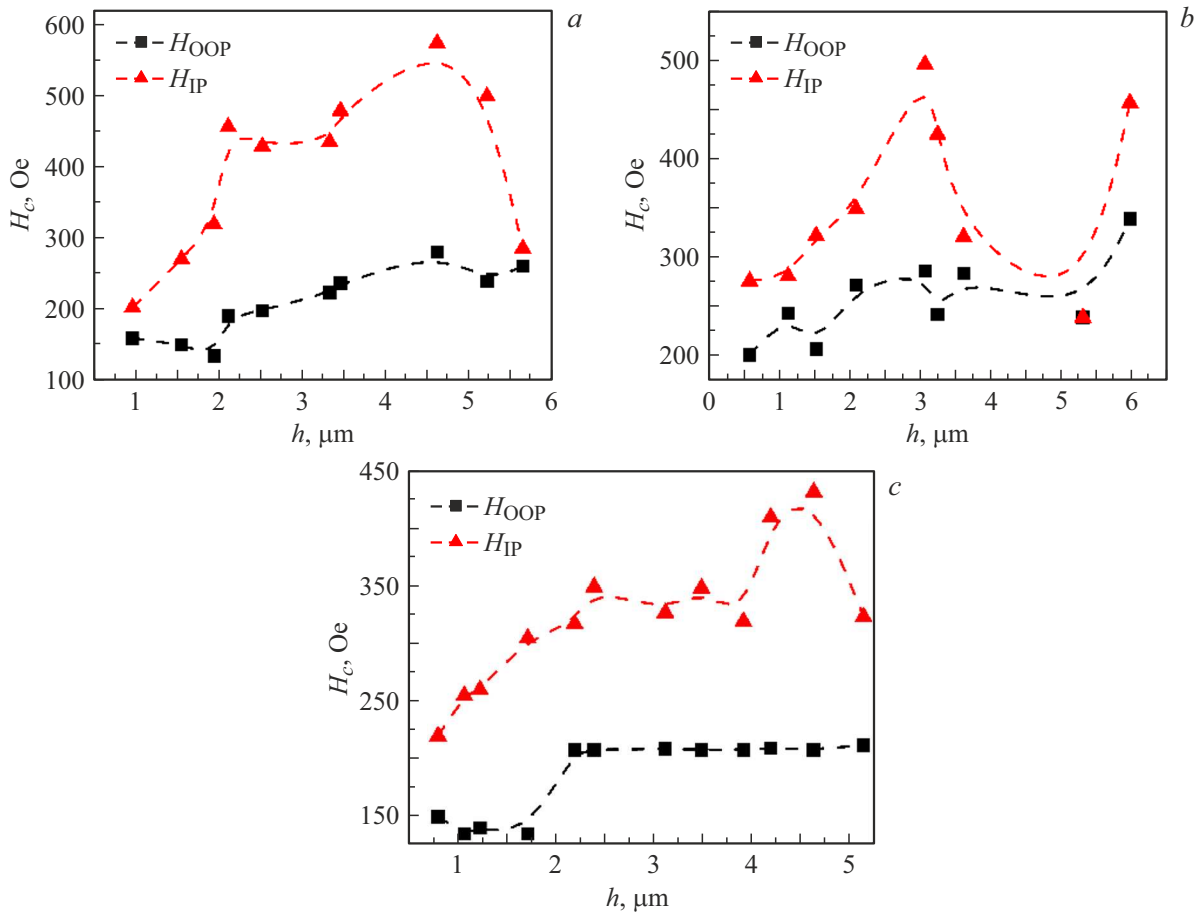


Рис. 3. Зависимость коэрцитивной силы нанопроволок различного состава от их длины. *a* — 6% Fe^{2+}, *b* — 44% Fe^{2+}, *c* — 92% Fe^{2+}.

также их магнитными взаимодействиями друг с другом. Кроме того, отметим, что ось легкого намагничивания массивов нанопроволок лежит в плоскости IP, что может быть связано также с сильными магнитостатическими взаимодействиями внутри массива.

Полученные данные расширяют представления о кинетике электрохимического осаждения сплавов группы Fe в ограниченном объеме и могут быть применены для получения массивов одномерных наноструктур с заданными параметрами магнитных характеристик и их анизотропией для различных приложений.

Финансирование работы

Получение и исследование структурных свойств нанопроволок проведены в рамках выполнения государственного задания Национального исследовательского центра „Курчатовский институт“. Исследования магнитных свойств нанопроволок проведены на базе Национального исследовательского технологического университета „МИСИС“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Н.Б. Мельников, А.С. Гуленко, Б.И. Резер, ФММ, **125** (1), 56 (2024). DOI: 10.31857/S0015323024010085 [N.B. Melnikov, A.S. Gulenko, B.I. Reser, Phys. Met. Metallogr., **125** (1), 49 (2024). DOI: 10.1134/S0031918X23602275].
[2] J. Liu, D. Su, K. Wu, J.-P. Wang, J. Nanopart. Res., **22**, 66 (2020). DOI: 10.1007/s11051-020-4758-0
[3] T. Hasegawa, Electron. Commun. Jpn., **104**, e12307 (2021). DOI: 10.1002/ecj.12307
[4] J. Mohapatra, M.Y. Xing, J. Elkins, J. Beatty, J.P. Liu, Adv. Funct. Mater., **31**, 2010157 (2021). DOI: 10.1002/adfm.202010157
[5] F. Tejo, J.A. Fernandez-Roldan, K.Y. Guslienko, R.M. Otxoa, O. Chubykalo-Fesenko, Nanoscale, **16** (22), 10737 (2024). DOI: 10.1039/d3nr05013k
[6] J.C. Madera, E. Restrepo-Parra, N. De La Espriella, Nanomaterials, **15** (5), 320 (2025). DOI: 10.3390/nano15050320

[7] N. Mansouri, N. Benbrahim-Cherief, E. Chainet, F. Charlot, T. Encinas, S. Boudinar, B. Benfedda, L. Hamadou, A. Kadri, J. Magn. Magn. Mater., **493**, 165746 (2020). DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165746
[8] J. García, J.A. Fernández-Roldán, R. González, M. Méndez, C. Bran, V. Vega, S. González, M. Vázquez, V.M. Prida, Nanomaterials, **11** (11), 3077 (2021). DOI: 10.3390/nano11113077
[9] M. Vazquez, J. Magn. Magn. Mater., **543**, 168634 (2022). DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.168634
[10] Д.Р. Хайретдинова, И.М. Долуденко, И.В. Перунов, И.С. Волчков, Л.В. Панина, Д.Л. Загорский, К.В. Фролов, В.М. Каневский, Кристаллография, **69** (5), 866 (2024). DOI: 10.31857/S0023476124050132 [D.R. Khairetdinova, I.M. Doludenko, I.V. Perunov, I.S. Volchkov, L.V. Panina, D.L. Zagorskiy, K.V. Frolov, V.M. Kanevskii, Crystallogr. Rep., **69** (5), 731 (2024) DOI: 10.1134/S1063774524601679].
[11] Y. Xiao, Q. Xu, J. Zhang, Y. Xiaoguang, D. Sutian, J. Supercond. Nov. Magn., **36**, 1161 (2023). DOI: 10.1007/s10948-023-06555-y
[12] A. Nykiel, A. Walcarius, M. Kac, Materials, **18** (11), 2629 (2025). DOI: 10.3390/ma18112629
[13] А.А. Ноян, И.В. Колесник, А.П. Леонтьев, К.С. Напольский, Электрохимия, **59** (7), 378 (2023). DOI: 10.31857/S0424857023070083 [A.A. Noyan, I.V. Kolesnik, A.P. Leon'ev, K.S. Napol'skii, Russ. J. Electrochem., **59** (7), 489 (2023). DOI: 10.1134/S1023193523070078].
[14] И.М. Долуденко, Перспективные материалы, № 8, 74 (2021). DOI: 10.30791/1028-978X-2021-8-74-80 [I.M. Doludenko, Inorg. Mater.: Appl. Res., **13** (2), 531 (2022). DOI: 10.1134/s2075113322020125].
[15] D.A. Bograchev, A.D. Davydov, Electrochim. Acta, **367**, 137405 (2021). DOI: 10.1016/j.electacta.2020.137405
[16] D. Zagorskiy, I. Doludenko, O. Zhigalina, D. Khmelenin, V. Kanevskiy, Membranes, **12** (2), 195 (2022). DOI: 10.3390/membranes12020195
[17] С.С. Кругликов, Д.Л. Загорский, В.А. Колесников, И.М. Долуденко, С.А. Бедин, Теоретические основы химической технологии, **55** (5), 632 (2021). DOI: 10.31857/S0040357121040072 [S.S. Kruglikov, D.L. Zagorskii, V.A. Kolesnikov, I.M. Doludenko, S.A. Bedin, Theor. Found. Chem. Eng., **55** (5), 942 (2021). DOI: 10.1134/S0040579521040266].
[18] N. Ahmad, M.Z. Shafiq, S. Khan, W.H. Shah, I. Murtaza, A. Majid, K. Javed, J. Supercond. Nov. Magn., **33**, 1495 (2020). DOI: 10.1007/s10948-019-05394-0
[19] P.Y. Apel, Mater. Chem. Phys., **339**, 130681 (2025) DOI: 10.1016/j.matchemphys.2025.130681
[20] H. Khurshid, R. Yoosuf, B.A. Issa, A.G. Attaelmanan, G. Hadjipanayis, Nanomaterials, **11**, 3042 (2021). DOI: 10.3390/nano11113042