

УДК 537.622.4

## НАНОПРОВОЛОКИ ИЗ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ – ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2024 г. Д. Р. Хайретдинова<sup>1,2,3,\*</sup>, И. М. Долуденко<sup>2</sup>, И. В. Перунов<sup>2</sup>, И. С. Волчков<sup>2</sup>,  
Л. В. Панина<sup>3</sup>, Д. Л. Загорский<sup>2</sup>, К. В. Фролов<sup>2</sup>, В. М. Каневский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Лаборатория интеллектуальных сенсорных систем, Национальный исследовательский  
технологический университет “МИСИС”, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии  
и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, Россия

\*E-mail: hairretdr@gmail.com

Поступила в редакцию 24.06.2024 г.

После доработки 24.06.2024 г.

Принята к публикации 15.07.2024 г.

Исследованы нанопроволоки из сплавов  $Fe_xCo_yCu_{(100-x-y)}$  и  $Fe_xNi_yCu_{(100-x-y)}$ . Изучены особенности получения таких структур методом матричного синтеза. Элементный анализ нанопроволок, выращенных при последовательно увеличивающихся напряжениях, выявил значительное уменьшение количества меди, а также изменение соотношения основных магнитных элементов. Методом рентгенофазового анализа показано, что  $FeCoCu$  является трехкомпонентным твердым раствором, а  $FeNiCu$  содержит три фазы твердых растворов –  $FeCu$  с содержанием  $Cu$  до 80%,  $FeNi$  с высоким содержанием железа, а также  $NiCu$  в аморфном или мелкокристаллическом состоянии с содержанием  $Ni$  до 80%. Методом мессбауэровской спектроскопии выявлено, что добавление меди может приводить к изменению угла разориентации магнитных моментов в нанопроволоках, что коррелирует с данными магнитометрии.

DOI: 10.31857/S0023476124050132, EDN: ZBTPNL

### ВВЕДЕНИЕ

Изменение соотношения компонентов в сплавах из ферромагнитных и немагнитных металлов позволяет варьировать их магнитные свойства в широких пределах. Так, одним из эффективных способов изменения магнитной анизотропии, намагнитченности насыщения и других магнитных параметров сплавов на основе железа является добавление в состав  $Co$ ,  $Ni$  или других  $3d$ -элементов, например хрома [1, 2], а также редкоземельных металлов [3]. Перспективность этого направления отмечена в [4].

Широко распространены двухкомпонентные соединения  $3d$ -металлов: так, сплав  $FeCo$  при составе, близком к эквиаtomному, обладает максимальной намагнитченностью насыщения и малой константой анизотропии. Сплав  $Fe_{20}Ni_{80}$  (пермаллой) является превосходным магнитомягким материалом, поскольку и константа анизотропии, и магнитострикция малы. Дополнительный способ варьирования свойств этих материалов – получение трехкомпонентных или многокомпонентных сплавов  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$  и  $Cu$  в различных комбинациях

[5, 6]. Данные материалы перспективны для широкого спектра применений, например сплавы  $FeCo$  могут использоваться в качестве функциональных материалов для магнитной спинтроники и энергонезависимой памяти, а сплавы  $FeNi$  – в экранирующих устройствах и биомедицинских приложениях.

По сравнению с объемными сплавами магнитные свойства наноструктур значительно зависят от размерных эффектов. Например, для нанопроволок (НП) из сплавов  $FeCo$  и  $FeNi$  магнитная анизотропия в значительной степени определяется анизотропией формы, т.е. их аспектным отношением. В этих материалах возможно достижение высококоэрцитивного состояния даже в сплавах с низкой константой магнито-кристаллической анизотропии.

Большинство работ по НП посвящено одноили двухкомпонентным сплавам. Однако, как и для объемного материала, можно предположить, что переход на более сложные составы позволит значительно расширить диапазон изменения свойств. В частности, добавление меди может привести к

усилению магнито жестких свойств в FeCo-нанопроволоках [7]. Известно, что определенное количество примеси Cu в сплавах FeCo и FeNi может влиять на магнито-кристаллическую анизотропию [8]. Кроме того, на магнитную анизотропию сплава может влиять вероятность образования двухфазных систем, где существует отдельная мелкодисперсная фаза из меди или медьсодержащего сплава, которая, в свою очередь, может препятствовать процессу перемагничивания и тормозить движение доменных стенок [9].

В [10] получены предварительные результаты по синтезу трехкомпонентных НП в матрицах из полиэтилентерефталата (ПЭТФ). В настоящей работе продолжено исследование особенностей получения трехкомпонентных НП и изменения их свойств в зависимости от состава. Ставилась задача получения НП из сплавов, содержащих два магнитных металла (железо–кобальт или железо–никель) и немагнитный металл – медь. Для роста НП предложено использовать ранее подобранный электролит и, не изменяя его состава, регулировать содержание элементов в НП (прежде всего содержание меди) за счет изменения потенциала осаждения.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

**Матрица.** Для проведения синтеза НП в качестве матриц были выбраны полимерные трековые мембраны из ПЭТФ производства ОИЯИ (г. Дубна). Толщина пленок составляла 12 мкм, плотность облучения (и, соответственно, плотность пор) –  $1.2 \times 10^9$  пор/см<sup>2</sup>, диаметр пор – 100 нм. В качестве контактного слоя на одну из поверхностей пленки методом термического распыления в вакууме наносили тонкий медный или серебряный слой. В случае применения меди слой затем наращивали гальваническим способом.

**Электрохимическое осаждение НП.** Нанопроволоки получали методом электрохимического осаждения материала в поры описанной выше матрицы. Для получения НП  $Fe_xCo_yCu_{(100-x-y)}$  использовали водные растворы сернокислых солей соответствующих металлов в следующих концентрациях:  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  – 24 г/л,  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  – 63 г/л,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  – 0.5 г/л. Для НП  $Fe_xNi_yCu_{(100-x-y)}$  использовали следующие соли:  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  – 40 г/л,  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  – 80 г/л,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  – 1 г/л. Концентрация ионов металлов в электролитах представлена в табл. 1.

Кроме того, в обоих электролитах использовали определенные добавки: борная кислота ( $H_3BO_3$ ) – в качестве буферной добавки для поддержания pH (ее концентрация в обоих электролитах составляла 25 г/л), аскорбиновая кислота (в концентрации ~2 г/л) – для предотвращения окисления ионов

$Fe^{2+}$  до трехвалентного состояния, лаурилсульфат натрия (ПАВ, в концентрации ~1 г/л) – для увеличения смачиваемости поверхности пор и предотвращения образования крупных пузырьков  $H_2$ , образующихся в ходе электроосаждения.

Электрохимическое осаждение проводили с использованием потенциостата-гальваностата Elins P-2X (Electrochemical Instruments, Россия) по двух-электродной схеме. В качестве анода выступала медная пластина. Выбор медного анода обусловлен необходимостью исключить обеднение электролита ионами  $Cu^{2+}$  в процессе электроосаждения, так как концентрация ионов  $Cu^{2+}$  в электролите предельно мала, и даже незначительный их расход может сильно изменить нужное соотношение концентраций и, соответственно, условия роста. Процесс проходил в потенциостатическом режиме. На первом этапе работы для определения оптимальных потенциалов осаждения в потенциостатическом режиме были получены поляризационные кривые для обоих электролитов.

**Электронная микроскопия.** Исследование морфологии и элементного состава полученных образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе JSM 6000 plus (JEOL, Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДС). Использовали режим вторичных электронов с ускоряющим напряжением 15 кВ. Подготовка образцов для исследования их морфологии включала в себя травливание ростовой полимерной матрицы в 6Н-растворе NaOH при температуре 65°C в течение 6 ч, при этом общее медное основание не удаляли. Для исследований методом ЭДС полученные свободно стоящие НП механически отделяли от медного основания и переносили на проводящий углеродный скотч для исключения дополнительного вклада медной подложки в результаты ЭДС.

**Рентгеновская дифрактометрия.** На образцах для рентгеновских исследований проводящее покрытие делали из серебра. Выбор последнего обусловлен необходимостью исключения вклада

**Таблица 1.** Процентное соотношение ионов металлов в электролитах

Состав НП	Ион	Доля в электролите, %
$Fe_xCo_yCu_{(100-x-y)}$	$Fe^{2+}$	27.5
	$Co^{2+}$	71.5
	$Cu^{2+}$	1.0
$Fe_xNi_yCu_{(100-x-y)}$	$Fe^{2+}$	33.1
	$Ni^{2+}$	65.5
	$Cu^{2+}$	1.4

медной подложки при проведении рентгенофазового анализа (РФА) медьсодержащих образцов. Исследования проводили на порошковом дифрактометре X'PERT PRO MPD (PANalytical, Нидерланды) с излучением  $\lambda\text{-CuK}\alpha = 0.154$  нм. Использовали напряжение 40 кВ и ток 40 мА, съемку проводили в интервале  $2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$  в геометрии по Брэггу–Брентано. Расшифровку дифрактограмм проводили в программе High Score Plus с использованием базы данных ICSD PDF 2014.

*Мессбауэровская спектроскопия.* Тестовые мессбауэровские спектры поглощения на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  были измерены при комнатной температуре на стандартном спектрометре MS-1104Em в геометрии пропускания и в режиме постоянных ускорений с использованием источника  $\gamma$ -излучения  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  Ritveg MCo7.114. Изомерные сдвиги рассчитывали относительно стандартного поглотителя Ritveg MRA.1.6 из фольги  $\alpha\text{-Fe}$  толщиной 3 мкм. Коллимированный поток  $\gamma$ -излучения был направлен перпендикулярно плоскости полимерной матрицы. Компьютерная обработка экспериментальных спектров выполнена с использованием программного обеспечения Univem MS.

*Магнитометрия.* Исследования магнитного гистерезиса проводили с помощью вибрационного магнитометра MB-07 (Россия) в диапазоне полей от  $-4$  до  $4$  кЭ для двух ориентаций образца – при поле, приложенном параллельно нормали к плоскости образца (out of plane, OOP), и в плоскости пленки (in plane, IP).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Выбор режимов электроосаждения.* В [10] показано, что контролируемо изменять состав НП за счет изменения состава электролита достаточно сложно. Так, в получаемых трехкомпонентных НП количество меди часто сильно превышало ее содержание в ростовом растворе. Основная сложность заключалась в том, что добавление небольших количеств меди приводило к непредсказуемому изменению содержания основных магнитных металлов. Известно, что характер гальванического процесса во многом определяется электродными потенциалами металлов-участников. Так, у ферромагнитных металлов эти потенциалы достаточно близки ( $E_{\text{Co}} = -0.277$  В,  $E_{\text{Ni}} = -0.250$  В,  $E_{\text{Fe}} = -0.441$  В), а потенциал меди сильно отличается ( $E_{\text{Cu}} = 0.337$  В). Равновесные потенциалы указаны относительно водородного электрода при стандартных условиях [11]. Отметим, что помимо существенных различий равновесных потенциалов осаждения у выбранных ионов различаются механизмы электроосаждения. В отличие от ионов ферромагнитных металлов ионы меди осаждаются только по диффузионному механизму. По этой причине небольшие изменения концентрации ионов в растворе могут существенно повлиять на процесс осаждения и на

итоговый состав осадка. Эти факторы и являются основной причиной наблюдаемых эффектов. Другой особенностью, осложняющей контролируемое получение НП заданного состава, является эффект так называемого аномального соосаждения железа – содержание железа в НП обычно превышает его содержание в исходном растворе [12].

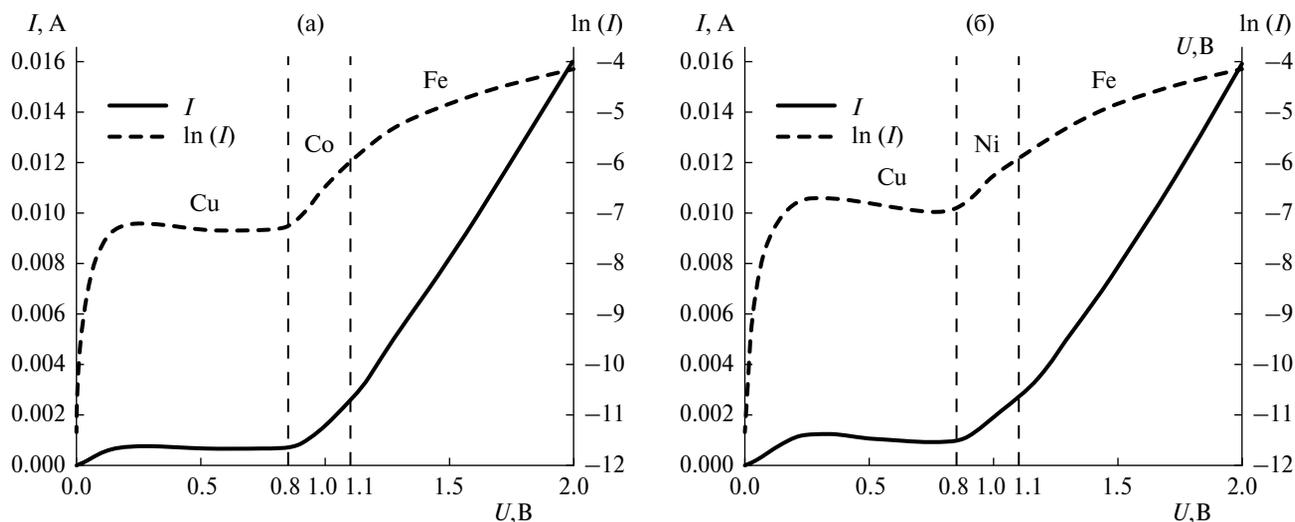
На основании выявленных особенностей, предварительных экспериментов и их анализа было предложено изменять состав НП, не изменяя состав электролита, а меняя условия осаждения, а именно потенциал осаждения. Исходя из этого выбраны составы двух электролитов, показавших наилучшие результаты (табл. 1)

Для разработанных составов определены диапазоны потенциалов осаждения в потенциостатическом режиме. С этой целью сняты поляризационные кривые для обоих электролитов в интервале напряжений  $0\text{--}2$  В. Данный интервал выбран исходя из ранее полученных данных по средним значениям потенциалов осаждения металлов в поры трековых мембран. Полученные зависимости приведены на рис. 1, где для большей наглядности изменения силы тока также показана логарифмическая зависимость  $\ln I(U)$ .

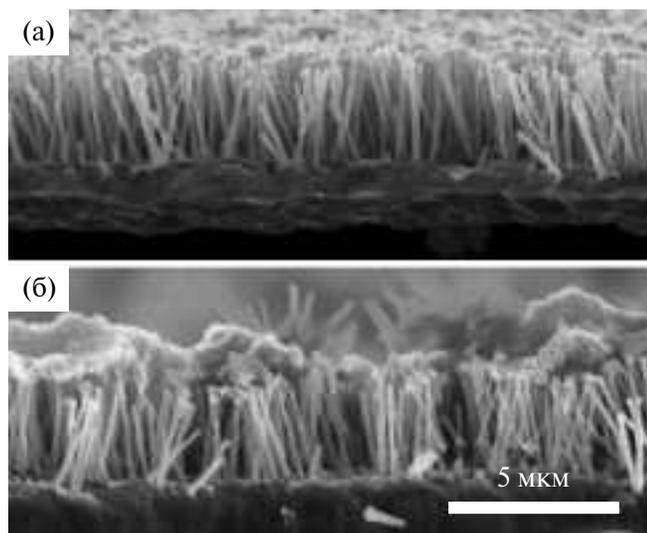
Характер поляризационных кривых схож для обоих составов электролитов, что обусловлено близостью электродных потенциалов Co и Ni. Кривые имеют характерные для осаждения многокомпонентных систем участки. Так, при напряжении меньше  $0.8$  В в обоих случаях присутствует плато на графике, которое соответствует критическому току осаждения меди как материала с наименьшим равновесным потенциалом осаждения. По мере роста напряжения (при значениях больше  $0.8$  В) начинается осаждение Co и Ni в соответствующих электролитах, что выражается в заметном изменении силы тока. При напряжении выше  $1.2$  В в обоих случаях начинается интенсивное осаждение Fe, что также выражается в изменении характера поляризационной кривой.

По полученным из поляризационных кривых данным выбран интервал напряжений  $0.9\text{--}2.0$  В, соответствующий осаждению всех трех элементов в НП  $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$  и  $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$ . Далее в этом интервале в потенциостатическом режиме получен ряд образцов с шагом по напряжению  $0.1$  В для обоих электролитов. Продолжительность осаждения регулировали количеством прошедшего заряда ( $2.5$  Кл). Данное значение прошедшего заряда было выбрано на основе предыдущих работ авторов [13]. Выбранный метод контроля позволял исключить образование переростов и осаждения материала вне матрицы.

*Микроскопия и элементный анализ.* Пример полученных РЭМ-изображений НП приведен на рис. 2. Результаты РЭМ показали схожесть морфологии



**Рис. 1.** Поляризационные кривые для составов: а –  $Fe_xCo_yCu_{(100-x-y)}$ , б –  $Fe_xNi_yCu_{(100-x-y)}$ . Вертикальными штриховыми линиями обозначены потенциалы начала осаждения соответствующего металла.



**Рис. 2.** Примеры РЭМ-изображений НП, полученных при напряжении осаждения 1.8 В: а –  $Fe_{36}Co_{59}Cu_5$ , б –  $Fe_{61}Ni_{31}Cu_8$ .

НП, получаемых из разных электролитов. Рост НП достаточно равномерен, во всех случаях различим фронт заполнения матрицы.

Средняя длина НП увеличивалась по мере роста напряжения осаждения, что связано с увеличением скорости электрохимической реакции. Причиной этого также является достижение критического тока для всех ионов, что приводит к уменьшению доли побочных реакций при электроосаждении.

На следующем этапе методом ЭДС был определен элементный состав каждого образца. Результаты элементного анализа образцов НП, полученных при различных ростовых напряжениях, показаны на рис. 3 (выделены составы, исследуемые подробно в настоящей работе).

Из рис. 3 видно, что изменение состава НП в зависимости от напряжения осаждения имеет нелинейный характер с выходом на плато при напряжении  $U$  выше 1.6 В. Преимущественное осаждение ферромагнитных металлов для обоих составов происходит при напряжении, превышающем 1 В, что соответствует значениям, полученным из поляризационной кривой. Концентрация Cu с ростом напряжения уменьшается. При этом значения концентрации меди ниже 10 ат. % наблюдаются при достижении напряжения 1.6 В.

Также видно, что в полученных структурах не сохраняется отношение ферромагнитных металлов, заданное отношением соответствующих ионов в электролите. Известно, что при получении НП из двухкомпонентных железосодержащих сплавов имеет место явление аномального соосаждения железа, приводящее к отклонению состава НП в сторону большей концентрации Fe [14]. В двухкомпонентных НП из сплавов FeCo эффект аномального соосаждения ведет к увеличению содержания Fe приблизительно на 10% относительно содержания ионов  $Fe^{2+}$  в электролите, в то время как для НП из сплавов системы FeNi превышение содержания железа может составлять 25% и более.

Для изучаемых образцов также обнаружен эффект аномального соосаждения. Отметим, что этот эффект выше, чем для двухкомпонентных НП. Однако для двух составов имеются заметные различия в изменении соотношения магнитных металлов в составе НП по мере увеличения напряжения. Так, для НП  $Fe_xCo_yCu_{(100-x-y)}$  при низких напряжениях осаждения (до 1.1 В) содержание Fe превалирует относительно Co, при 1 В доля железа относительно кобальта составляет 71%, в то время как в электролите эта доля составляет 28%. При повышении напряжения

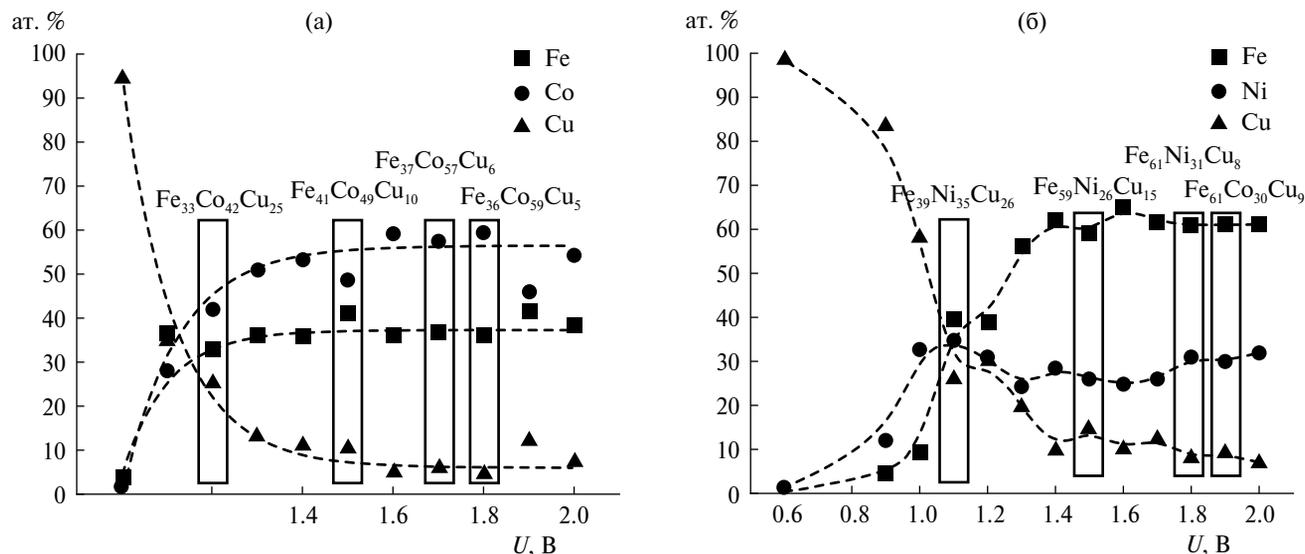


Рис. 3. Зависимость состава НП от напряжения осаждения: а –  $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$ , б –  $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$ . Выделены составы, подробно исследуемые в настоящей работе.

происходит снижение эффекта аномального соосаждения, и отличие содержания железа в составе НП по отношению к составу электролита не превышает 15–20%. Для НП  $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$  при напряжении осаждения  $< 1.1$  В превалирует содержание Ni, что может быть связано с его более высоким относительно Fe электродным потенциалом. С повышением напряжения осаждения эффект аномального соосаждения железа увеличивается, и среднее процентное содержание Fe относительно Ni в НП достигает 69%, что в 2 раза превышает таковое в электролите. Таким образом, при увеличении напряжения аномальное осаждение Fe в кобальтовом электролите снижается, в то время как в никелевом электролите увеличивается. В целом можно сделать вывод о том, что, несмотря на наличие сложных эффектов, рост трехкомпонентных НП по предложенному способу дает прогнозируемый результат и имеет хорошую повторяемость.

**Результаты рентгенофазового анализа.** Для исследований методом РФА выбраны образцы  $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$  и  $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$  с наименьшим и наибольшим содержаниями Cu (5, 25% для  $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$  и 8, 26% для  $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$ ), а также промежуточные составы с содержаниями Cu ~ 10 и 15% соответственно. На рис. 4 представлены рентгенограммы исследуемых образцов. На рентгенограммах образцов  $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$  (рис. 4а) присутствует пик при  $2\theta \sim 44.8^\circ$ , соответствующий плоскости (110) ОЦК FeCo. Положение дифракционного пика согласуется с данными [15] для НП состава  $(\text{FeCo})_{1-x}\text{Cu}_x$  ( $x = 0.1-0.5$ ).

На рентгенограммах образцов  $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$  (рис. 4б) присутствуют пики при  $2\theta \sim 43.0^\circ-43.3^\circ$ ,  $50.1^\circ-50.4^\circ$ . Дифракционные пики при  $2\theta = 43.04^\circ$ ,  $50.3^\circ$  соответствуют кристаллическим плоскостям

(110) и (200) FeNi, а дифракционные пики при  $2\theta = 43.3^\circ$ ,  $50.4^\circ$  – плоскостям (110) и (200) FeCu. При этом наблюдается смещение пиков при  $2\theta \sim 43.0^\circ-43.3^\circ$ ,  $50.1^\circ-50.4^\circ$  в сторону больших углов при увеличении содержания меди. Связано это, по-видимому, с увеличением содержания Cu в НП  $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$ , что приводит как к увеличению содержания фазы твердого раствора на основе FeCu в образцах, так и к образованию твердого раствора на основе FeNi с высоким содержанием железа. Все это приводит к смещению пиков в сторону больших углов. Похожее смещение пиков сплавов FeNiCu наблюдали в [16] при образовании сплавов с основными фазами FeNi и NiCu.

Положение пиков фазы твердого раствора на основе FeNi говорит о высоком содержании Fe в данной фазе. Положение пиков твердого раствора на основе FeCu может говорить о значительном избытке Cu в твердом растворе. Так, на один атом Fe в среднем приходится не менее четырех атомов Cu. Предварительный анализ по методу Ритвельда показал, что доля фазы FeCu в НП FeNiCu увеличивается с ~5–6% для  $\text{Fe}_{61}\text{Ni}_{31}\text{Cu}_8$  до ~26–30% для  $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{35}\text{Cu}_{26}$ . Кроме того, присутствует незначительный аморфный пик при  $2\theta \sim 46.3^\circ$ , соответствующий твердому раствору на основе NiCu с содержанием Ni до 80%.

Таким образом, в случае НП состава  $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$  наблюдаются пики ОЦК FeCo, которые согласуются с пиками FeCoCu. В случае НП  $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$  наблюдается смесь трех твердых растворов на основе: FeCu со значительным количеством Cu в твердом растворе (~1 : 4); FeNi со значительным содержанием Fe; NiCu с содержанием Ni не менее 80%. Данная фаза находится в аморфном или мелкокристаллическом состоянии.

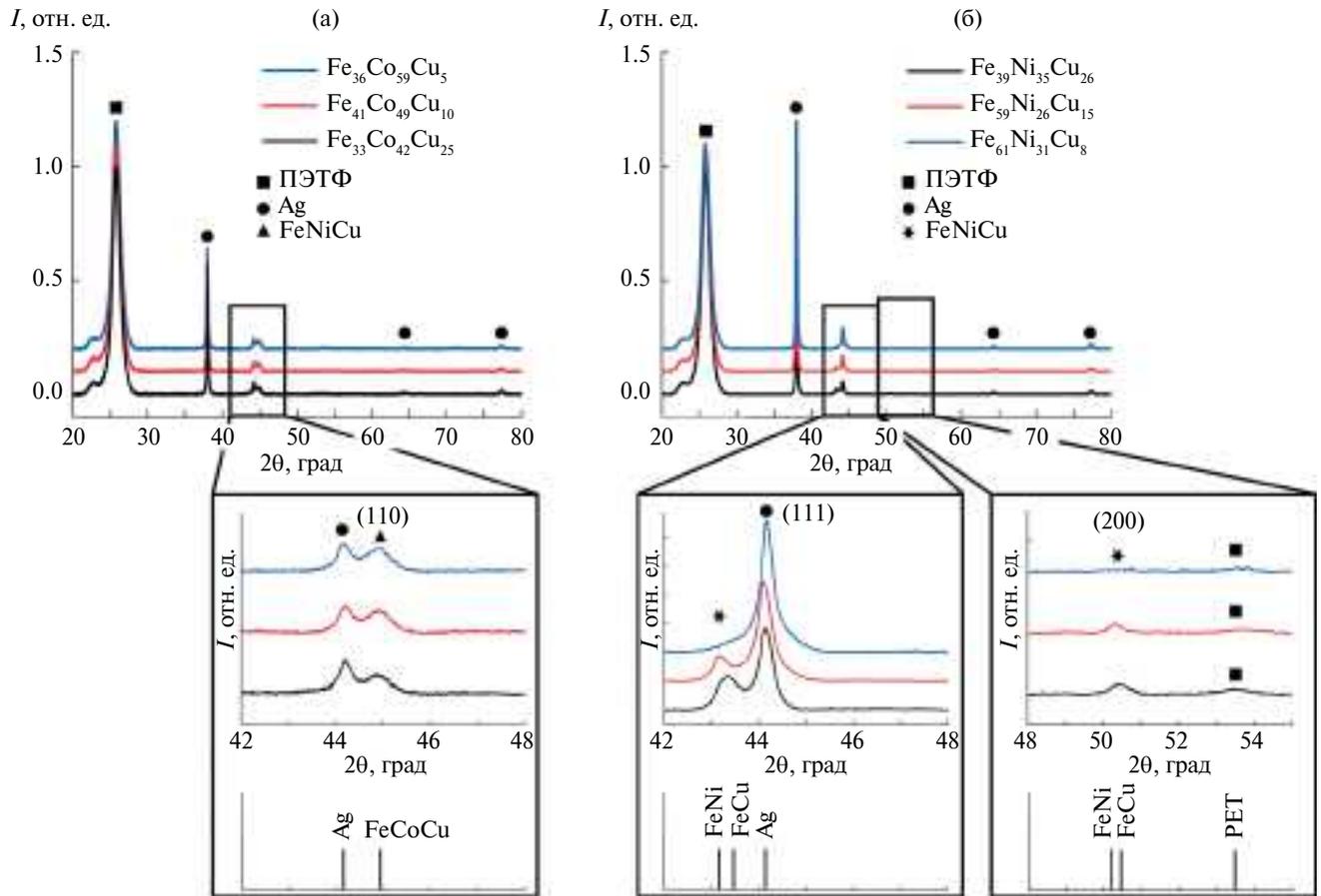


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы образцов НП: а –  $Fe_xCo_yCu_{(100-x-y)}$ , б –  $Fe_xNi_yCu_{(100-x-y)}$ . На врезках представлены увеличенные области в интервалах  $42^\circ$ – $48^\circ$  и дополнительно в интервале  $48^\circ$ – $55^\circ$  для (б).

**Мессбауэровская спектроскопия.** Примеры мессбауэровских спектров исследованных образцов массивов НП, измеренных при комнатной температуре, демонстрируют характерную для магнитоупорядоченных ионов железа шестилиннейную форму. На рис. 5 приведены мессбауэровские спектры исследованных образцов с составами  $Fe_{36}Co_{59}Cu_5$  и  $Fe_{39}Ni_{35}Cu_{26}$ , измеренные с наилучшим качеством.

Спектр образца  $Fe_{36}Co_{59}Cu_5$  может быть аппроксимирован одним секстетом  $S$ , сверхтонкие мессбауэровские параметры которого (табл. 2) в пределах погрешности обработки близки к параметрам, полученным в [17–19] для образцов массивов НП FeCo с близкой стехиометрией, что вполне ожидаемо для состава НП с малым содержанием меди.

В спектре образца  $Fe_{39}Ni_{35}Cu_{26}$  с наибольшим содержанием меди кроме магнитоупорядоченной компоненты присутствует парамагнитный вклад, и для аппроксимации спектра необходимо использовать суперпозицию (комбинацию) магнитного секстета  $S$  и парамагнитного дублета  $D$ .

Для секстета  $S$  значение среднего сверхтонкого магнитного поля на ядрах  $^{57}Fe$  (табл. 2) составило

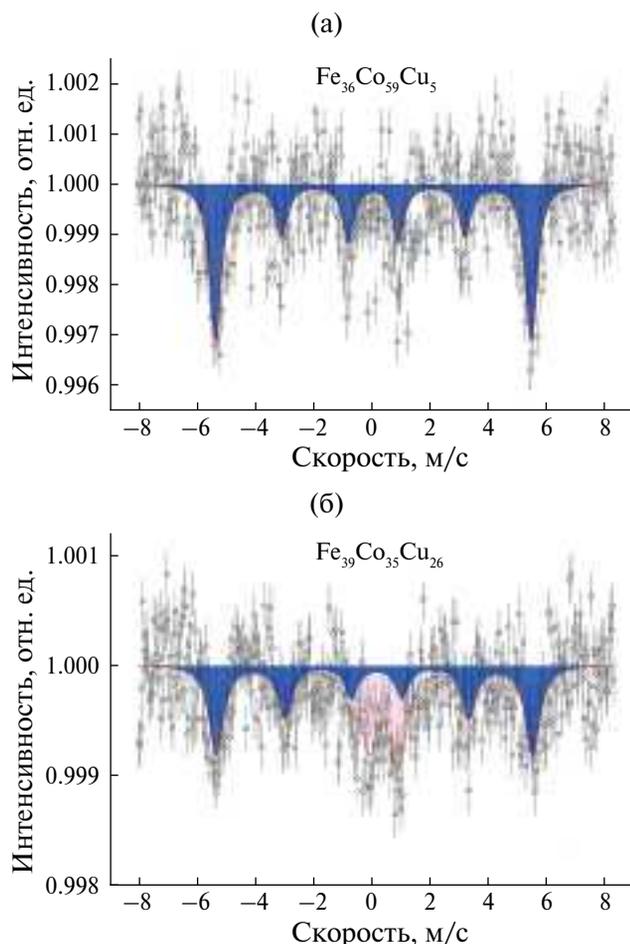
$\langle B_{hf} \rangle = 33.8(1)$  Тл. Это значение больше, чем величина поля  $\langle B_{hf} \rangle \approx 29$  Тл, полученная в [19, 20] из мессбауэровских спектров образцов массивов НП FeNi с концентрацией железа 25–44%. Вероятно, такое повышение величины среднего сверхтонкого магнитного поля может быть обусловлено изменением окружения атомов железа. Можно предположить, что в НП FeNiCu с большим содержанием меди образуется фаза твердого раствора на основе NiCu (что подтверждается и рентгеновскими данными). Вследствие этого происходит уменьшение числа ионов никеля в окружении железа, что и должно приводить к значениям сверхтонких магнитных полей на ядрах  $^{57}Fe$  в диапазоне 33–34 Тл [21].

Причина появления дублета  $D$  до конца не ясна. Отметим, что близкими значениями мессбауэровских сверхтонких параметров обладают дублеты, соответствующие парамагнитным фазам оксидов железа, например  $\beta-Fe_2O_3$ . Однако полученные результаты РФА не подтвердили наличие фаз оксидов железа. Известно, что в равновесном состоянии Fe и Cu имеют очень малую взаимную растворимость в твердых телах и не образуют интерметаллических соединений [22, 23], а Ni и Cu легко образуют твердые растворы [24–26].

**Таблица 2.** Расчетные параметры мессбауэровских спектров для НП из тройных сплавов

Образец	Компонента ( $A$ , %)	$\langle B_{Hf} \rangle$ , Тл	$\delta$ , мм/с	$\varepsilon$ , мм/с	$\Delta$ , мм/с	$\theta_{cp}$ , град
$Fe_{36}Co_{59}Cu_5$	$S$ (100%)	33.72(5)	0.047(10)	0.0002(2)		39(2)
$Fe_{39}Ni_{35}Cu_{26}$	$S$ (69%)	33.8(1)	0.072(17)	-0.08(3)		49(2)
	$D$ (31%)		0.317(26)		0.89(4)	

Примечание. Мессбауэровские параметры магнитоупорядоченного секстета  $S$  и парамагнитного дублета  $D$ :  $A$  – относительная площадь компоненты,  $\langle B_{Hf} \rangle$  – среднее сверхтонкое магнитное поле на ядрах  $^{57}Fe$ ,  $\delta$  – изомерный сдвиг,  $\varepsilon$  – квадрупольное смещение в секстете,  $\Delta$  – квадрупольное расщепление в дублете,  $\theta_{cp}$  – оценка угла отклонения магнитного момента ионов железа от направления распространения  $\gamma$ -квантов



**Рис. 5.** Мессбауэровские спектры образцов НП: а –  $Fe_{36}Co_{59}Cu_5$ , б –  $Fe_{39}Ni_{35}Cu_{26}$ . Темным цветом обозначена ферромагнитная компонента, светлым – парамагнитная.

Значения сверхтонких параметров парамагнитного дублета  $D$  близки к значениям параметров дублета, наблюдавшегося ранее в НП, синтезированных в порах полимерных трековых мембран [27] и соответствовавших ионам железа в окружении ионов меди [28–32]. В настоящем случае можно предположить аналогичную литературе картину. Для корректного и однозначного определения фазовой принадлежности парамагнитной компоненты необходимо проведение дополнительных низкотемпературных мессбауэровских измерений.

Отметим, что отношение площадей секстета  $S$  и дублета  $D$  для образца  $Fe_{39}Ni_{35}Cu_{26}$  ( $A_S : A_D \approx 70 : 30$ ) хорошо согласуется с результатами РФА о количественном соотношении фаз твердых растворов на основе  $FeNi$  и  $FeCu$ .

Мессбауэровские спектры позволяют оценить и направления магнитных моментов атомов железа. Анализ значений относительных площадей линий магнитных секстетов тестовых мессбауэровских спектров указывает на то, что площади второй и пятой линий секстетов  $A_{25}$  не подчиняются соотношению площадей  $A_{16} : A_{25} : A_{34} = 3 : 2 : 1$ , характерному для шестилнейных мессбауэровских спектров магнитоупорядоченных поликристаллических образцов. Подобное отклонение, наблюдавшееся для массивов НП  $Fe$ ,  $FeNi$  и  $FeCo$ , связано с формированием в процессе синтеза (роста) НП спонтанной намагниченности, направленной преимущественно вдоль их осей. Для образца НП  $Fe_{36}Co_{59}Cu_5$  значение относительной площади  $A_{25}$  секстета  $S$  несколько меньше значения  $A_{34}$ . С учетом геометрии мессбауэровских измерений и разброса в углах отклонения осей пор полимерной матрицы, а значит, и осей НП от нормали к плоскости матрицы можно оценить угол  $\theta_{cp}$ . Здесь  $\theta_{cp}$  – угол среднего отклонения направления магнитных моментов атомов железа от нормали к плоскости полимерной матрицы и направления распространения  $\gamma$ -квантов – составляет примерно  $40^\circ$ . В образце  $Fe_{39}Ni_{35}Cu_{26}$  значение  $A_{25}$  в секстете  $S$  заметно больше значения  $A_{34}$  и близко к отношению  $3 : 2 : 1$ , что указывает на больший разброс направлений магнитных моментов ионов  $Fe$  – около  $50^\circ$ . Результаты оценки угла  $\theta_{cp}$  представлены в табл. 2.

*Исследование магнитных свойств.* Для ряда образцов проведена вибрационная магнитометрия для двух конфигураций поля, из которой были получены основные магнитные характеристики НП: коэрцитивная сила ( $H_c$ ) и приведенная остаточная намагниченность. Примеры полученных петель гистерезиса представлены на рис. 6.

Петли гистерезиса полученных образцов обоих сплавов не имеют характерной для одномерных наноструктур прямоугольной формы в направлении ООР. При этом они имеют сильный наклон и

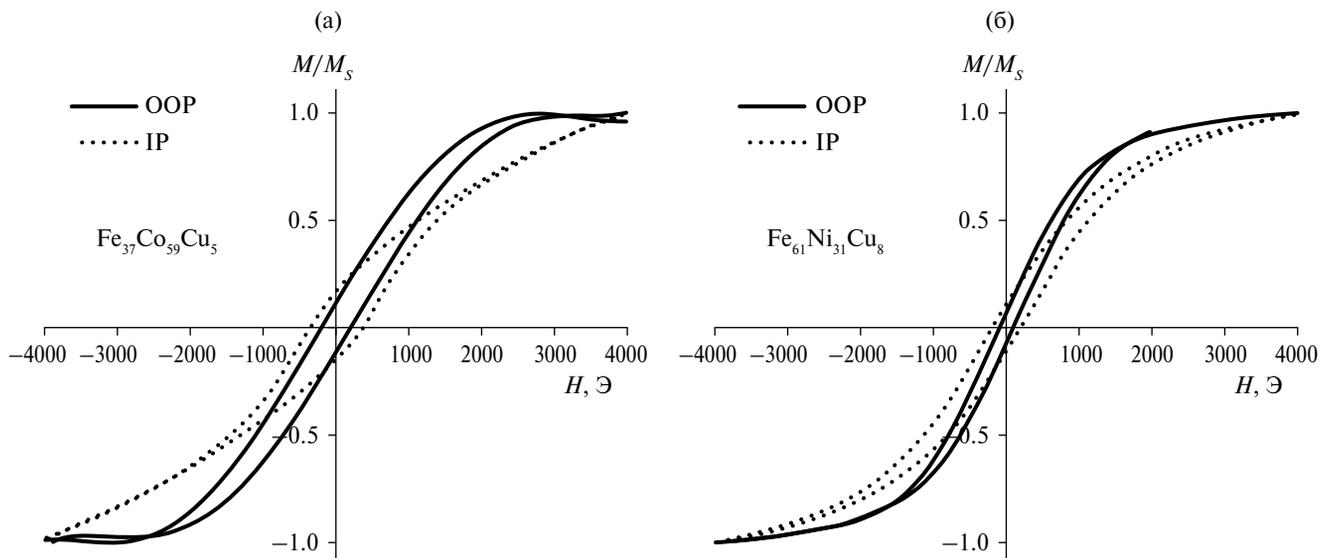


Рис. 6. Петли магнитного гистерезиса для НП: а –  $\text{Fe}_{36}\text{Co}_{59}\text{Cu}_5$ , б –  $\text{Fe}_{61}\text{Ni}_{31}\text{Cu}_8$ .

высокие поля насыщения для обоих направлений поля, что согласуется с разориентацией магнитных моментов в НП. Дополнительным фактором является то, что большая часть НП наклонена к нормали поверхности мембраны, т.е. измерения проводятся под углом к оси НП. Большой угол наклона петель, по-видимому, также может быть обусловлен значительным магнитодипольным взаимодействием между НП в матрице, так как расстояния между порами меньше 200 нм, т.е. порядка диаметра пор [33]. Перекрещивание НП также усиливает магнитодипольное взаимодействие, что подтверждается исследованиями ферромагнитного резонанса на системах перекрещивающихся НП, где обнаружены уширение резонансной кривой и увеличение эффективного поля анизотропии [34]. В области пересечения НП внутри матриц могут формироваться сложные доменные структуры с вихревым распределением намагниченности, что объясняет существенную разориентацию магнитных моментов и приводит к уменьшению остаточной намагниченности [35].

Величина  $H_c$  оказывается большей в направлении IP для всех образцов. Если предположить, что средний угол отклонения намагниченности от направления OOP равен  $\alpha$ , то коэрцитивная сила в направлении OOP  $H_c = H_{c0}/\cos\alpha$ , тогда как для направления IP  $H_c = H_{c0}/\sin\alpha$ , где  $H_{c0}$  соответствует  $H_c$  за счет смещения доменов для параллельной ориентации магнитного поля и оси легкого намагничивания. То есть при  $\alpha < 45^\circ$  значение  $H_c$  для направления IP оказывается выше. Процессы, связанные с когерентным вращением намагниченности, на начальных этапах перемагничивания должны быть несущественны. Петли гистерезиса для НП FeNiCu почти идентичны в обоих направлениях, что обусловлено хаотической ориентацией магнитных моментов.

Максимальное значение  $H_c$  для НП FeCoCu достигается при поле в конфигурации IP и содержании меди 6 ат. % и составляет 370 Э, что превышает значения  $H_c$  для бинарного сплава FeCo с аналогичным отношением элементов [36]. Отметим, что это увеличение достигнуто при случайном выборе концентрации, и можно предположить, что дальнейшая работа в этом направлении позволит добиться значительно большего эффекта. Также отметим, что длина НП FeCoCu не превышает 4 мкм: можно предположить, что при большей длине НП значения  $H_c$  могут возрасти за счет большего вклада эффекта анизотропии формы.

Для НП FeNiCu максимальное значение  $H_c$  (275 Э) достигается при содержании 9 ат. % Cu в НП. Аналогично для НП из сплавов системы FeCoCu изменение  $H_c$  может быть связано с изменениями кристаллической структуры НП. Схожие эффекты наблюдаются в других нанокристаллических материалах на основе FeNiCu [37], а также с присутствием фаз, отличных от FeNiCu.

При увеличении количества меди в составе НП дополнительный вклад в изменение магнитных свойств может вносить и изменение длин НП. Для полной характеристики образцов необходимо проанализировать зависимости, полученные для НП с одинаковой длиной, для исключения возможности влияния изменения вклада магнитной анизотропии формы в магнитные свойства НП.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что предложенный метод получения НП FeCoCu и FeNiCu, при котором используется электролит одного состава, а изменение соотношений элементов в НП достигается за счет условий роста (напряжения), позволяет предсказуемо

регулировать состав НП. Определены условия для получения трехкомпонентных НП с заданным составом при использовании этого метода.

Результаты РФА показали для первого состава образование трехкомпонентного твердого раствора FeCoCu. Во втором случае образуются НП из смеси фаз твердого раствора на основе: FeCu с содержанием Cu до 80%, FeNi с высоким содержанием Fe, а также NiCu с содержанием Ni до 80% предположительно в аморфном или мелкокристаллическом состоянии. Все это приводит к смещению наблюдаемого пика на рентгенограммах в сторону больших углов. Предварительный анализ по методу Ритвельда показал, что доля фазы твердого раствора на основе FeCu относительно FeNi увеличивается с ~5–6% для Fe<sub>61</sub>Ni<sub>31</sub>Cu<sub>8</sub> до ~26–30% для Fe<sub>39</sub>Ni<sub>35</sub>Cu<sub>26</sub>, что соотносится с данными мессбауэровской спектроскопии.

На основании данных магнитометрии можно сделать вывод о том, что сходство кривых гистерезиса при продольном и поперечном приложении внешнего магнитного поля в основном обусловлено разориентацией магнитных моментов в НП, а не отсутствием их анизотропных свойств, что подтверждается данными мессбауэровской спектроскопии. В мессбауэровских спектрах FeNiCu проявляется парамагнитная фаза (31%) и ферромагнитная фаза (69%).

Таким образом, переход от НП из двухкомпонентных сплавов к НП из трехкомпонентных сплавов дает дополнительную возможность изменения магнитных свойств, например достижения изотропности магнитных свойств или повышения коэрцитивной силы, что в дальнейшем может иметь потенциал применения в элементах магнитной спинтроники, гибкой электроники и сенсорики, а также в энергонезависимой памяти.

Синтез и часть РЭМ-исследований НП проведены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-22-00983). Магнитные измерения проведены на базе Национального исследовательского технологического университета МИСИС в рамках программы “Приоритет 2030” (проект К6-2022-043). Часть РЭМ-исследований, уточнение элементного состава, рентгеновские и мессбауэровские исследования проведены в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tabrett C.P., Sare I.R., Ghomaschi M.R.* // *Int. Mater. Rev.* 1996. V. 41. № 2. P. 59. <https://doi.org/10.1179/imr.1996.41.2.59>
2. *Hume-Rothery F.R.S.W., Coles B.R.* // *Adv. Phys.* 1954. V. 3. № 10. P. 149. <https://doi.org/10.1080/00018735400101193>
3. *Jiles D.C.* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1994. V. 27. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/27/1/001>
4. *Slater J.C.* // *J. Appl. Phys.* 1937. V. 8. № 6. P. 385. <https://doi.org/10.1063/1.1710311>
5. *James P., Eriksson O., Johanson B. et al.* // *Phys. Rev. B.* 1999. V. 59. № 1. P. 419. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.419>
6. *Cooper E.I., Bonhote C., Heidmann J. et al.* // *IBM J. Res. Dev.* 2005. V. 49. № 1. P. 103. <https://doi.org/10.1147/rd.491.0103>
7. *Bran C., Ivanov Yu.P., García J. et al.* // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. № 4. P. 043908. <https://doi.org/10.1063/1.4816479>
8. *Palmero E.M., Salikhov R., Wiedwald U. et al.* // *Nanotechnology.* 2016. V. 27. № 36. P. 365704. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/36/365704>
9. *Bran C., Palmero E.M., del Real R.P. et al.* // *Phys. Status Solidi. A.* 2014. V. 211. № 5. P. 1076. <https://doi.org/10.1002/pssa.201300766>
10. *Хайретдинова Д.Р., Долуденко И.М., Панина Л.В. и др.* // *ФТТ.* 2022. Т. 64. № 9. С. 1144. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2022.09.52798.24НН>
11. *Глушка Н.Л.* // *Общая химия.* М.: Интеграл пресс, 2008. С. 281.
12. *Mansouri N., Benbrahim-Cherief N., Chainet E. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 493. P. 165746. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165746>
13. *Долуденко И.М.* // *Перспективные материалы.* 2021. № 8. С. 74. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2021-8-74-80>
14. *Загорский Д.Л., Долуденко И.М., Хайретдинова Д.Р.* // *Мембраны и мембранные технологии.* 2023. Т. 13. № 2. С. 137. <https://doi.org/10.31857/S2218117223020074>
15. *Ahmad N., Shafiq M.Z., Khan S. et al.* // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2020. V. 33. P. 1495. <https://doi.org/10.1007/s10948-019-05394-0>
16. *Shuai L., Liuting Z., Fuying W. et al.* // *Chinese Chem. Lett.* 2024. P. 109566. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2024.109566>
17. *Фролов К.В., Загорский Д.Л., Любутин И.С. и др.* // *Письма в ЖЭТФ.* 2017. Т. 105. № 5. С. 297. <https://doi.org/10.7868/S0370274X17050095>
18. *Загорский Д.Л., Фролов К.В., Бедин С.А. и др.* // *ФТТ.* 2018. Т. 60. № 11. С. 2075. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2018.11.46642.08NN>
19. *Долуденко И.М., Загорский Д.Л., Фролов К.В. и др.* // *ФТТ.* 2020. Т. 62. № 9. С. 1464. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2020.09.49772.04НН>
20. *Frolov K.V., Chuev M.A., Lyubutin I.S. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. V. 489. P. 165415. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165415>
21. *Valderruten J.F., Alcázar G.A.P., Greneche J.M.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2008. V. 20. № 48. P. 485204. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/48/485204>

22. Chien C.L., Liou S.H., Kofalt D. et al. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. № 5. P. 3247.  
https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.3247.
23. Miedema A. // Int. J. Mater. Res. 1979. V. 70. № 6. P. 345.  
https://doi.org/10.1515/ijmr-1979-700601
24. Klassert A., Tikana L. // Corrosion behaviour and protection of copper and aluminium alloys in sea-water. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2007. P. 47.
25. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
26. Шухардин С.В. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. М.: Наука, 1979. 248 с.
27. Фролов К.В., Загорский Д.Л., Любутин И.С. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 99. № 9. С. 6556.  
https://doi.org/10.7868/S0370274X14100038
28. Campbell S.J., Clark P.E., Liddell P.R. // J. Phys. F: Met. Phys. 1972. V. 2. № 5. P. L114.  
https://doi.org/10.1088/0305-4608/2/5/006
29. Herr U., Jing J., Gonser U. et al. // Solid State Commun. 1990. V. 76. № 2. P. 197.  
https://doi.org/10.1016/0038-1098(90)90542-J
30. Roy M.K., Verma H.C. // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 270. № 1–2. P. 186.  
https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.08.017
31. Verma H.C. // Indian J. Pure Ap. Phys. 2006. V. 45. P. 851.
32. Gavriiliuk A.G., Aksenov S.N., Sadykov R.A. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. иссл. 2014. № 12. С. 16.  
https://doi.org/10.7868/S0207352814120087
33. Carignan L.-P., Lacroix C., Ouimet A. et al. // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. № 2. P. 023905.  
https://doi.org/10.1063/1.2756522
34. Araujo E., Encinas A., Velasquez-Galvan Y. et al. // Nanoscale. 2015. V. 7. № 4. P. 1485.  
https://doi.org/10.1039/C4NR04800H
35. Burks E.C., Gilbert D.A., Murray P.D. et al. // Nano Lett. 2020. V. 21. № 1. P. 716.  
https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c04366
36. Panina L.V., Zagorskiy D.L., Shymyskaya A. et al. // Phys. Status Solidi. A. 2022. V. 219. № 3. P. 2100538.  
https://doi.org/10.1002/pssa.202100538
37. Younes A., Dilmi N., Khorchef M. et al. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 446. P. 258.  
https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.160

## NANOWIRES MADE OF TERNARY ALLOYS – SYNTHESIS FEATURES AND MAGNETIC PROPERTIES

© 2024 D. R. Khairetdinova<sup>a,b,c,\*</sup>, I. M. Doludenko<sup>b</sup>, I. V. Perunov<sup>b</sup>,  
I. S. Volchkov<sup>b</sup>, L. V. Panina<sup>c</sup>, D. L. Zagorskiy<sup>b</sup>, K. V. Frolov<sup>b</sup>, V. M. Kanevskii<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Smart Sensors Laboratory, Department of Electronic Materials Technology, National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia

<sup>b</sup>Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia

<sup>c</sup>National University of Science and Technology “MISIS,” Moscow, Russia

\*e-mail: hairtdr@gmail.com

**Abstract.** Nanowires of  $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$  and  $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{Cu}_{(100-x-y)}$  alloys have been studied. The features of obtaining such structures by the matrix synthesis method have been investigated. Elemental analysis of nanowires grown at sequentially increasing voltages revealed a significant decrease in the amount of copper, as well as a change in the ratio of the main magnetic elements. X-ray phase analysis showed that  $\text{FeCoCu}$  is a three-component solid solution, while  $\text{FeNiCu}$  contains three phases of solid solutions:  $\text{FeCu}$  with copper content up to 80%,  $\text{FeNi}$  with high iron content, and  $\text{NiCu}$  in an amorphous or fine-crystalline state with nickel content up to 80%. Mössbauer spectroscopy revealed that the addition of copper can lead to a change in the angle of magnetic moment misalignment in nanowires, which correlates with magnetometry data.