

05,12

Структура и магнитные свойства кобальт-никелевых покрытий, полученных методом химического осаждения с использованием арабиногалактана в качестве восстанавливающего агента

© С.В. Столяр^{1,3}, Л.А. Чеканова², Е.А. Денисова², Р.Н. Ярославцев^{1,2}, Е.В. Черемискина³,
И.В. Немцев^{1,2,3}, Р.С. Исхаков², И.Г. Важенина^{2,¶}, А.А. Мацынин², М.Н. Волочаев², Б.Г. Сухов⁴

¹ Федеральный исследовательский центр
„Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук“,
Красноярск, Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук —
обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

³ Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

⁴ Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,
Новосибирск, Россия

¶ E-mail: irina-vazhenina@mail.ru

Поступила в Редакцию 18 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 18 апреля 2024 г.

Принята к публикации 8 мая 2024 г.

Из растворов солей переходных металлов методом химического осаждения с использованием арабиногалактана в качестве восстанавливающего агента получены кобальт-никелевые покрытия, содержащие углерод. Определена кристаллическая структура и химический состав покрытий. Установлено, что углерод присутствует в виде графитовых включений. Методом магнитометрии определены: намагниченность насыщения, поле локальной анизотропии, размер корреляционного радиуса оси анизотропии полученных покрытий. Измерения, выполненные ферромагнитным резонансом, позволили установить эффективную намагниченность и поле перпендикулярной анизотропии.

Ключевые слова: химическое осаждение, магнитные покрытия, ферромагнитный резонанс, кривая намагничивания, магнитная анизотропия.

DOI: 10.61011/FTT.2024.06.58246.21NN

1. Введение

Зависимость свойств бинарных магнитных сплавов как от состава, так и от размерных и морфологических параметров наноструктурированных объектов определяет значительный интерес к подобным структурам. Материалы на основе сплава CoNi обладают магнитными свойствами важными для практического применения в области магнитной записи, электромагнитного поглощения, биомедицины и т.д. [1–5]. Отдельно стоит отметить широкий диапазон морфологии получаемых объектов: дендриты [6], порошки [4,7,8], пленки [9], нанотрубки [10,11]. Металлические покрытия получают различными технологическими приемами: восстановление из водных растворов солей соответствующих металлов (химическое, электролитическое осаждение) [12,13], магнетронное напыление [14,15], молекулярно-лучевая эпитаксия [16], твердофазный синтез [17]. Метод химического осаждения (ХО) является наиболее простым и экономичным способом нанесения металлических покрытий [18]. Покрытия можно получать как на проводящие, так и диэлектрические поверхности. Эти покрытия демонстрируют высокую твердость и коррозионную стой-

кость [19–23]. Поэтому, например, никелевое покрытие приобрело наибольшее коммерческое значение среди покрытий, получаемых химическим способом [19]. Процесс ХО является автокаталитическим, восстановление металлических ионов в растворе осуществляется за счет окисления восстанавливающего агента. Этот процесс требует, чтобы катион осаждаемого металла восстанавливался, получая электроны от поверхности подложки. Восстановитель, в свою очередь, поставляет электроны к этой поверхности и, таким образом, окисляется.

В качестве восстановителя обычно используются соединения, такие как гипофосфит, боргидрид, гидразин. Используемые восстановители будут определять магнитные свойства синтезированных покрытий. В случае гипофосфита металлические покрытия $Me_{1-x}P_x$ представляет собой твердые растворы замещения (при концентрации фосфора $x < 10$ at.%). Наличие фосфора уменьшает намагниченность насыщения сплава. Опыт использования природных полисахаридов [24–26] в качестве восстановителя делает их перспективными при химическом осаждении. В настоящей работе при получении ферромагнитных металлических покрытий 3d-металлов в качестве восстановителя использовали полисахарид

арабиногалактан лиственницы сибирской. Молекула арабиногалактана состоит из звеньев галактозы и арабинозы. Соответствующие моносахариды имеют альдегидную группу, обладающую восстановительными свойствами. Получение металлических наночастиц с помощью арабиногалактана из солей благородных металлов (Au, Ag, Pd, Pt и т.д.) было реализовано в работе [27].

Настоящая работа посвящена получению, изучению кристаллической структуры, электрических и магнитных (статических, динамических) свойств покрытий CoNi, полученных методом химического осаждения при использовании арабиногалактана в качестве восстановителя.

2. Методика эксперимента

Для получения ферромагнитных покрытий сплавов 3d-металлов использовались водные растворы сульфата кобальта и сульфата никеля. Арабиногалактан, выделенный из лиственницы, был использован как восстановитель. Комплексообразователем и стабилизатором были выбраны цитрат натрия и трилон Б соответственно. Покрытия осаждались на медную фольгу, покровные стекла, ситалл. Толщина покрытия на медной фольге составляла несколько микрон, на покровных стеклах ~ 50 nm. Поверхность стеклянных подложек и ситалла предварительно активировалась в растворах PdCl₂ и SnCl₂ для создания металлических центров восстановления и кристаллизации [28]. В полученный раствор добавляют гидроксид аммония до тех пор, пока pH раствора не достигал 11. Осаждение проводили при температуре 80°C. Необходимая температура поддерживалась с помощью водного термостата ТЖ-ТС-01. Скорость осаждения определялась по приросту массы подложки в процессе формирования покрытия. Полученные магнитные металлические покрытия исследовались с помощью просвечивающего электронного микроскопа Hitachi HT7700 (ускоряющее напряжение 110 kV) и сканирующего электронного микроскопа CarlZeiss EVO 60. Элементное картирование с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии применялось для характеристики химического состава CoNi сплава. Структурный анализ был выполнен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4. Изучение структурных и фазовых переходов осуществлялось при нагреве образцов с помощью наблюдения изменения электрического сопротивления материала $R(T)$ четырехзондовым методом. Данный метод характеризуется простотой в исполнении, непрерывностью процесса и возможностью визуального наблюдения происходящих процессов. Измерение $R(T)$ проводилось в вакууме порядка 10^{-6} Торр, при использовании молибденового нагревательного элемента и АЦП-ЛCard-E14-440. Контроль температуры осуществлялся термодарой К-типа. Все элементы (образец, зонды, термодара) были расположены на медной пластине толщиной 5 mm для равномерного нагрева и охлаждения.

Статические и динамические магнитные измерения проводились при комнатной температуре на вибрационном магнетометре и стандартном спектрометре ЭПР-2М, соответственно. Спектры поглощения ферромагнитного резонанса (ФМР) были измерены при частоте накачки резонатора 9.2 GHz.

Статические магнитные измерения выполнялись вдоль и перпендикулярно плоскости покрытия. Информация о характеристиках локальной магнитной анизотропии содержится в кривых намагничивания до насыщения [29], которая описывается выражением

$$M(H) = M_0(1 - 2d_M(H))^{1/2}, \quad (1)$$

где d_M — относительная дисперсия флуктуаций поперечных компонент намагниченности, M_0 — намагниченность насыщения

$$d_M = \frac{DH_a^2}{2H^{1/2}(H_i^{1/2} + H^{1/2})^3}. \quad (2)$$

В данном выражении $D^{1/2}H_a$ — среднеквадратичная флуктуация поля локальной анизотропии. Корреляционное поле $H_i = 2A/Mr_i^2$, определенное также как обменное поле, является вспомогательной характеристикой, которая содержит информацию о корреляционном радиусе оси локальной анизотропии r_i (в наноструктуре $2r_i$ равно размеру кристаллита). Как видно из (2) в области $H \ll H_i d_M \sim H^{-1/2}$ (т.е. $M(H)$ определяется кооперативными эффектами), а в области $H \gg H_i d_M \sim H^{-2}$ (т.е. $M(H)$ определяется законом Акулова), в окрестности $H = H_i$ наблюдается кроссовер, заключающийся в смене зависимости кривой $d_M(H)$ от $H^{-1/2}$ к H^{-2} . Зная численное значение обменной константы A , появляется возможность, из измеренной величины корреляционного поля H_i , вычислить величины корреляционных радиусов r_i изготовленных покрытий.

Метод ФМР позволяет определить несколько макроскопических магнитных параметров: эффективную намагниченность M_{eff} , поле перпендикулярной анизотропии H_{an} , поле анизотропии в плоскости $H_{||}$.

Выражение резонансной частоты ФМР ω_0 в сферической системе координат [30–32] через полную энергию магнитной системы E

$$E = -MH[\sin\theta \sin\theta_H \cos(\varphi - \varphi_H) + \cos\theta \cos\theta_H] + [2\pi M^2 + K_n] \cos^2\theta + K_u \sin^2\theta \sin^2(\varphi - \varphi_0) \quad (3)$$

когда равновесное положение вектора намагниченности и плотность свободной энергии [31] определяется соотношениями

$$\frac{\partial E}{\partial \varphi} = \frac{\partial E}{\partial \theta} = 0, \quad (4)$$

с учетом уравнения Ландау–Лифшица для движения намагниченности M , заданной полярным θ и азимутальным φ углами, может быть представлено

$$\omega_0 = -\frac{\gamma}{M \sin\theta} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2} \frac{\partial^2 E}{\partial \varphi^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \theta \partial \varphi} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (5)$$

В выражениях выше $\gamma = 1.758 \cdot 10^7$ Hz/Oe — гиромагнитное отношение, K_n — константа перпендикулярной

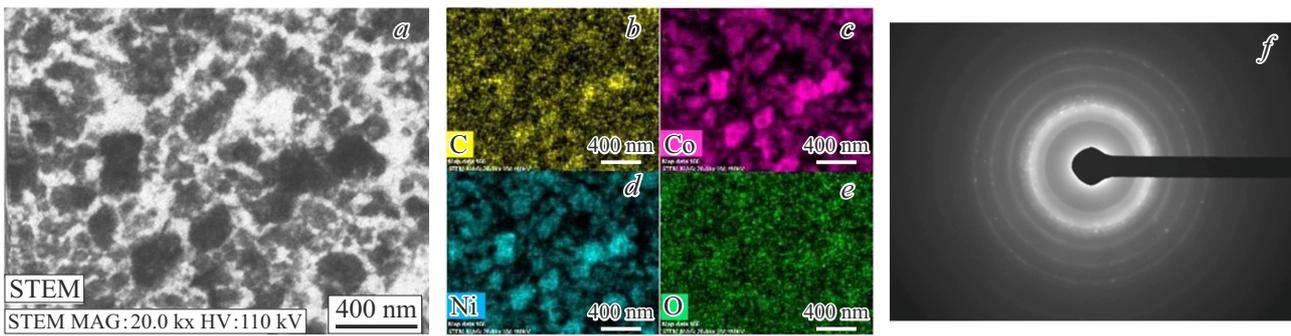


Рис. 1. ПЭМ-изображение покрытия (а) и рентгеновое картирование поверхности (b, c, d, e). Картина микродифракции (f).

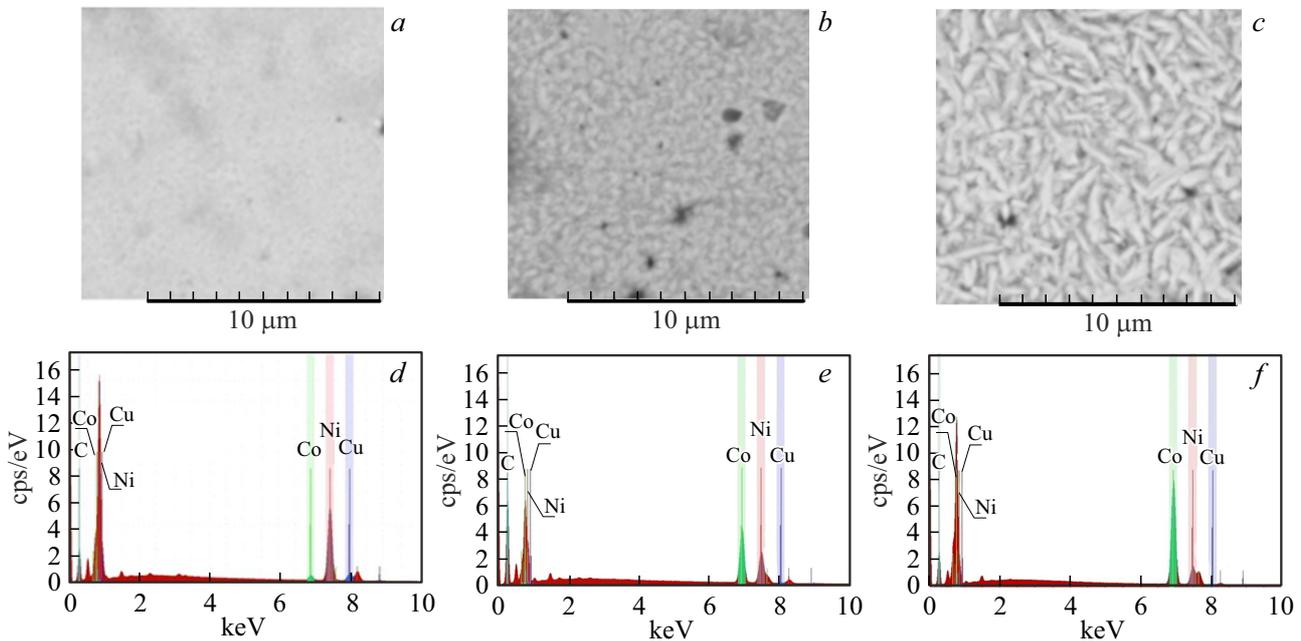


Рис. 2. Изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа для трех образцов: а — $\text{Co}_5\text{Ni}_{95}$, б — $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$, с — $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$, а также энергетические спектры с распределением элементов в этих образцах (d, e, f).

одноосной анизотропии; K_u — константа одноосной анизотропии в плоскости, φ_0 — направление поля одноосной анизотропии в плоскости, θ_H и φ_H — углы, описывающие положение вектора внутреннего поля. Отметим, что в выражении (3) первая и вторая константа кубической анизотропии приняты равными нулю.

3. Экспериментальные результаты

ПЭМ-изображение покрытия на стеклянной подложке, представленное на рис. 1, а, демонстрирует структуру типа „соль-перец“ [33], на которой видны конгломераты наночастиц с размером 100–400 nm. На рис. 1, b, c, d, e также приведено распределение обнаруженных химических элементов (C, Co, Ni, O), полученное энергодисперсионным рентгеновским анализом. Элементный анализ показал, что металлическая фаза в данном образце

в основном представлена в конгломератах наночастиц и имеет состав $\text{Co}_{63}\text{Ni}_{37}$. Также определено, что имеется примесь углерода, однако данный метод не позволяет точно оценить его количество (как и равномерно распределенную примесь кислорода). Электрограмма (рис. 1, f) свидетельствует об отсутствии текстуры у изготовленного сплава.

СЭМ-изображения покрытий различных составов на медной подложке, а также распределения элементов, полученные энергодисперсионным рентгеновским анализом, представлены на рис. 2. Изображения демонстрируют, что с увеличением содержания кобальта в сплаве покрытия становятся более текстурированными. На рис. 2, с наблюдаются характерные вытянутые образования, располагающиеся в плоскости покрытия с микроструктурой типа „вермишели“. Элементный анализ показал, что металлическое покрытие состоит из никеля и кобальта с примесью углерода (рис. 2, d, e, f).

На рис. 3 представлены результаты рентгенофазового анализа покрытий сплава $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ на медной подложке. На рентгенограммах присутствуют как отражения соответствующие ферромагнитному сплаву, так и отражения соответствующие медной подложке. Результаты рентгенофазового анализа показали наличие ГЦК- и ГПУ-фаз в магнитном сплаве, причем увеличение содержания кобальта в сплаве коррелировало с увеличением интенсивности отражений ГПУ-фазы. На рисунке видно, что покрытия состава $\text{Co}_5\text{Ni}_{95}$ и $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$ характеризуются ГЦК атомной структурой. Покрытия сплавов Co и $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ демонстрируют отражения при 2θ равных 41° и 75° , которые характерны для отражений (100) и (110) ГПУ атомной структуры. Однако отсутствуют отражения от семейства плотноупакованных плоскостей (002) ГПУ. Таким образом, сформированная ГПУ-структура сплава является текстурированной. Ось z располагается в плоскости покрытия. Рассчитанные постоянные атомной решетки регистрируемых ГЦК- и ГПУ-структур соответствуют значениям характерным для сплава $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$, что свидетельствует об отсутствии твердого раствора металл-углерод. На некоторых рентгенограммах свежеприготовленных образцов регистрировались отражения малой интенсивности при $2\theta = 27^\circ$ (рис. 3). Данное отражение обусловлено отражениями от плотноупакованных плоскостей графитовой фазы. Это свидетельствует, что примесь углерода кристаллизуется в графитовые включения. Отражений, характерных для карбидов (Co_2C , Ni_2C , Co_3C , Ni_3C) не обнаружено. Об отсутствии карбидов свидетельствуют также магнитные свойства изучаемых покрытий.

Структурные и фазовые переходы зачастую проявляются на изменениях электрического сопротивления, последнее позволяет проводить точные измерения температуры этих переходов (и оценить скорость протекания процесса). На рис. 4 представлен прямой и обратный ход зависимости электрического сопротивления $R(T)$ от температуры для покрытия состава $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$, полученного на ситалле. Данные зависимости свидетельствуют о металлическом характере проводимости исследуемых покрытий (знак ТКС). На кривой $R(T)$, описывающей нагрев покрытия, при $T = 250^\circ\text{C}$ наблюдается особенность (точка перегиба), и при $T = 430^\circ\text{C}$ вторая — излом. На кривой охлаждения $R(T)$, в измеряемом диапазоне, особенность наблюдается при $T = 400^\circ\text{C}$. Данные особенности связаны как с полиморфными превращениями кристаллической структуры типа ГПУ \leftrightarrow ГЦК при нагреве и охлаждении покрытия сплава (на что указывает наблюдаемый температурный гистерезис), так и с модификацией наноструктуры исходного покрытия (рекристаллизация).

Для выявления морфологических особенностей полученных сплавов на стеклянной подложке, а также изучения их магнитных свойств был использован метод ферромагнитного резонанса.

Численно решая систему уравнений (3)–(5) при заданных значениях поля перпендикулярной анизо-

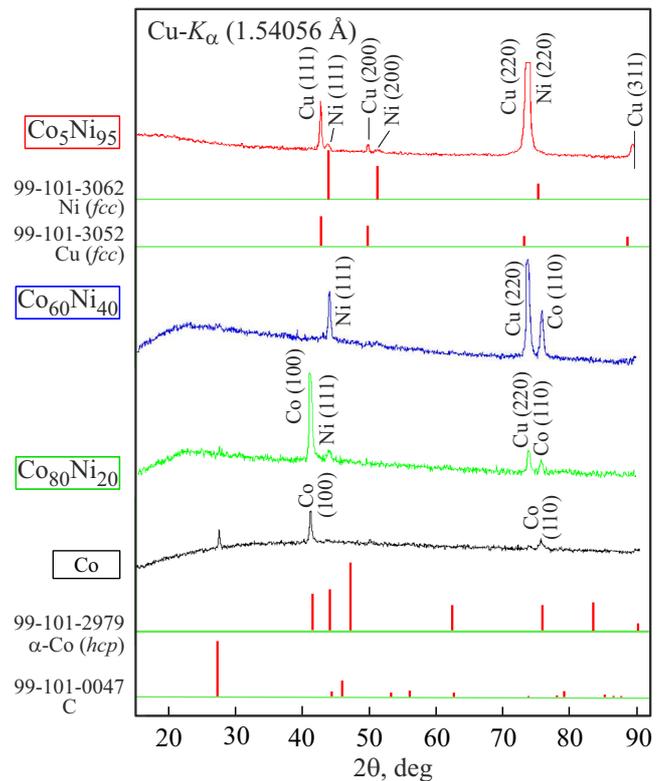


Рис. 3. Рентгенограммы полученных образцов (цифрами в левой части указаны номера карточек элементов из базы данных ICDD, после символа элемента, в скобках, указаны индексы Миллера).

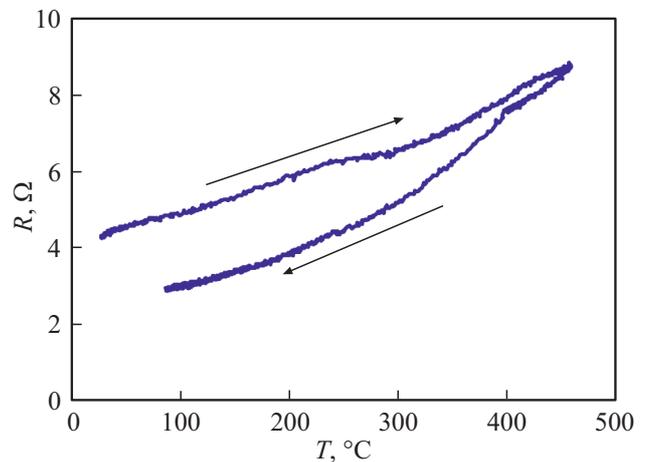


Рис. 4. Температурная зависимость электрического сопротивления для покрытия состава $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$, полученного на ситалле.

тропии ($2K_n/M_S$), поля анизотропии в плоскости ($H_{an} = 2K_u/M_S$) и эффективной намагниченности M_{eff} была получена расчетная угловая зависимость резонансного поля, которая достаточно близка к экспериментальным значениям (рис. 5). Угловая зависимость является характерной для планарного магнитного покрытия. По результатам измерений ФМР при изменении

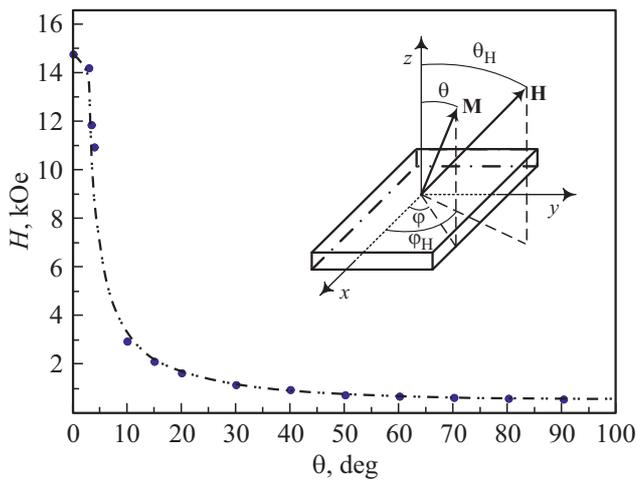


Рис. 5. Угловая зависимость резонансного поля ФМР для покрытия $\text{Co}_{63}\text{Ni}_{37}$, где точками показаны экспериментальные значения, а пунктирной линией — расчетная кривая. На вставке схема, иллюстрирующая геометрию эксперимента.

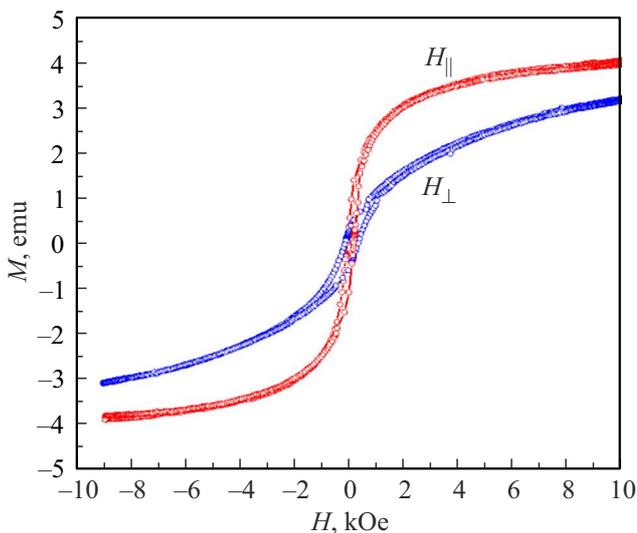


Рис. 6. Петли гистерезиса покрытия $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ измеренные в двух геометриях (вдоль H_{\parallel} и перпендикулярно H_{\perp} плоскости покрытия).

угла φ_H было установлено, что значение поля анизотропии в плоскости равно нулю. Расчетная кривая позволила определить значения M_{eff} и H_{an} , которые составили 1100 G и 5800 Oe соответственно. Полученное значение намагниченности совпадает с известной величиной для сплава $\text{Co}_{63}\text{Ni}_{37}$, приготовленного другими методами [9,34–36]. Ширина линии ΔH , оцененная при значениях θ_H 0 и 90° , составила 350 Oe.

На рис. 6 приведены петли гистерезиса покрытия $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ (на медной подложке) измеренные в двух геометриях (вдоль и перпендикулярно плоскости покрытия) в диапазоне полей от 0 до 10 kOe при комнатной температуре. Вид кривых намагничивания свидетельствует об анизотропии формы исследуемого покрытия.

Магнитные параметры покрытий

	M_0 , G	$D^{1/2}H_a$, kOe	H_I , Oe	r_l , Å	H_c , Oe
$\text{Co}_5\text{Ni}_{95}$	590	0.70	2235	65	70
$\text{Co}_{40}\text{Ni}_{60}$	1180	0.76	3730	67	63
$\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$	1060	1.28	3465	73	50
$\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$	1250	2.20	5180	68	67

Анализ измеренных в параллельной ориентации кривых намагничивания по (1)–(2), при учете численного значения константы обменного взаимодействия A , величины которой для сплавов $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ неоднократно определялись как методом спин-волнового резонанса, так и используя низкотемпературный ход намагниченности по закону Блоха ($M(T) = M_0(1 - BT^{3/2})$) [9,34–37], позволил вычислить (из величины обменного поля) величины корреляционных радиусов r_l изготовленных покрытий. Значения величины намагниченности насыщения M_0 , коэрцитивной силы H_c , корреляционного поля H_I , корреляционных радиусов, представлены в таблице.

4. Обсуждение

Из водных растворов солей Co и Ni, в присутствии полисахарида арабиногалактана, получены покрытия ферромагнитных сплавов. Образование металлического покрытия, вероятно, обусловлено окислительно-восстановительным взаимодействием на электропроводящей поверхности металлической подложки, либо на проводящих металлических палладиевых зародышах, предварительно созданных на непроводящей поверхности её обработкой PdCl_2 и SnCl_2 . Очевидно, в высокощелочной ($\text{pH} = 11$) водно-аммиачной среде диффузия к проводящему слою подложки окислителей — катионов металлов осуществляется за счет их превращения в водорастворимые в этих условиях комплексные аммиакаты кобальта и никеля. Диффузионно-подвижными восстановителями могут выступать сами водорастворимые макромолекулы арабиногалактана, имеющие восстанавливающие концевые моносахарные звенья, способные к размыканию с образованием восстанавливающих альдегидных групп. Последние окисляются до ацильных радикалов и затем до карбоксильных групп, которые в свою очередь при дальнейшем редокс-взаимодействии с катионом металла способны окисляться далее до карбоксильных радикалов, декарбоксилирующихся с отщеплением CO_2 и генерацией на макромолекулах углерод-центрированных радикалов [38]. Последние могут как окисляться еще глубже до карбокатионных центров, превращающихся в щелочной среде во вторично-спиртовые группы, так и рекомбинировать друг с другом, образуя новые ассоциированные межмакромолекулярные структуры с новыми связями углерод-углерод (что важно для

понимания образования углерод-углеродной графитовой фазы). Кроме того, в высокощелочных условиях макромолекулы арабиногалактана, как и других гемицеллюлоз, могут подвергаться щелочному пилингу — поэтапно исчерпывающе дефрагментироваться от одного моносахарного звена к другому с образованием малых органических восстанавливающих фрагментов [39]. Последние по схожему сценарию способны в условиях одноэлектронного окисления давать углерод-центрированные радикалы, как участвующие далее в цепи окисления, так и рекомбинирующие между собой с образованием связей углерод-углерод. Таким образом, по мере протекания на металлической поверхности окислительно-восстановительного взаимодействия металлических катионов с макромолекулами арабиногалактана и продуктами его щелочной дефрагментации, на этой поверхности, помимо нарастания металлической фазы, будут накапливаться и продукты окисления арабиногалактана с новыми связями углерод-углерод. По всей видимости, окисление полисахарида на электропроводящей подложке не ограничивается предложенными реакциями, поскольку конечным твердофазным продуктом превращения полисахарида является графит, регистрируемый методом рентгенофазового анализа.

Фазовый состав изготовленных покрытий характеризуется плотноупакованными металлическими структурами, характерными для фазовой диаграммы сплавов $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$. Сплавы на основе Ni характеризуются ГЦК структурой, сплавы на основе Co — анизотропной ГПУ структурой. В исходном состоянии полученные покрытия гетерофазны и состоят из механической смеси твердого раствора $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ и графита. Для выявления характера пространственного распределения обнаруженных фаз можно воспользоваться анализом возможных вариантов микроструктур Хорнбогена [40]. Согласно его классификации, в двухфазном сплаве могут реализовываться 4 типа микроструктуры. (1) — Дисперсная микроструктура, характеризующаяся тем, что дисперсные включения графита, находятся в матрице, состоящей из твердого раствора $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$. (2) — Вариант ячеистой микроструктуры при которой кристаллиты фазы $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ собраны в блоки размером $L \gg r$ (где r — размер кристаллита). В этом случае матрицей является фаза графита. (3) — При варианте двухкаркасной микроструктуры фазы распределены непрерывно друг относительно друга, поэтому протекание существует по обоим фазам. (4) — Слоисто-модулированная микроструктура формируется протяженными однофазными слоями. Результаты измерений электросопротивления $R(T)$, указывают на существование протекания по металлической составляющей гетерофазного покрытия, поэтому вариант ячеистой микроструктуры можно исключить. Измерения, выполненные методом ферромагнитного резонанса, свидетельствуют об анизотропии формы сформированных магнитных образований при формировании покрытия. Приведенные угловые зависимости резонансных полей (рис. 5), характерны для случая

пластины, а определенные значения намагниченности, согласуются с химическим составом. Анизотропность петель гистерезиса в зависимости от направления магнитного поля относительно плоскости пленки также указывают на модель тонкой пластины. Поэтому на основании результатов ФМР и $M(H)$ можно исключить варианты дисперсной и двухкаркасной микроструктуры полученных покрытий. Намагниченность насыщения M_0 изготовленных покрытий, определенная методом ФМР и с помощью кривых намагничивания, коррелирует с изменением химического состава и согласуются с литературными данными. С увеличением содержания Co в сплавах увеличивается величина поля анизотропии. Так, для состава покрытия $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{60}$ $D^{1/2}H_a = 0.76 \text{ kOe}$, для покрытия $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ $D^{1/2}H_a = 2.2 \text{ kOe}$. Изменение поля анизотропии является следствием изменения фазового состава покрытий при увеличении содержания Co — увеличением доли ГПУ-фазы. Корреляционный радиус r_l , характеризующий пространственную однородность поля локальной анизотропии в изготовленных кристаллических покрытиях, в данном случае, можно отождествить с размером кристаллического зерна. Размер не зависит от химического состава сплава и составляет $\sim 7 \text{ nm}$. Не зависит от химического состава и величина коэрцитивного поля изготовленных покрытий, которая составляет несколько десятков эрстед (см. таблицу). Это позволяет рассматривать изготовленные сплавы как магнитомягкие нанокристаллические, с выраженными обменными корреляциями, в которых зерна собраны в конгломераты с дисперсными включениями графитовой фазы на границах конгломератов либо в их тройных стыках.

5. Заключение

На проводящие и диэлектрические поверхности методом химического осаждения получены ферромагнитные покрытия составов $\text{Co}_5\text{Ni}_{95}$, $\text{Co}_{58}\text{Ni}_{42}$, $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$, $\text{Co}_{63}\text{Ni}_{37}$, $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$. В качестве восстанавливающего агента был использован полисахарид арабиногалактан, выделенный из листьев сибирской. Согласно структурных измерений в ферромагнитном сплаве $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ присутствуют включения графита.

Температурная зависимость электросопротивления свидетельствуют о металлическом характере проводимости исследуемых покрытий (знак ТКС положительный). Ход кривых и регистрируемые особые точки связаны как с полиморфными превращениями кристаллической структуры типа ГПУ \leftrightarrow ГЦК при нагреве и охлаждении покрытия сплава (на что указывает наблюдаемый температурный гистерезис), так и с модификацией наноструктуры исходного покрытия (рекристаллизация).

Статические $M(H)$ и динамические (ФМР) магнитные измерения изготовленных сплавов CoNi позволили определить магнитные параметры: намагниченности насыщения M_0 , коэрцитивной силы H_c , корреляционного

поля H_{\perp} , корреляционных радиусов r_i , поле перпендикулярной анизотропии H_{\perp} , поле анизотропии в плоскости H_{\parallel} . Зависимость намагниченности от состава свидетельствует об отсутствии твердого раствора металлуглерод. Изготовленные нанокристаллические покрытия демонстрируют магнито-мягкие свойства при комнатной температуре.

Таким образом, результаты работы демонстрируют возможность синтеза методом химического осаждения металлических покрытий при использовании арабиногалактана в качестве восстановителя. Структурные и магнитные исследования свидетельствуют об отсутствии формирования карбидов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Красноярскому региональному центру коллективного пользования ФИЦ КИЦ СО РАН за предоставленное оборудование для проведения измерений.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках научной тематики госзадания Федерального исследовательского центра „Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A. Masoero, B. Morten, G.L. Olcese, M. Prudenziati, F. Tango, F. Vinai. *Thin Solid Films* **350**, 214 (1999).
- [2] G.D. Hibbard, K.T. Aust, U. Erb. *Mater. Sci. Eng. A* **433**, 195 (2006).
- [3] T. Onoue, M.H. Siekman, L. Abelman, J.C. Lodder. *JMMM* **287**, 501 (2005).
- [4] G.V. Kurlyandskaya, S.M. Bhagat, C. Luna, M. Vazquez. *J. Appl. Phys.* **99** (2006).
- [5] O. Ergeneman, K.M. Sivaraman, S. Pané, E. Pellicer, A. Teleki, A.M. Hirt, M.D. Baró, B.J. Nelson. *Electrochim. Acta* **56**, 1399 (2011).
- [6] M. Yasir Rafique, L. Pan, A. Farid. *J. Alloys Compd.* **656**, 443 (2016).
- [7] D. Mercier, J.-C.S. Lévy, G. Viau, F. Fiévet-Vincent, F. Fiévet, P. Toneguzzo, O. Acher. *Phys. Rev. B* **62**, 532 (2000).
- [8] D.A. Bizyaev, A.A. Bukharaev, N.I. Nurgazizov, A.P. Chukanov, A.R. Akhmatkhanov, V.Y. Shur. *Ferroelectrics* **574**, 65 (2021).
- [9] P. Talagala, P.S. Fodor, D. Haddad, R. Naik, L.E. Wenger, P.P. Vaishnav, V.M. Naik. *Phys. Rev. B* **66**, 144426 (2002).
- [10] Y. Rheim, B.-Y. Yoo, W.P. Beyermann, N.V. Myung. *Nanotechnology* **18**, 125204 (2007).
- [11] T. da Câmara Santa Clara Gomes, J. De La Torre Medina, M. Lemaître, L. Piroux. *Nanoscale Res. Lett.* **11**, 466 (2016).
- [12] S.S. Djokić. *Fundamentals of Electroless Deposition*. In: *Encycl. Interfacial Chem.* Elsevier (2018). P. 161–173.
- [13] A. Lahiri, G. Pulletikurthi, F. Endres. *Front. Chem.* **7** (2019).
- [14] A.B. Свалов, В.Е. Иванов, С.В. Андреев, В.Н. Лепаловский, А.А. Фещенко, Е.В. Кудюков, И.А. Макарошкин, Г.В. Курляндская. *ФТТ* **65**, 894 (2023).
- [15] F. Wang, J. Wu. *Magnetron sputtering*. In: *Mod. Ion Plat. Technol.* Elsevier (2023). P. 189–228.
- [16] M.A. Herman, W. Richter, H. Sitter. *Molecular Beam Epitaxy*. (2004). P. 131–170.
- [17] Л.Е. Быкова, В.Г. Мягков, И.А. Тамбасов, О. Баюков, В.С. Жигалов, К.П. Полякова, Г.Н. Бондаренко, И.В. Немцев, В.В. Поляков, Г.С. Патрин, Д.А. Великанов. *ФТТ* **57**, 366 (2015).
- [18] A. Brenner, G.E. Riddell. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **37**, 1, 3134 (1946).
- [19] J. Sudagar, J. Lian, W. Sha. *J. Alloys Compd.* **571**, 183 (2013).
- [20] R.N. Yaroslavtsev, L.A. Chekanova, S.V. Komogortsev, R.S. Iskhakov. *Solid State Phenom.* **215**, 237 (2014).
- [21] Р.С. Исхаков, С.В. Комогорцев, А.Д. Балаев, Л.А. Чеканова. *Письма в ЖТФ* **28**, 17, 725 (2002).
- [22] R.C. Agarwala, V. Agarwala. *Sadhana* **28**, 475 (2003).
- [23] K.G. Keong, W. Sha. *Surf. Eng.* **18**, 329 (2002).
- [24] S. Machado, S.L. Pinto, J.P. Grosso, H.P.A. Nouws, J.T. Albergaria, C. Delerue-Matos. *Sci. Total Environ.* **445–446**, 1 (2013).
- [25] W. Lu, C. Ou, P. Huang, P. Yan, B. Yan. *Int. J. Electrochem. Sci.* **8**, 8218 (2013).
- [26] В.В. Шуликов, А.П. Потапов. *Нанотехника* **4**, 66 (2012).
- [27] E.R. Gasilova, G.N. Matveeva, G.P. Aleksandrova, B.G. Sukhov, B.A. Trofimov. *J. Phys. Chem. B.* **117**, 2134 (2013).
- [28] R.D. Fisher, W.H. Chilton. *J. Electrochem. Soc.* **109**, 485 (1962).
- [29] В.А. Игнатченко, Р.С. Исхаков, Г.В. Попов. *ЖЭТФ* **55**, 5, 878 (1982).
- [30] H. Suhl. *Phys. Rev.* **97**, 555 (1955).
- [31] J. Smit, H.G. Beljers. *Philips Res. Repts* **10**, 113 (1955).
- [32] J.O. Artman. *Phys. Rev.* **105**, 74 (1957).
- [33] А.М. Глезер, Н.А. Шурыгина. *Аморфно-нанокристаллические сплавы*. Физматлит, М. (2013). 452 с.
- [34] I.G. Cullis, M. Heath. *J. Phys. F Met. Phys.* **10**, 309 (1980).
- [35] D.P. Mitra, J.S.S. Whiting. *J. Phys. F Met. Phys.* **8**, 2401 (1978).
- [36] S.V. Komogortsev, R.S. Iskhakov, K.A. Shaikhutdinov, V.K. Mal'tsev, A.V. Okotrub, A.G. Kudashov, U.V. Shubin. *Phys. Met. Metallogr.* **102**, S67 (2006).
- [37] C. Kittel. *Phys. Rev.* **110**, 1295 (1958).
- [38] M.V. Lesnichaya, B.G. Sukhov, G.P. Aleksandrova, E.R. Gasilova, T.I. Vakuľ'skaya, S.S. Khutsishvili, A.N. Sapozhnikov, I.V. Klimenkov, B.A. Trofimov. *Carbohydr. Polym.* **175**, 18 (2017).
- [39] B.A. Trofimov, B.G. Sukhov, V.V. Nosyreva, A.G. Mal'kina, G.P. Aleksandrova, L.A. Grishchenko. *Dokl. Chem.* **417**, 261 (2007).
- [40] E. Hornbogen. *J. Mater. Sci.* **21**, 3737 (1986).

Редактор К.В. Емцев