

01,05,13

## Нанопроволоки из двух- и трехкомпонентных сплавов: корреляция структурных и магнитных свойств

© Д.Р. Хайретдинова<sup>1,2</sup>, И.М. Долуденко<sup>1,¶</sup>, Л.В. Панина<sup>2,3</sup>, Д.Л. Загорский<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСИС“, Москва, Россия

<sup>3</sup> Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия

¶ E-mail: doludenko.i@yandex.ru

Поступила в Редакцию 24 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2022 г.

Принята к публикации 12 мая 2022 г.

Изучено несколько типов нанопроволок (НП) из сплавов различного состава, полученных методом матричного синтеза на основе трековых мембран. Подобраны электролиты для получения НП нужного состава. Контроль электроосаждения по хроноамперограммам позволил систематически изменять геометрические параметры и морфологию. Топографии полученных массивов НП и их элементный состав были изучены с помощью электронной микроскопии с рентгеноспектральным анализатором. Магнитные свойства образцов были исследованы на вибрационном магнитометре. Изучены структуры из бинарных сплавов: для НП из сплавов FeCo и исследована зависимость коэрцитивной силы от состава. Полученная зависимость имеет два максимума — при эквиатомном составе и при содержании кобальта около 90%. Для НП из Fe<sub>0.3</sub>Co<sub>0.7</sub> показано резкое увеличение коэрцитивной силы с уменьшением диаметра. Предполагается, что данный эффект обусловлен формированием однодоменных кристаллитов, процессы перемагничивания которых связаны с однородным вращением намагниченности. Для НП из сплавов FeNi доказано влияние аспектного отношения на коэрцитивную силу. Изучены тройные сплавы системы FeCoCu: показано, что добавление меди значительно увеличивает коэрцитивную силу, которая достигает максимума при содержании меди около 5%. Полученные рентгеновские данные позволяют предположить, что эффект увеличения коэрцитивной силы связан с формированием мелкокристаллических вкраплений на основе меди, которые приводят к эффективному торможению доменных стенок. Полученные данные расширяют круг возможностей по управлению магнитными свойствами массивов НП, полученных методом матричного синтеза.

**Ключевые слова:** нанопроволоки, матричный синтез, микроскопия, элементный анализ, магнитные свойства, коэрцитивная сила.

DOI: 10.21883/FTT.2022.09.52798.24НН

### 1. Введение

Одним из перспективных типов наноструктурированных магнитных материалов являются нанопроволоки (НП) из металлов группы железа. Массивы таких НП могут быть получены методом темплатного синтеза на основе пористых матриц различных типов. Так, в качестве ростовых матриц широко используются трековые мембраны (ядерные фильтры) — тонкие полимерные пленки с идентичными сквозными порами заранее заданных размеров. Идея синтеза в этом случае состоит в том, что в поры производится электроосаждение металлов, при котором образуются слепки (реплики) поровых каналов. Огромное преимущество подхода заключается в возможности независимо и в широких пределах варьировать основные параметры получаемых структур — их геометрию, состав, структуру и, соответственно, магнитные свойства. Однако связь многих параметров (в частности, условий получения и магнитных свойств

в одномерных наноструктурах, каковыми являются получаемые НП) значительно отличается от аналогичных зависимостей для объемных материалов. Исследованию этих зависимостей и, соответственно, изучению возможности управления магнитными свойствами, посвящен ряд работ.

В целом соединения железа с кобальтом или никелем представляют большой интерес в силу возможности варьирования их магнитных свойств. Так, соединения FeCo могут проявлять как магнитожесткие, так и магнитомягкие свойства. В пленках из этого сплава чрезвычайно высокая магнитная анизотропия может возникнуть из-за изменения кристаллической симметрии и перехода в тетрагональную фазу [1,2]. Железо-кобальтовые сплавы эквиатомного состава могут иметь максимальную намагниченность насыщения: так, в однодоменном состоянии коэрцитивная сила  $H_c$  может достигать нескольких kOe [3,4]. В целом, НП из сплавов FeCo являются канди-

датными материалами (вместо магнитов с редкоземельными металлами) для создания постоянных магнитов (например, для создания устройств магнитной записи). Железо-никелевые сплавы и наноструктуры на их основе часто используются как магнитомягкие материалы, с малой магнитострикцией и высокой намагниченностью насыщения. НП на их основе часто текстурированы и имеют высокую анизотропию [5–8].

В работах [9,10] FeCo-НП с диаметрами от 100 до 300 nm были выращены в порах оксида алюминия (ПОА), были изучены их структура и магнитные свойства. Авторы [11,12] описали получение различных диаметров FeNi-НП в порах ПОА, а также их структуру, электрические и магнитные свойства. В работе [13] исследованы НП из FeCo (соотношение металлов в электролите Fe:Co = 3:1), полученные электроосаждением в поры трековых мембран с диаметрами от 30 до 200 nm. Рост проводился при различных потенциалах: от 600 до 900 mV. Показана зависимость структурных данных и Мёссбауэровских спектров от условий получения. В работе [14] НП из сплавов FeCo и FeNi были синтезированы в трековых мембранах с порами от 30 до 200 nm при напряжении от 600 до 800 mV. Показано, что и ростовое напряжение, и диаметры поровых каналов оказывают влияние на магнитные свойства получаемых НП. В работе [15] получены FeNi НП с диаметрами 30 и 70 nm. Определены размеры магнитных доменов (примерно 20 nm) и показана преимущественная ориентация их магнитных моментов вдоль оси НП.

В предыдущих работах авторов были изучены НП из двойных сплавов на основе железа. В работе [16] было показано, что структура и магнитные свойства массивов НП зависят от изменения состава электролита и/или условий осаждения.

В [17] отмечено, что при росте FeNi-НП наблюдается т.н. аномальное соосаждение железа: количество железа в НП значительно выше, чем в электролите. Элементный состав НП в этом случае изменяется по ее длине. Кроме того, состав НП и распределение элементов по длине сильно зависят от ростового напряжения — уменьшение последнего приводит к интегральному увеличению содержания железа и увеличению различий состава в различных частях НП. Для FeCo-НП такие зависимости выражены значительно слабее. Так, элементный состав этих НП практически совпадает с составом электролита и мало изменяется при изменении ростового напряжения.

Рентгеноструктурный анализ показал, что структура обоих типов НП представляет собой твердые растворы двух металлов [18]. Для НП с содержанием железа более 20–25% наблюдается ОЦК-решетка на основе железа. При малых концентрациях железа образуется структура с ГЦК-решеткой (на основе никеля или кобальта). Также показано, что во всех случаях при изменении соотношения концентраций в пределах одной фазы параметр решетки изменяется соответственно соотношению концентраций металлов.

Присутствие железа в составе образцов позволило использовать мёссбауэровскую спектроскопию для оценки магнитных характеристик НП [16]. Полученные спектры доказывают спонтанную намагниченность НП преимущественно вдоль их осей. По соотношению интенсивностей линий секстета определены углы между осью НП и направлением намагниченности: показано, что при малых диаметрах НП вектор намагниченности направлен практически вдоль оси НП. Впервые была определена величина сверхтонкого магнитного поля на ядре ( $B_{hf}$ ) и изучена зависимость этого параметра от состава НП. Так, показано, что значения  $B_{hf}$  у FeCo-НП выше, чем у FeNi-НП. Для обоих типов НП параметр  $B_{hf}$  возрастает при увеличении относительного содержания железа и близок к значениям, характерным для кубических кристаллов.

Начато изучение зависимости магнитных свойств образцов FeCo-НП от их состава [19]. Показан нелинейный характер этой зависимости: основной максимум  $H_c$  обнаружен для образцов с экваторным составом (так же, как и для объемных образцов). Для образцов НП сплава FeNi была выявлена зависимость  $H_c$  от диаметра: показано, что уменьшение диаметра НП приближает параметры образца (обычно магнитомягких) к магнито-жестким.

Отметим, что существуют и другие методы изменения магнитных характеристик. Так, в ряде работ описывается возможность увеличения  $H_c$  за счет введения примеси немагнитного элемента, такого как медь.

В серии работ были получены НП на основе сплава FeCoCu. Известно, что в объемных материалах такой прием (введение немагнитной примеси) может приводит к созданию дефектов структуры, приводящих к замедлению движения доменных стенок. Во всех случаях использовалась матрица из пористого оксида алюминия. В работе [20] были изучены составы с содержанием меди более 10%, и было показано, что  $H_c$  уменьшается с ростом этой концентрации. В работе [21] получены и исследованы НП с диаметром 18–27 nm и содержанием меди 5%. Показано, что величина  $H_c$  достаточно велика уже в исходном состоянии (0.26 Т) и значительно увеличивается при отжиге (при 500°C) — до 0.36 Т. В работе [22] изучены НП того же состава, но с сегментами меди. Показано влияние относительных толщин медных и магнитных слоев на магнитные свойства массива НП. В работе [23] в НП из сплава FeCoCu с модулированной толщиной стенок обнаружен экспериментально и описан моделью эффект пиннинга доменной стенки на „утолщениях“ НП. Отметим, что в этих работах были проведены рентгеноструктурные исследования, которые показали, что структура была однофазной, и в большинстве случаев — ОЦК.

В целом наночастицы с высокой  $H_c$  могут применяться при создании устройств магнитной памяти, в постоянных микромагнитах.

Другая, противоположная, задача связана с уменьшением  $H_c$ . К задачам, в которых необходимы наночастицы

с малой  $H_c$ , можно отнести адресную доставку лекарств и/или создание микронагревателей, работающих за счет переменного магнитного поля (гипертермия) [9,24] Известно, что еще одним методом варьирования коэрцитивной силы (помимо подбора состава материала, описанного выше) является изменение геометрических параметров.

Анализируя вышеприведенные данные, можно сделать вывод о том, что метод матричного синтеза открывает широкие возможности для создания наночастиц (нанопроволок) с самыми разными свойствами. Однако связь параметров роста, структуры и магнитных свойств во многих случаях выявлена не до конца. Так, большой практический интерес представляет создание материалов с регулируемыми значениями  $H_c$  — как высокими, так и низкими. В настоящей работе продолжено изучение двойных сплавов FeCo и FeNi, а также тройного сплава FeCoCu. Исследованы возможности увеличения или уменьшения  $H_c$  за счет как контролируемого изменения состава, так и изменения геометрических параметров.

## 2. Эксперимент и результаты

### 2.1. Материалы и приборы

Массивы нанопроволок были получены методом матричного синтеза с использованием трековых мембран в качестве ростовых матриц. Мембраны были получены в ОИЯИ, г. Дубна. Они были изготовлены из полиэтилентерефталата путем облучения потоком тяжелых ионов и последующего травления образовавшихся латентных треков. Диаметр пор изменялся от 30 до 200 nm, а плотность пор — в пределах от  $5 \cdot 10^8$  до  $9 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ , толщина матриц составляла 12  $\mu\text{m}$ .

Для заполнения пор применялся метод электрохимического осаждения. Для его проведения одна из сторон матрицы покрывалась сплошным проводящим медным слоем, который служил катодом при осаждении (а также удерживал проволоки в случае последующего удаления матрицы — например, при исследовании методами микроскопии). Процесс нанесения этого слоя проходил в два этапа. На первом — проводилось вакуумное термическое распыление меди, в результате чего образовывался слой в 50–70 nm. На втором — напыленный слой наращивался гальванически до толщины 4  $\mu\text{m}$ .

Для электрохимического осаждения металлов использовались электролиты различных составов, в основном на базе сернокислых солей соответствующих металлов.

Для получения НП из железо-кобальтового сплава использовался электролит следующего состава:  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — 16 g/l;  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — 40 g/l. Концентрация  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  изменялась от 4 до 72 g/l, что соответствовало изменению соотношения ионов железа к никелю от 6 до 53%. Для большего увеличения относительной концентрации ионов железа концентрация солей кобальта снижалась в следующей последовательности:

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — 12, 4, 2 g/l;  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — 32, 24, 16, 8 g/l. Этот прием позволил изменять относительную концентрацию ионов железа от 59 до 91%.

Для получения НП из железо-никелевого сплава использовался электролит следующего состава:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — 16 g/l,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — 40 g/l,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — 8 g/l.

Для получения НП из тройного сплава — FeCoCu — использовались сернокислые соли:  $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  — 51 g/l,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — 48 g/l, для варьирования содержания меди количество медного купороса ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) изменялось от 0.5 до 5 g/l.

Во всех электролитах использовались одинаковые добавки: в качестве буферной добавки и для поддержания кислотности электролита вблизи рабочей зоны добавлялась борная кислота — 25 g/l; для предотвращения перехода  $\text{Fe}^{+2}$  в трехвалентное состояние в электролит добавлялась аскорбиновая кислота (1 g/l); в качестве смачивающего агента применялся лаурилсульфат натрия.

Процесс электроосаждения проводился в гальванической ячейке (производство СКБ ИК РАН), источником тока служил потенциостат-гальваностат ELINS P-2X. В качестве анода для осаждения двойных сплавов использовалось железо, при осаждении тройных сплавов применялась медь. Процесс проводился в потенциостатическом режиме при напряжении 1.5 V для двойных сплавов и 1.8 V для тройных. В процессе гальванического осаждения велась запись хроноамперограмм — зависимостей тока от времени. Последние позволяли контролировать процесс, избегая т.н. „перероста“ — „выхода“ растущего металла за пределы порового пространства. (О „переросте“ свидетельствовало повышение силы тока. Дальнейшее осаждение в таком случае приводило бы к нежелательному формированию т.н. „шляпок“).

После получения образцы исследовались методом электронной микроскопии с помощью микроскопа JEOL JSM 6000 plus с приставкой для элементного анализа. Ускоряющее напряжение составляло 15 kV, а исследования проводились как во вторичных, так и в упругоотраженных электронах. Отметим, что для проведения СЭМ-исследований полимерная матрица удалялась в концентрированном растворе щелочи.

Магнитометрия проводилась на приборе VM-07. Измерения проводились в двух положениях: магнитное поле вдоль нанопроволок, что соответствует направлению out-of-plane (OOP), и поперек нанопроволок — направлению in-plane (IP). Поле изменялось в пределах от  $-8.2$  до  $8.2 \text{ kOe}$ .

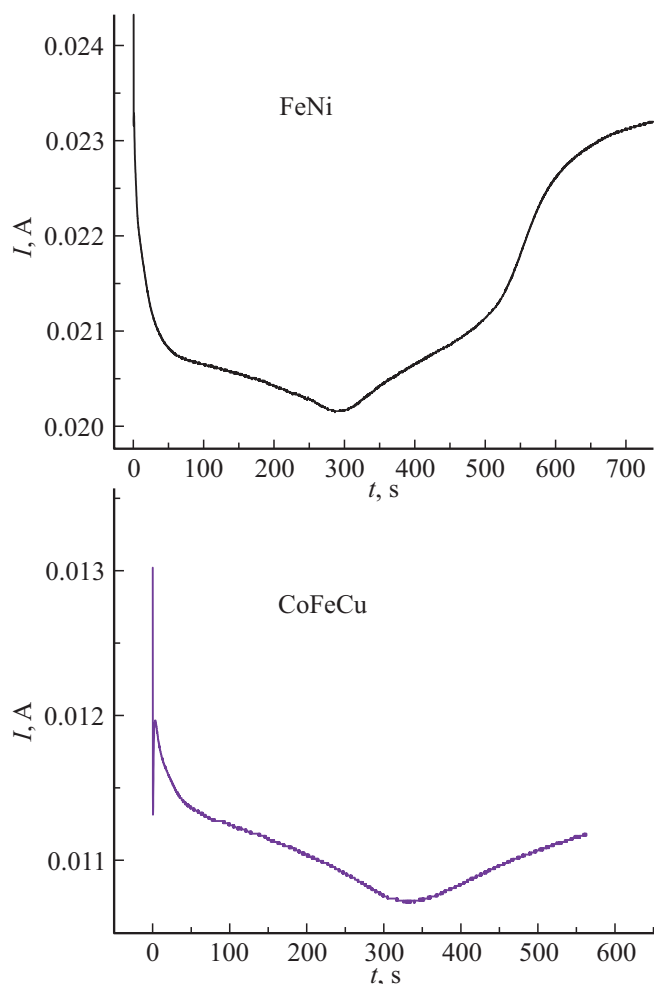
## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Изучение процесса роста НП

Примеры полученных оценочных потенциостатических кривых  $I(t)$  для роста массивов НП из железо-

Таблица 1. Составы CoFeCu-НП

Элемент	1	2	3	4	5	6	7	8
Fe, at. %	50.2	54.78	59.55	55.125	52.495	56.59	53.17	63.62
Co, at. %	34.96	30.58	35.4	39.75	42.005	40.41	1.005	33.56
Cu, at. %	14.84	14.63	5.05	5.13	5.5	3	5.83	2.83



**Рис. 1.** Хроноамперограммы роста образцов нанопроволок из сплавов FeNi (FeCo) и FeCoCu. Величина тока относится к площади образца (мембраны) в  $2\text{ cm}^2$ , при пористости мембраны 5%.

никелевого и железо-кобальт-медного сплавов представлены на рис. 1.

Сравнение приведенных графиков показывает, что характер кривых роста НП из двухкомпонентных и трехкомпонентных сплавов сходен. В целом можно выделить несколько этапов, описанных многими авторами — начальный переходный процесс, рост НП внутри поры, выход растущего металла за пределы поры, образование сплошного металлического слоя на внешней поверхности мембраны и его последующий рост. Полученные оценочные кривые позволяют определить время полно-

го заполнения пор для остановки процесса в нужный момент.

Другим способом контроля длины синтезируемых НП был расчет по ранее полученным формулам. Так, при осаждении НП Fe-20%-Ni-80% (пермаллой) в матрицу с диаметрами пор 100 nm контролировалось время в соответствии с выведенной в работе [25] формулой

$$H = 4 \cdot 10^{-9}t^3 + 3 \cdot 10^{-5}t^2 + 0.0128t,$$

где  $H$  — длина НП в  $\mu\text{m}$ , а  $t$  — время роста в секундах.

Отметим, что во избежание нежелательных „переростов“ процесс проводился с „запасом“ в 10% — т.е. прекращался по прошествии примерно 90% времени, рассчитанного для полного заполнения пор.

### 3.2. Микроскопия с элементным анализом

После синтеза массивов НП были получены их СЭМ-изображения. Примеры микрофотографий представлены на рис. 2.

Анализ полученных микрофотографий показал, что практически все поры заполнены сплавом. Полученные НП в массиве имеют малый разброс длин, средняя длина составляет  $6.5\ \mu\text{m}$ . Диаметр НП составляет 110–120 nm, что несколько больше диаметра пор матрицы. Одной из причин этого может быть окисление образцов на воздухе после удаления ростовой матрицы, что приводит к образованию оксидного слоя на поверхности НП. Предположение подтверждается элементным анализом: 3–7 at.% кислорода детектируется практически на всех образцах. (Отметим, что в таблицах, приведенных ниже, кислород исключен, для установления более точного соотношения между различными металлами).

Результаты элементного анализа для образцов из тройных сплавов представлены в табл. 1.

Сравнение данных таблицы с составом ростового электролита (приведенного выше) показывает взаимное влияние металлов. Во всех случаях наблюдается т.н. аномальное соосаждение железа: доля Fe в НП заметно больше доли Fe в электролите. При этом увеличение количества меди приводит к ослаблению данного эффекта. Количество самой меди в НП значительно превышает ее количество в электролите.

Анализ полученных рентгеновских данных свидетельствует о наличии двух фаз. Вероятно, это связано с появлением фазы меди. (Следует отметить предварительный характер полученных данных: из-за их наложения пиков, параметры обеих решеток пока точно не определены.)

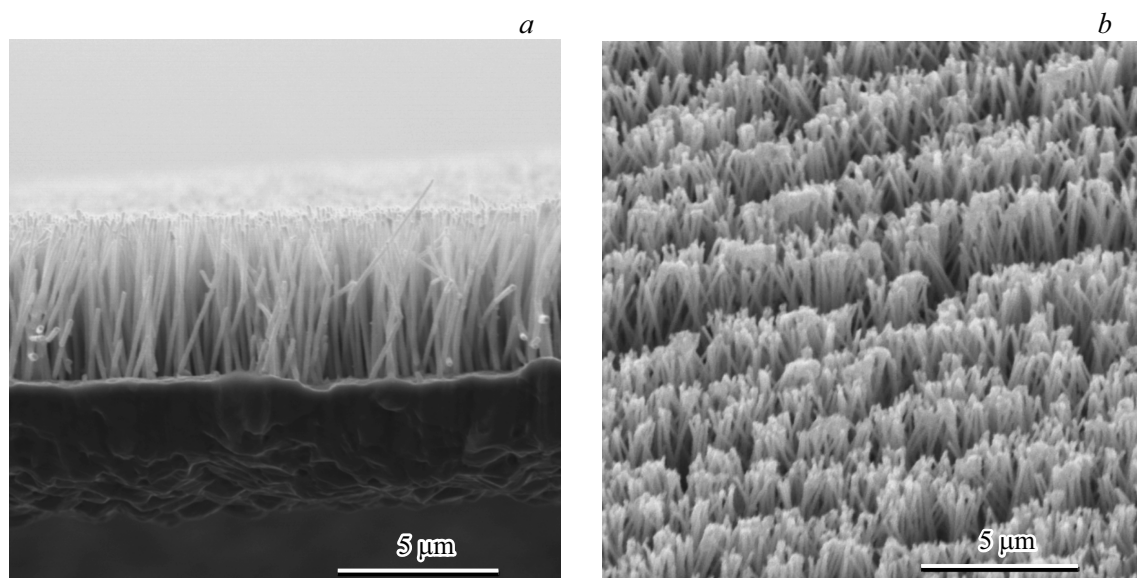


Рис. 2. СЭМ-изображения: *a* — НП из FeNi; *b* — НП из CoFeCu.

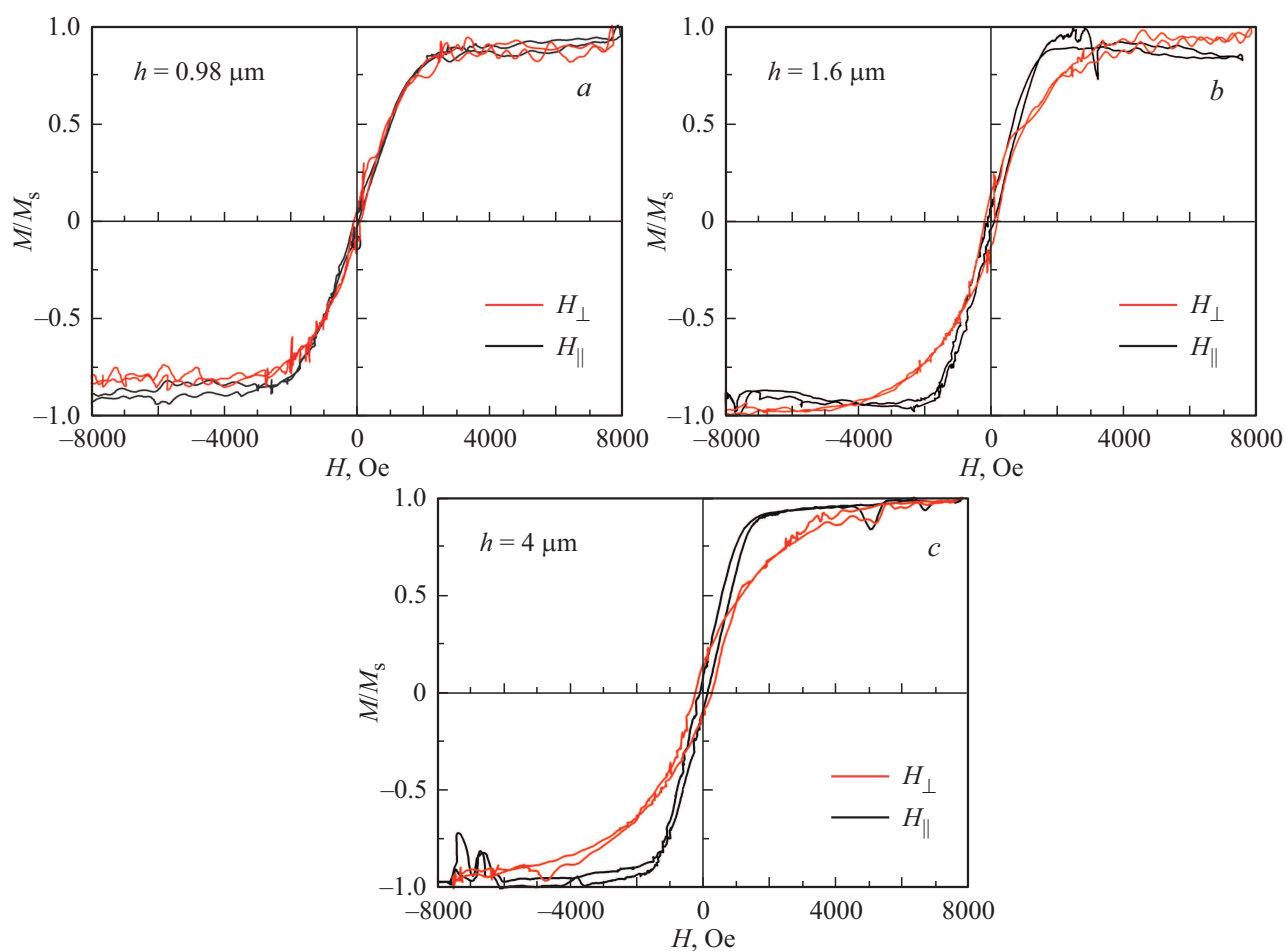


Рис. 3. Кривые гистерезиса для FeNi-НП с диаметром 100 nm и различной длины: *a* — 0.98 μm, *b* — 1.6 μm, *c* — 4 μm. Черные кривые — магнитное поле направлено вдоль проводов ( $H_{\parallel}$ ), красные — в перпендикулярном направлении ( $H_{\perp}$ ).

**Таблица 2.** Величина  $H_c$  для FeNi-НП диаметром 100 nm с различной длиной для двух направлений магнитного поля

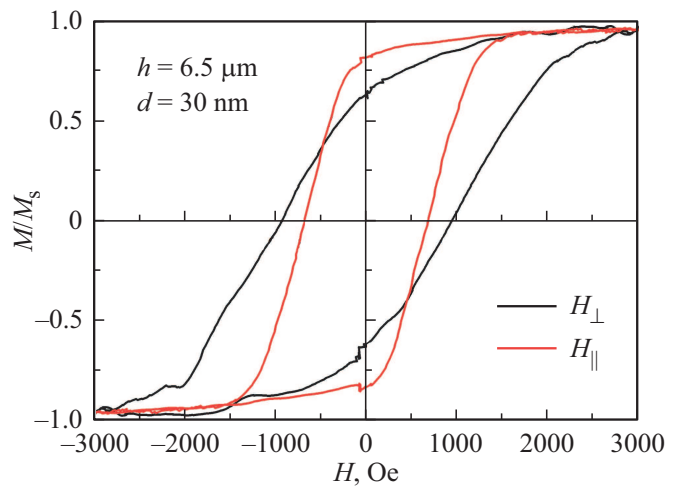
Длина НП, $\mu\text{m}$	$\epsilon$ (аспектное отношение)	$H_{c\parallel}$ , Oe	$H_{c\perp}$ , Oe	$SQ_{\parallel}$	$SQ_{\perp}$
0.98	9.8	73	93	0.03	0.04
1.6	16	106	190	0.07	0.14
4	40	112	247	0.09	0.14

### 3.3. Магнитометрия

Для изучаемых образцов были получены и исследованы петли гистерезиса, из которых были определены основные магнитные параметры, такие как  $H_c$  и отношение остаточной намагниченности  $M_r$  к намагниченности насыщения  $M_s$  (параметр квадратичности  $SQ = M_r/M_s$ ). На рис. 3 представлены характерные кривые гистерезиса для НП FeNi с диаметром 100 nm и различной длиной, которые характеризуются малыми значениями SQ для обоих направлений магнитного поля. При увеличении длины (и аспектного соотношения) происходит увеличение обоих параметров, причем значения  $H_c$  оказываются несколько большими для перпендикулярного намагничивания (см. табл. 2).

Наличие зерен с кристаллографической осью в поперечном направлении может вызывать такое поведение. Малые значения SQ для коротких НП, скорее всего, обусловлены влиянием концевой доменной структуры. На концах НП возможно образование конусообразных доменов с противоположной намагниченностью, чтобы избежать полюсов на поверхности.

При уменьшении диаметра НП до 30 nm происходит увеличение коэрцитивности, как видно из рис. 4. Это связано с формированием подобия однодоменного состояния (критический размер однодоменного Ni составляет около 20 nm). В этом случае также коэрцитивность в перпендикулярном направлении  $H_{c\perp}$  превышает значение  $H_{c\parallel}$  для параллельного намагничивания, что указывает на наличие кристаллитов с большой поперечной анизотропией, выстроенных вдоль НП. Сплавы FeNi являются магнитомягкими, но в наноразмерных системах анизотропия может быть также обусловлена формой кристаллитов. Большая поперечная анизотропия с полем анизотропии до 2.5 kOe была обнаружена в

**Рис. 4.** Кривые гистерезиса для FeNi-НП с диаметром 30 nm и длиной 6.5  $\mu\text{m}$  для двух направлений внешнего магнитного поля  $H_{\parallel}$  и  $H_{\perp}$  (красная и черная кривая соответственно).

FeNi-НП [26]. Данные для других значений диаметра приведены в табл. 3.

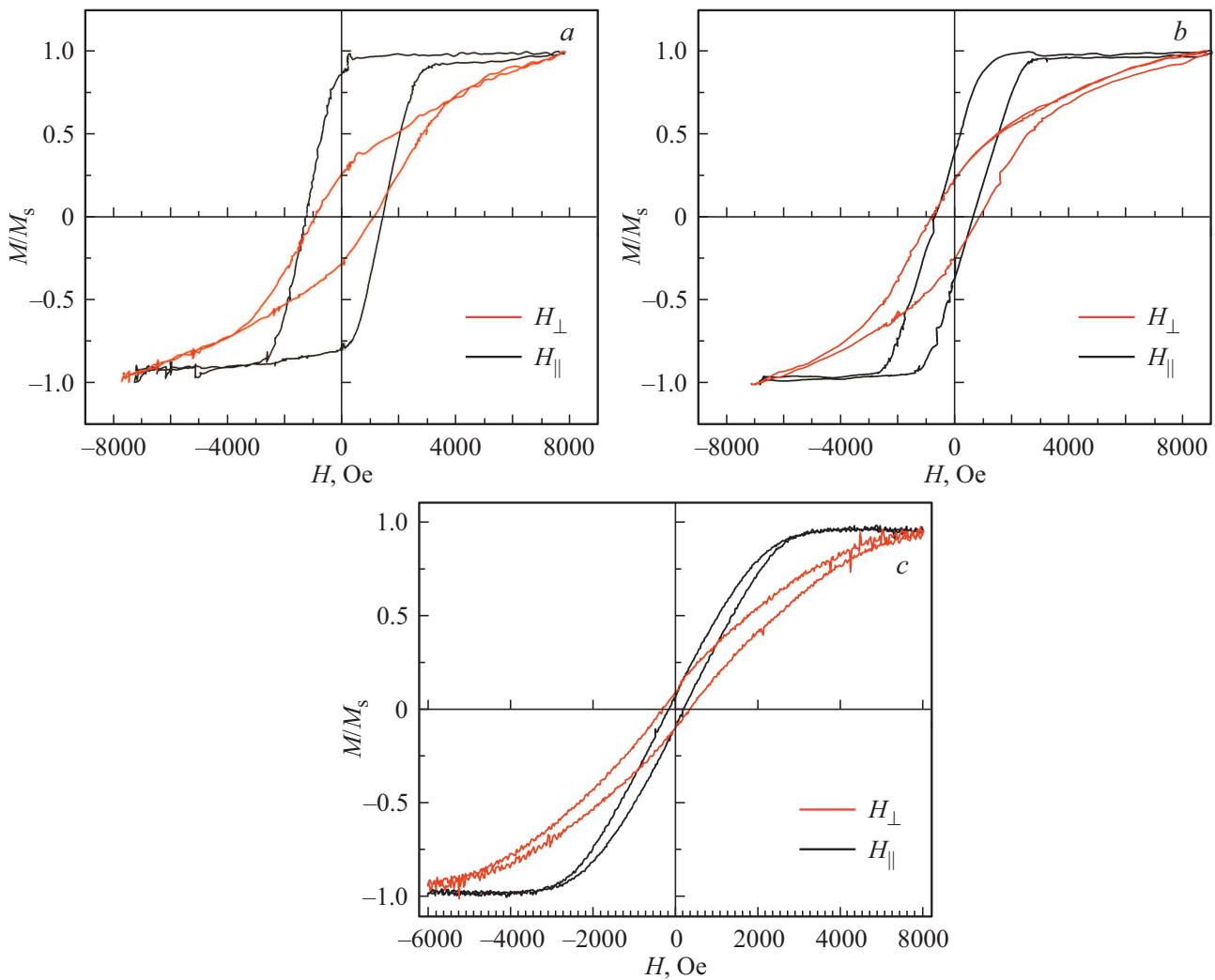
Как и ожидалось, увеличение диаметра приводит к уменьшению коэрцитивности и остаточной намагниченности для обоих направлений магнитного поля.

НП из сплава FeCo. Для НП одного состава ( $\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}$ ) было проведено исследование зависимости магнитных свойств от диаметра. Полученные зависимости (петли гистерезиса) для образцов НП с диаметрами 30, 65 и 100 nm приведены на рис. 5.

Видно, что для исследуемых НП наблюдается значительное увеличение коэрцитивной силы с уменьшением диаметра НП. Максимальное значение  $H_c$  было получено для образцов диаметра 30 nm и составляло 1300 Oe. НП из сплава FeCo с кристаллической ГЦК-или ОЦК-структурой имеют небольшую кристаллическую анизотропию, но все же могут демонстрировать достаточно высокую коэрцитивную силу из-за анизотропии формы [27]. Для достижения высокой коэрцитивности необходимо реализовать условия формирования однодоменного состояния, что возможно только при малых значениях диаметра. Это объясняет максимальные значения  $H_c$  для наименьшего диаметра 30 nm. При увеличении диаметра уменьшается величина остаточной намагниченности при намагничивании в поле, параллельном

**Таблица 3.** Величина  $H_c$  для FeNi-НП различного диаметра и длиной порядка 6.5  $\mu\text{m}$  для двух направлений внешнего магнитного поля  $H_{\parallel}$  и  $H_{\perp}$ 

Диаметр	Длина НП, $\mu\text{m}$	$\epsilon$ (аспектное отношение)	$H_{c\parallel}$ , Oe	$H_{c\perp}$ , Oe	$SQ_{\parallel}$	$SQ_{\perp}$
30	7.5	250	700	950	0.82	0.64
70	6.5	93	420	850	0.63	0.62
100	6	60	110	120	0.08	0.05



**Рис. 5.** Магнитометрия массивов НП из сплава FeCo: петли гистерезиса для образцов НП с диаметром  $a$  — 30,  $b$  — 65 и  $c$  — 100 nm. Для каждого диаметра приведены графики для двух ориентаций: in-plane (красная кривая), out-of-plane (черная кривая).

длине НП. Это может быть обусловлено несовпадением оси легкого намагничивания с предпочтительным направлением роста, что приводит к переориентации оси магнитокристаллической анизотропии в сторону от оси НП.

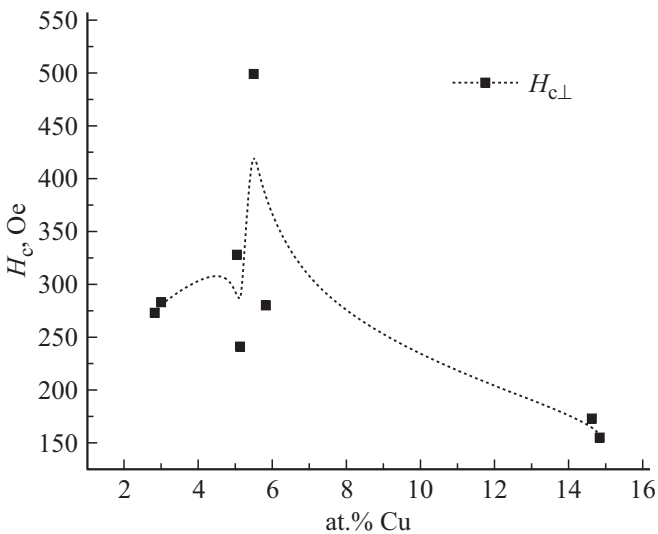
Отметим, что такая же тенденция наблюдалась в железоникелевых НП [19]. Однако в этих случаях наблюдается различная ориентационная зависимость: для FeNi-НП значения  $H_c$  были больше при поле, приложенном перпендикулярно оси НП. Напротив, в FeCo-НП  $H_c$  было максимально при поле, приложенном вдоль НП. (Так, в образце  $\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}$  с диаметром 30 nm  $H_c$  практически в два раза больше при поле, приложенном вдоль оси НП. При этом остаточная намагниченность почти равняется намагниченности насыщения). Это различие может быть связано с различными свойствами двух материалов, так как железо-кобальтовый образец в целом обладает большей намагниченностью насыщения, чем пермаллой, что приводит к более ярко выраженному

вкладу анизотропии формы в общую анизотропию при уменьшении диаметра.

Было продолжено начатое в [16] изучение зависимости магнитных свойств FeCo от состава. Получена зависимость  $H_c$  от концентрации. Было подтверждено наличие второго максимума  $H_c$  при концентрации Co около 90%. Последнее принципиально отличает концентрационную зависимость  $H_c$  для НП от аналогичной зависимости для объемного материала. Можно предположить, что появление второго максимума в НП может быть связано с образованием твердого раствора на основе кобальта.

НП из сплава FeCoCu. Основной целью данного этапа было получение НП с высоким значением  $H_c$ : известно, что в объемных сплавах для повышения этого параметра используется добавление небольших количеств немагнитного материала. Для массивов НП с диаметром 100 nm и длиной 6  $\mu\text{m}$  была изучена зависимость магнитных свойств от содержания меди. Были измерены петли





**Рис. 6.** Зависимости  $H_c$  в НП из сплава FeCoCu от содержания меди; измерения в геометрии in-plane.

гистерезиса и рассчитаны величины  $H_c$ . Полученные зависимости представлены на рис. 6.

На графиках наблюдается максимум  $H_c$  при содержании меди 5–6%. Предполагается, что это связано с тем, что медь при используемых условиях электроосаждения образует отдельную фазу (что подтверждается предварительными результатами рентгеноструктурного анализа). Данная мелкодисперсная фаза является препятствием для движения доменных стенок, приводящим к повышению  $H_c$ .

#### 4. Заключение

При электроосаждении НП из двойных сплавов и тройного сплава, проводимом в потенциостатическом режиме, наблюдается сходный характер зависимости тока от времени. Во всех случаях проявляется эффект аномального соосаждения железа. В случае тройного сплава присутствие меди приводит к изменению соотношения железа и кобальта. Осаждение меди происходит значительно быстрее, чем осаждение магнитных металлов, что приводит к повышенному содержанию меди в НП. Изучение магнитных свойств показало, что  $H_c$  в НП из FeNi значительно возрастает при уменьшении их диаметра. Для FeCo НП также продемонстрирована сходная зависимость: КС значительно возрастает при уменьшении диаметра (до 1200 Ое при диаметре НП 30 nm). При изменении концентрации металлов в FeCo НП выявлены два максимума: при эквивалентном составе и при содержании кобальта около 90%, что является принципиальным отличием от объемного материала. Для НП из тройного сплава (FeCoCu) показано, что  $H_c$  значительно возрастает при содержании меди 5–6%. Последнее может объясняться образованием отдельной мелкокristаллической медной фазы, появление которой

подтверждается предварительными структурными данными. Полученные результаты свидетельствуют о дополнительных возможностях получения как магнитомягких, так и магнитожестких материалов за счет регулирования состава и геометрии НП из сплавов.

#### Благодарности

Авторы благодарят проф. П.Ю. Апеля (Дубна) за предоставление трековых мембран различных типов и магистранта МИСИС С.А. Луккареву за помощь в проведении магнитных измерений.

#### Финансирование работы

Работа проводилась в рамках Госзадания ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН и НИТУ МИСИС. Использовалось оборудование ЦКП ФНИЦ „КиФ“.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] T. Hasegawa, S. Kanatani, M. Kazaana, K. Takahashi, K. Kumagai. *Sci. Rep.* **7**, 1, 13215 (2017).
- [2] J. Cui, M. Kramer, L. Zhou, F. Liu, A. Gabay, G. Had, B. Bal, D. Sell. *Acta Mater.* **158**, 118 (2018).
- [3] W. Fang, I. Panagiotopoulos, F. Ott, F. Boué, K. Ait-Atmane, J.-Y. Piquemal, G. Viau, F. Dalmas. *J. Nanopart. Res.* **16**, 2, 2265 (2014).
- [4] K. Gandha, K. Elkins, N. Poudyal, X. Liu, J.P. Liu. *Sci. Rep.* **4**, 5345 (2014).
- [5] Y. Rheem, B.Y. Yoo, B.K. Koo, W.P. Beyermann, N.V. Myung. *J. Phys. D* **40**, 23, 7267 (2007).
- [6] F.E. Atalay, H. Kaya, S. Atalay, S.J. Tari. *Alloys. Compd.* **469**, 1–2, 458 (2009).
- [7] S. Dubois, J. Colin, J. Duvail, L. Piraux. *Phys. Rev. B* **61**, 21, 14315 (2000).
- [8] G. Kartopu, O. Yalçın, K.-L. Choy, R. Topkaya, S. Kazan, B. Aktaş. *J. Appl. Phys.* **109**, 3, 033909 (2011).
- [9] J. Alonso, H. Khurshid, V. Sankar, Z. Nemat, M.H. Phan, E. Garayo, J.A. Garcia, H. Srikanth. *J. Appl. Phys.* **117**, 17, 17D113 (2015).
- [10] L. Elbaile, R.D. Crespo, V. Vega, J.A. Garcia. *J. Nanomater.* **13**, 198453 (2012).
- [11] 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-Crystal. Solids* **354**, 47–51, 5241 (2008).
- [12] M. Almasi Kashi, A. Ramazani, S. Doudafkan, A.S. Esmacily. *Appl. Phys. A* **102**, 3, 761 (2011).
- [13] К.В. Фролов, Д.Л. Загорский, И.С. Любутин, М.А. Чуев, И.В. Перунов, С.А. Бедин, А.А. Ломов, В.В. Артемов, С.Н. Сульянов. *Письма в ЖЭТФ* **105**, 5, 297 (2017).
- [14] Д.Л. Загорский, К.В. Фролов, С.А. Бедин, И.В. Перунов, М.А. Чуев, А.А. Ломов, И.М. Долуденко. *ФТТ* **60**, 11, 2075 (2018).



- [15] K.V. Frolov, M.A. Chuev, I.S. Lyubutin, D.L. Zagorskii, S.A. Bedin, I.V. Perunov, A.A. Lomov, V.V. Artemov, D.N. Khmelenin, S.N. Sulyanova, I.M. Doludenko. *J. Magn. Magn. Mater.* **489**, 165415 (2019).
- [16] И.М. Долуденко, Д.Л. Загорский, К.В. Фролов, И.В. Перунов, М.А. Чуев, В.М. Каневский, Н.С. Ерохина, С.А. Бедин. *ФТТ* **62**, 9, 1474 (2020).
- [17] Д.Л. Загорский, И.М. Долуденко, В.М. Каневский, А.Р. Гилмьянова, В.П. Менушенков, Е.С. Савченко. *Изв. РАН. Сер. физ.* **85**, 8, 1090 (2021).
- [18] И.М. Долуденко, Д.Л. Загорский, А.Э. Муслимов, Л.В. Панина, Д.В. Панов, Д.Р. Хайретдинова, С.А. Луккарева. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **4**, 58 (2022).
- [19] L.V. Panina, S.A. Evstigneeva, P.D. Melnikova, D.R. Khairetdinova, S.A. Lukkareva, A.R. Gilimyanova. *Phys. Status Solidi A* **219**, 3, 2100538 (2022).
- [20] N. Ahmad, M.Z. Shafiq, S. Khan, W.H. Shah, I. Murtaza, A. Majid, K. Javed. *J. Superconductivity. Nov. Magn.* **33**, 5, 1495 (2020).
- [21] C. Bran, Yu.P. Ivanov, J. Garcia, R.P. del Real, V.M. Prida, O. Chubykalo-Fesenko, M. Vazquez. *J. Appl. Phys.* **114**, 4, 043908 (2013).
- [22] A. Núñez, L. Pérez, M. Abuín, J.P. Araujo, M.P. Proenca. *J. Phys. D* **50**, 15, 155003 (2017).
- [23] E. Berganza, C. Bran, M. Jaafar, M. Vázquez, A. Asenjo. *Sci. Rep.* **6**, 1, 29702 (2016).
- [24] P.W. Egolf, N. Shamsudhin, S. Pane, D. Vuarnoz, J. Pokki, A.-G. Pawlowski, P. Tsague, B. de Marco, W. Bovy, S. Tucev, M.H.D. Ansari, B.J. Nelson. *J. Appl. Phys.* **120**, 6, 064304 (2016).
- [25] И.М. Долуденко. *Перспективные материалы* **8**, 74 (2021).
- [26] A.E. Shumskaya, A.L. Kozlovskiy, M.V. Zdorovets, S.A. Evstigneeva, A.V. Trukhanov, S.V. Trukhanov, D.A. Vinnik, E.Yu. Kaniukov, L.V. Panina. *J. Alloys. Compd.* **810**, 151874 (2019).
- [27] K. Gandha, P. Tsai, G. Chaubey, N. Poudyal, K. Elkins, J. Cui, J.P. Liu. *Nanotechnol.* **26**, 7, 075601 (2015).

*Редактор Е.В. Толстякова*