

–ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА МАГНЕТИЗМА

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

**«Особенности магнитных свойств нанопроволок,
полученных на трековых мембранах»**

Выполнил студент
619 группы
Сопетик Александр Витальевич

(подпись студента)

Научный руководитель:
Профессор д.ф.-м.н. Перов Н.С.

(подпись научного руководителя)

Научный консультант:
к.ф.-м.н. Загорский Д.Л.

(подпись научного консультанта)

Допущена к защите _____

Зав. кафедрой, профессор

Перов Н.С. _____
(подпись зав. кафедрой)

Москва

2026

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	8
1.1 Нанопроволоки: общее определение и физическая сущность.....	8
1.2 Классификация и виды нанопроволок.....	9
1.3 Области применения и актуальность нанопроволок.....	11
1.4 Методики получения нанопроволок.....	12
1.4.1 Общий обзор методик получения нанопроволок.....	12
1.4.2 Темплатные матрицы и их характеристики.....	13
1.4.3 Формирование токопроводящего слоя.....	14
1.4.4 Электроосаждение нанопроволок.....	15
1.4.5 Процесс удаления матрицы.....	16
1.5 Методики аттестации полученных образцов нанопроволок.....	17
1.5.1 Морфологические методы исследования.....	17
1.5.2 Структурные методы аттестации.....	18
1.5.3 Элементные методы анализа.....	19
1.5.4 Магнитная аттестация как часть комплексного анализа.....	20
1.6 Измерение магнитных свойств нанопроволок и интерпретация магнитных характеристик.....	21
1.6.1 Принцип работы вибрационного магнитометра.....	21
1.6.2 Магнитные параметры, определяемые при VSM-измерениях.....	22
1.6.3 Магнитная анизотропия массивов НП из Co и Ni.....	23
1.6.4 Магнитные измерения как зонд структуры и дефектов.....	23
1.6.5 Влияние ионного облучения на магнитные свойства НП из Co и Ni.....	24
Глава 2. Методика эксперимента.....	26
2.1 Получение массивов кобальтовых и никелевых нанопроволок.....	26
2.1.1 Характеристики используемых трековых мембран.....	26
2.1.2. Формирование медного токопроводящего подслоя.....	27

2.1.3. Электрохимическое осаждение кобальтовых нанопроволок.....	29
2.1.4. Влияние кислотности электролита на процесс роста.....	32
2.1.5. Растворение ростовой полимерной матрицы.....	34
2.1.6. Полученные серий образцов.....	35
2.2. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ.....	35
2.2.1. Основы метода рентгеновской дифракции.....	35
2.2.2. Определение фазового состава.....	36
2.2.3. Определение параметров кристаллической решётки.....	37
2.2.4. Особенности анализа наноструктурированных образцов.....	37
2.3. Сканирующая электронная микроскопия.....	38
2.3.1. Принцип работы сканирующего электронного микроскопа.....	38
2.3.2. Подготовка образцов к исследованию.....	38
2.3.3. Определение морфологии и размерных параметров нанопроволок.....	39
2.4. Методика ионного облучения образцов.....	40
2.4.1. Параметры ионного пучка (энергия, доза, тип ионов).....	40
2.4.2. Режимы облучения и подготовка образцов.....	41
2.5. Магнитные измерения методом вибрационной магнитометрии.....	45
2.5.1. Принцип работы вибрационного магнитометра.....	45
2.5.2. Геометрия измерений для массивов нанопроволок.....	45
2.5.3. Получение петель гистерезиса.....	46
2.5.4. Определение магнитных параметров.....	47
Глава 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение.....	49
3.1. Морфология массивов нанопроволок.....	49
3.2. Кристаллическая структура НП Co и Ni.....	51
3.2.1. Фазовый состав НП Co при различных значениях pH.....	51
3.2.2. Кристаллическая структура НП Ni.....	52
3.2.3. Параметры кристаллической решётки и влияние ионного облучения...52	
3.3. Магнитные свойства исходных массивов нанопроволок.....	53
3.3.1. Петли гистерезиса и магнитная анизотропия массивов НП Co и Ni...53	

3.3.2. Намагниченность насыщения и коэрцитивная сила исходных образцов..	55
3.3.3. Влияние условий формирования на магнитные параметры НП Со...	57
3.4. Влияние ионного облучения Ag^+ на магнитные свойства НП Со.....	58
3.4.1. Зависимость намагниченности насыщения НП Со (ГПУ) от дозы и энергии ионов Ag^+	58
3.4.2. Зависимость коэрцитивной силы НП Со (ГПУ) от дозы и энергии ионов Ag^+	60
3.4.3. Влияние ионного облучения на магнитные свойства НП Со (ГЦК).....	62
3.4.4. Обсуждение влияния ионного облучения Ag^+ на массивы НП Со.....	63
3.5. Влияние ионного облучения Ag^+ на магнитные свойства НП Ni.....	65
3.5.1. Зависимость намагниченности насыщения НП Ni от дозы и энергии ионов Ag^+	65
3.5.2. Зависимость коэрцитивной силы НП Ni от дозы и энергии ионов Ag^+ ...	67
3.5.3. Сравнение поведения НП Со и Ni при ионном облучении.....	68
3.6. Обзорные зависимости и обобщение полученных закономерностей..	69
3.6.1. Сводные зависимости намагниченности насыщения от дозы и энергии ионов Ag^+	69
3.6.2. Сводные зависимости коэрцитивной силы от дозы и энергии ионов Ag^+ .	70
3.6.3. Сопоставление экспериментальных результатов с литературными данными.....	72
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	74
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	75
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	79

Введение

Исследование и целенаправленное управление магнитными свойствами наноструктурированных материалов являются одним из ключевых направлений современного материаловедения и сенсорных технологий [1, 2]. Переход к наноразмерным масштабам приводит к появлению новых эффектов, связанных с усилением роли поверхности и внутренних интерфейсов, изменением дефектного состояния и ростом влияния квантовых и размерных факторов [3]. Это открывает возможности для создания материалов с заданными магнитными характеристиками, но одновременно требует детального понимания взаимосвязи между структурой, геометрией и магнитным откликом [1, 4].

Особое место среди одномерных наноструктур занимают массивы металлических нанопроволок (НП), содержащих ферромагнитные элементы Fe, Co и Ni [1, 2]. Нанопроволоки представляют собой системы с двумя поперечными размерами в нанометровом диапазоне и длиной, многократно превышающей диаметр, что обеспечивает большие аспектные отношения и резко выраженную анизотропию формы [5, 6]. Для ферромагнитных НП Co и Ni это приводит к существенному отличию магнитных свойств от объёмных аналогов: возрастает вклад анизотропии формы, модифицируются механизмы перемагничивания, а намагниченность насыщения M_s и коэрцитивная сила H_c становятся чувствительными к геометрии, кристаллической структуре и дефектному состоянию [2, 7].

Интенсивное развитие технологий шаблонного синтеза в порах анодного оксида алюминия и ионно-трековых мембран позволило получать упорядоченные массивы нанопроволок с контролируемым диаметром, длиной и плотностью, что сделало их удобными модельными объектами для изучения фундаментальных магнитных явлений и перспективными кандидатами для применения в наноэлектронике, спинтронике и магнитной сенсорике [5, 6, 8]. В частности, массивы НП Co и Ni рассматриваются как базовые элементы магнитных сенсоров, устройств запоминания, магнитных волноводов и других

функциональных структур, в которых критична возможность тонкой настройки M_s , H_c и магнитной анизотропии [9–11].

Одним из эффективных способов управляемой модификации структурного состояния и магнитных свойств наноструктурированных материалов является ионное облучение [12, 13]. Введение дефектов, изменение внутренних напряжений и возможные фазовые превращения под действием пучков ионов приводят к заметной эволюции магнитных характеристик, в том числе M_s , H_c и формы петель гистерезиса массивов НП [12]. Недавние работы показали, что для массивов НП Co и Ni, сформированных в порах трековых мембран, ионное облучение ионами инертных газов может использоваться как инструмент тонкой настройки магнитной анизотропии и коэрцитивности без изменения геометрии системы [7].

В этой связи представляет интерес систематический анализ существующих данных о методах получения массивов ферромагнитных НП на основе Co и Ni, их структурных и магнитных особенностях, а также о влиянии внешних воздействий, в первую очередь ионного облучения, на их магнитные свойства. Для корректной интерпретации экспериментальных результатов необходимо рассмотреть комплекс вопросов: от физических представлений о нанопроволоках и их классификации до выбора матричных систем, электрохимических режимов синтеза и методик аттестации морфологии, структуры, состава и магнитных параметров [4, 14, 15].

Целью настоящей дипломной работы является экспериментальное исследование магнитных свойств массивов НП из Co и Ni, полученных в порах трековых мембран, и их управляемой модификации с помощью ионного облучения. Для достижения этой цели в первой главе проводится литературный обзор, в котором последовательно рассматриваются физическая сущность нанопроволок и их классификация, основные области применения, определяющие требования к магнитным параметрам, а также имеющиеся подходы к получению массивов НП в пористых матрицах и методы их аттестации [1, 4, 14, 15]. В последующих

главах описываются методики синтеза массивов НП из Co и Ni и проведения магнитных измерений, анализируются свойства до и после ионного облучения, а также обсуждаются влияние структуры, дефектного состояния и магнитной анизотропии на наблюдаемые изменения M_s , H_c и формы петель гистерезиса [7, 8].

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Нанопроволоки: общее определение и физическая сущность

С точки зрения физики твёрдого тела нанопроволоки относятся к одномерным наноструктурам, у которых два поперечных размера находятся в нанометровом диапазоне, а длина на несколько порядков превышает диаметр ($L/d \sim 10^2 - 10^4$) [5, 6]. Диаметры обычно составляют от единиц до сотен нанометров, длина достигает десятков микрометров, что приводит к выраженной пространственной анизотропии и размерным эффектам [1].

Нанопроволоки являются частным случаем наноструктурированных материалов с высоким отношением площади поверхности к объёму и значительным вкладом интерфейсов [2]. Уменьшение поперечных размеров увеличивает долю атомов вблизи поверхности и границ зёрен, что влияет на электронную структуру, дефектное состояние и распределение внутренних напряжений [3, 16]. В результате электрическая проводимость, теплопроводность, магнитная восприимчивость и коэрцитивная сила могут заметно отличаться от свойств объёмных материалов того же состава [1, 4].

Для металлических нанопроволок на основе Fe, Co, Ni ключевым является изменение магнитных свойств при переходе к нанометровым диаметрам [1, 8]. Сужение поперечного размера усиливает вклад формы в магнитную анизотропию, модифицирует механизмы перемагничивания и может стабилизировать однодоменные состояния [10, 17]. Магнитная анизотропия определяется суммарным вкладом анизотропии формы, кристаллографической и магнитоупругой анизотропии [1, 2]. При больших аспектных отношениях ось лёгкого намагничивания, как правило, совпадает с осью НП, что отражается на форме петель гистерезиса и величине коэрцитивной силы H_c [15, 18].

Фундаментальной характеристикой ферромагнитных нанопроволок является намагничённость насыщения M_s , описывающая максимальный магнитный момент единицы объёма в сильном внешнем магнитном поле [21]. В массивах

НП Co и Ni M_s часто снижена по сравнению с объёмными значениями из-за поверхностных оксидных оболочек и повышенной дефектности, тогда как вытянутая форма приводит к росту H_c и усилению анизотропии [7, 18]. Для массивов НП FeNi и FeCo, синтезированных в трековых мембранах, показано, что варьирование параметров электроосаждения и структурного состояния позволяет управлять M_s , H_c и формой петель гистерезиса [17, 19].

Таким образом, нанопроволоки представляют собой удобную модельную систему для изучения взаимосвязи между геометрией, структурой и магнитными характеристиками, а также перспективный объект для управляемого изменения магнитных свойств посредством внешних воздействий, включая ионное облучение [7, 14].

1.2. Классификация и виды нанопроволок

Многообразие нанопроволок требует классификации по материалу, внутренней архитектуре, геометрии, способу получения и функциональному назначению [1, 4]. По химическому составу выделяют металлические нанопроволоки (в том числе магнитные на основе Fe, Co, Ni и их сплавов), полупроводниковые (Si, Ge, соединения III–V и II–VI), диэлектрические (оксиды, нитриды, фториды) и композитные структуры [3, 5]. НП Co, Ni и Fe характеризуются высокой M_s и значительной H_c , обусловленными сочетанием формы и кристаллографической анизотропии [1, 2, 7].

По внутренней архитектуре различают однородные, многослойные, сегментированные и градиентные НП [4, 20]. В многослойных системах типа [Co/Ni] n или [Fe/Co] n свойства задаются толщинами слоёв, последовательностью чередования и качеством интерфейсов [20, 22]. Сегментированные НП представляют собой чередование участков различного химического состава или фазового состояния вдоль оси, а градиентные структуры характеризуются плавным изменением концентрации элементов или

фазового состава, такие одномерные гетероструктуры позволяют тонко настраивать магнитную анизотропию и динамику перемагничивания [10, 23].

По геометрии и ориентации выделяют одиночные нанопроволоки и массивы, сформированные в порах матриц или на подложках [5, 6]. В анодном оксиде алюминия и трековых полимерных мембранах нанопроволоки, как правило, ориентированы перпендикулярно плоскости подложки, плотность пор достигает 10^9 – 10^{11} см⁻², а диаметр пор – от десятков до сотен нанометров [14, 15, 24, 25]. Геометрия и плотность массива определяют коллективную магнитную анизотропию и характер взаимодействия между соседними НП [1, 8].

С точки зрения методик синтеза НП получают шаблонным (матричным) ростом в порах пористых матриц, методами самосборки и химического осаждения, а также физическими методами напыления и эпитаксиального роста [4, 6]. Шаботонный подход на основе анодного оксида алюминия и трековых мембран обеспечивает наилучший контроль диаметра, длины и плотности массивов магнитных НП Co и Ni и позволяет задавать ориентацию оси лёгкого намагничивания [14, 15]. Химические методы (осаждение из растворов, гидротермальный синтез) широко применяются для оксидных и полупроводниковых нанопроволок, тогда как физические методы (молекулярно–лучевая эпитаксия, магнетронное распыление, лазерное напыление) позволяют формировать НП на кристаллических подложках с высокой степенью эпитаксии [3, 23].

Особый интерес представляют НП сплавов FeNi и FeCo, в которых варьированием состава достигают требуемых значений M_s , H_c и эффективной магнитной проницаемости [17, 19]. Для массивов НП FeCo и FeNi, синтезированных в трековых мембранах, показано, что изменение напряжения, концентраций ионов и температуры при электроосаждении приводит к контролируемому изменению фазового состава, текстуры и, следовательно, магнитных характеристик [15, 19].

1.3. Области применения и актуальность нанопроволок

Актуальность исследований нанопроволок обусловлена их потенциалом в наноэлектронике, спинтронике, сенсорике, фотонике и биомедицине [1, 8]. Благодаря малым поперечным размерам и большим аспектным отношениям нанопроволоки позволяют создавать плотные трёхмерные и одномерные архитектуры, дополняющие традиционные планарные структуры [5].

В наноэлектронике и спинтронике металлические и полупроводниковые нанопроволоки используются как проводящие и активные элементы транзисторов, межслойных соединений и структур со спин-зависимой проводимостью [9, 10]. НП на основе Co, Ni и Fe рассматриваются как элементы запоминающих устройств, логических ячеек и магнанных волноводов [1, 8]. В массивах НП Co и Ni за счёт контролируемой анизотропии формы и текстуры реализуются устойчивые одно- и многодоменные состояния, определяющие форму петель гистерезиса и энергоэффективность записи и считывания [7, 19].

В области магнитной сенсорики массивы ферромагнитных нанопроволок служат чувствительными элементами датчиков, основанных на гигантском магнетосопротивлении (GMR), анизотропном магнетосопротивлении (AMR) и гигантском магнетоимпедансном эффекте (GMI) [9, 26]. Высокая чувствительность магнитных характеристик НП Co и Ni к внешнему полю, механическим напряжениям и температуре позволяет использовать их в датчиках магнитного поля, тока и деформаций [10, 11]. Для массивов НП FeCo и FeNi показано, что варьирование условий синтеза и последующей обработки даёт возможность оптимизировать M_s , H_c и форму петель гистерезиса под конкретные сенсорные задачи [8, 17, 19].

Фотонные и плазмонные применения основаны на использовании металлических и диэлектрических нанопроволок в качестве волноводов и резонаторов, обеспечивающих локализацию и направленное распространение излучения [22, 23]. Композитные и многослойные нанопроволоки, сочетающие

магнитные и немагнитные компоненты, интересны для гибридных магнито–плазменных структур и генерации терагерцового излучения [20]. В биомедицинских приложениях магнитные нанопроволоки рассматриваются как элементы систем целевой доставки лекарств и магнитной гипертермии, где важны контролируемая M_s и динамика перемагничивания в переменных полях [3, 27].

В контексте данной работы актуальность использования нанопроволок Co и Ni определяется тем, что они являются классическими ферромагнетиками с хорошо изученными объёмными свойствами [1, 2]. Массивы НП Co и Ni, сформированных в порах трековых мембран, обладают высокими аспектными отношениями и плотностью, что делает их удобными объектами для изучения влияния внешних воздействий на M_s , H_c и магнитную анизотропию [14, 15]. Облучение таких систем ионами инертных газов позволяет управляемо изменять структурное состояние, концентрацию дефектов и внутренние напряжения и, соответственно, магнитные свойства массивов нанопроволок [7, 12, 13].

1.4. Методики получения нанопроволок

Методики получения нанопроволок основаны на разных физических и химических механизмах формирования одномерных структур и различаются по степени контроля над геометрией и структурой образцов [1, 4]. Обычно выделяют физические, химические и электрохимические методы, а также подходы, основанные на самосборке и шаблонном (матричном) росте [4]. Для магнитных НП Co, Ni и их сплавов важно независимо контролировать диаметр, длину, плотность массива и кристаллическую структуру, так как именно эти параметры определяют намагниченность насыщения M_s , коэрцитивную силу H_c и магнитную анизотропию [1, 2]. Наиболее удобным для таких задач оказался шаблонный подход с электроосаждением в порах анодного оксида алюминия и трековых мембран [5, 6, 14].

1.4.1. Общий обзор методик получения нанопроволок

К физическим методам получения нанопроволок относят различные варианты вакуумного напыления и эпитаксиального роста: молекулярно–лучевую эпитаксию, магнетронное распыление через маски, импульсное лазерное напыление [1, 3]. В этих подходах одномерные структуры формируются за счёт анизотропных условий роста на подложке и поверхностной диффузии атомов, они обеспечивают высокое кристаллическое качество и контролируемую ориентацию, но требуют сложного оборудования и затрудняют формирование плотных упорядоченных массивов на больших площадях [1].

Химические методы включают осаждение из газовой фазы (CVD), золь–гель–процессы, гидротермальный синтез и другие жидкофазные схемы, где одномерный рост обеспечивается анизотропией кристаллической структуры, направляющими агентами (ПАВ, лиганды) и градиентами концентрации [3]. Эти методы особенно развиты для полупроводниковых и оксидных нанопроволок (Si, ZnO, TiO₂ и др.), но контроль диаметра и плотности массивов металлических и, особенно, магнитных нанопроволок у них ограничен [1].

Шаблонные (матричные) методы основаны на росте нанопроволок внутри заранее сформированных пористых матриц с заданным диаметром и плотностью пор [4–6]. В качестве матриц используют анодный оксид алюминия и ионно–трековые полимерные мембраны, а также пористое стекло [24, 29]. Шаблонный синтез в сочетании с электроосаждением позволяет независимо задавать диаметр нанопроволок (диаметр пор), длину (время и режим осаждения) и плотность массива (плотность пор до 10⁹–10¹¹ см⁻²) [6, 14, 15]. Именно этот подход доминирует при получении массивов НП Co и Ni с контролируемой анизотропией формы [1, 8].

1.4.2. Темплатные матрицы и их характеристики

Ключевым элементом матричного синтеза являются пористые матрицы, задающие геометрию и плотность каналов роста нанопроволок. Наиболее широко применяют пористый анодный оксид алюминия (АОА) и ионно–

трековые полимерные мембраны [5, 6, 24]. АОА получают электрохимическим анодированием Al в кислотных электролитах, формируется высокоупорядоченный массив цилиндрических пор диаметром 20–200 нм, длиной от сотен нанометров до десятков микрометров и плотностью до 10^{10} – 10^{11} см⁻² [1, 28]. Такая структура обеспечивает регулярные массивы НП Co и Ni с хорошо определённой ориентацией и периодичностью [1].

Трековые мембраны получают облучением полимерных плёнок (ПЭТ, поликарбонат) тяжёлыми ионами с последующим выборочным травлением ионных треков в химическом реагенте [24, 25]. В результате формируются сквозные цилиндрические поры диаметром от десятков до сотен нанометров, длиной 10–30 мкм и плотностью порядка 10^8 – 10^{10} см⁻² [6, 15]. В отличие от АОА, расположение пор здесь статистическое, но диаметр и плотность хорошо контролируются параметрами облучения и травления [25]. Для массивов НП Co и Ni на трековых мембранах типичны диаметры порядка 80–120 нм, длина до десятков микрометров и плотности около 10^9 см⁻² [7, 15].

Физически матрица выступает геометрическим ограничителем: рост металла идёт вдоль оси пор, боковой рост подавлен, что обеспечивает формирование вытянутых одномерных структур [4, 5]. Геометрические параметры матрицы – диаметр пор d , толщина плёнки L и плотность пор N – напрямую задают диаметр нанопроволок, их максимальную длину и плотность массива [6, 14]. Для НП Co и Ni это определяет вклад анизотропии формы в общую магнитную анизотропию и силу магнитного взаимодействия между нанопроволоками [1, 8].

1.4.3. Формирование токопроводящего слоя

Для электроосаждения необходим токопроводящий слой на одной стороне матрицы, выполняющий роль катода и обеспечивающий подвод тока ко входам пор [4, 6]. Обычно применяют двухступенчатую схему: сначала формируют тонкий сплошной металлический слой толщиной порядка 100–300 нм методами

физического осаждения, затем, при необходимости, утолщают его гальваническим осаждением до 0,5–3 мкм [14, 15].

На первом этапе используют высоковакуумное напыление или магнетронное распыление Cu, Au или другого проводящего металла, толщина и однородность слоя задаются временем осаждения, мощностью разряда и геометрией расположения образца [1, 3]. Такой слой обладает низким удельным сопротивлением и хорошей адгезией, но при толщине порядка сотен нанометров может быть недостаточно проводящим для идеально равномерного распределения плотности тока по площади [6]. Поэтому для крупных образцов и высоких плотностей пор слой часто утолщают электроосаждением: матрицу с нанесённым металлом используют как катод в соответствующем электролите и наращивают толщину до микронного диапазона [4, 14].

Гомогенность токопроводящего слоя критична: трещины, разрывы или локально повышенное сопротивление приводят к незаполненным или частично заполненным порам и неоднородности длины НП Co и Ni в массиве [8, 14]. Это напрямую сказывается на магнитных характеристиках, поскольку разброс длины и плотности нанопроволок изменяет эффективную M_s и распределение H_c в массиве [7].

1.4.4. Электроосаждение нанопроволок

Электроосаждение – основной метод формирования металлических нанопроволок внутри пор матриц, включая НП Co, Ni и их сплавов [1, 4]. Процесс основан на восстановлении ионов металла на катоде под действием внешнего электрического поля, причём в случае матричного синтеза катодом служит токопроводящий слой, а рост идёт внутри узких каналов [5, 6, 14].

С точки зрения электрохимии электроосаждение включает транспорт ионов к поверхности (диффузия и миграция в поле), их адсорбцию, перенос заряда (восстановление) и кристаллизацию [4, 30]. В узких порах диффузия ограничена, поэтому скорость роста и распределение составов (для сплавов) чувствительны

к диаметру пор, напряжению, составу электролита и температуре [14, 15]. Рост нанопроволок начинается у основания пор, рядом с токопроводящим слоем, и фронт осаждения постепенно продвигается к противоположной стороне мембраны, длина L определяется временем осаждения и средней скоростью роста [5, 6].

Для НП Co и Ni используют водные электролиты на основе сульфатов и хлоридов соответствующих металлов, как правило с добавкой борной кислоты или других буферных компонентов для стабилизации pH [4, 7]. Изменяя режимы осаждения (потенциостатический, гальваностатический, импульсный), можно управлять кристаллической структурой, размером зёрен и текстурой нанопроволок, что напрямую влияет на M_s и H_c [2, 19]. Для НП Co возможна стабилизация как гексагональной (ГПУ), так и кубической (ГЦК) фаз, соотношение фаз и их ориентация задают величину кристаллографической анизотропии и эффективную коэрцитивную силу [2, 7]. Для НП Ni, как правило, реализуется ГЦК-структура, и изменения магнитных свойств сильнее связаны с дефектностью и окислением [7].

В трековых мембранах при осаждении сплавов FeNi и FeCo показана неоднородность распределения состава вдоль длины нанопроволок, обусловленная различной диффузионной подвижностью ионов и особенностями кинетики в ограниченном объёме [14, 19]. Аналогичные эффекты могут проявляться и для НП Co и Ni при сложных режимах осаждения, что важно учитывать при интерпретации магнитных свойств [7].

1.4.5. Процесс удаления матрицы

После завершения роста нанопроволок возможны два подхода: исследование массивов в составе матрицы или частичное/полное удаление матрицы для получения свободностоящих нанопроволок [4, 6]. Для магнитных измерений массивы НП Co и Ni чаще оставляют в матрице, которая механически

стабилизирует проволоки и задаёт их ориентацию, тогда как для подробной морфологической и структурной аттестации матрицу обычно растворяют [6, 15].

Удаление матрицы осуществляют химическим травлением в растворах, избирательно растворяющих материал матрицы при минимальном воздействии на металл. Для трековых полимерных мембран (ПЭТ, ПК) используют органические растворители (дихлорметан и др.) или щёлочные растворы, разрушая полимерную основу [24, 25]. Для АОА применяют щёлочи (NaOH) или кислоты (H_3PO_4 и др.), растворяющие оксид [1, 28]. Концентрация реагента, температура и время травления подбираются так, чтобы обеспечить полное или частичное удаление матрицы без заметной коррозии НП Co и Ni [4].

Устранение матрицы сопровождается перераспределением механических напряжений и может вызывать агломерацию или повреждение нанопроволок, особенно при высокой плотности массива [6]. Для минимизации агломерации используют мягкие режимы травления и последующую фиксацию нанопроволок на подложках для микроскопии [4]. Поверхность НП Co и Ni после удаления матрицы склонна к окислению с образованием оксидных оболочек, что снижает эффективную M_s и может изменять H_c [2, 7]. Поэтому выбор, сохранять матрицу или удалять её, напрямую связан с задачами исследования магнитных свойств.

1.5. Методики аттестации полученных образцов нанопроволок

Аттестация массивов нанопроволок необходима для сопоставления реальных геометрических, структурных и химических характеристик с заложенными при синтезе и для корректной интерпретации магнитных измерений [1, 4]. Для НП Co и Ni в трековых мембранах малые вариации диаметра, длины, текстуры и состава заметно влияют на M_s , H_c и магнитную анизотропию [15, 19]. Поэтому обычно применяют сочетание морфологических, структурных, элементных и магнитных методов [2, 7].

1.5.1. Морфологические методы исследования

Морфологические методы позволяют определить геометрические параметры нанопроволок – диаметр d , длину L , форму, плотность и степень упорядоченности массива [6, 15]. Основные инструменты – сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и, для обзорного контроля, оптическая микроскопия.

СЭМ даёт изображения поверхности матрицы, поперечных сколов и отдельных свободных нанопроволок с разрешением до единиц нанометров [31]. По СЭМ-изображениям измеряют d , оценивают L (при частичном или полном удалении матрицы), плотность нанопроволок и степень заполнения пор [7, 15]. Для трековых мембран с плотностью пор порядка 10^9 – 10^{10} см⁻² СЭМ позволяет выявлять незаполненные или частично заполненные поры и дефекты токопроводящего слоя [6, 25].

ПЭМ используют для более детального анализа внутренней структуры: размеров и формы зёрен, наличия пористости и дефектов, особенно в НП Co и Ni и их сплавах [3, 19]. Для ПЭМ массивы обычно освобождают от матрицы, диспергируют нанопроволоки и наносят на тонкую опорную плёнку, электронно-дифракционные картины позволяют связать морфологию и локальную кристаллическую структуру отдельных НП Co и Ni с их магнитными свойствами [7]. Оптическая микроскопия, хотя и имеет ограниченное разрешение, полезна для контроля целостности образцов, равномерности покрытия токопроводящим слоем и выявления макроскопических дефектов [31].

1.5.2. Структурные методы аттестации

Структурные методы направлены на определение кристаллической структуры, фазового состава, текстуры и степени дефектности нанопроволок. Для кобальтовых и никелевых нанопроволок эти параметры критичны, поскольку M_s , H_c и механизмы перемагничивания зависят от типа решётки (ГЦК/ГПУ), размера зёрен и внутренних напряжений [2, 7]. Основные методы – рентгеновская дифракция (РД, РСА) и электронная дифракция в ПЭМ.

Рентгеновская дифракция даёт усреднённую картину фазового состава и параметров решётки массивов нанопроволок, остающихся в матрице [6]. По положениям и интенсивностям дифракционных максимумов определяют присутствие ГЦК- и ГПУ-фаз Co, ГЦК-фазы Ni, а также текстуру – предпочтительную ориентацию кристаллографических осей относительно оси нанопроволок [7]. Для НП Co часто наблюдают комбинацию пиков ГПУ и ГЦК, причём соотношение интенсивностей чувствительно к условиям электроосаждения и термообработки [2, 7].

В массивах НП FeNi и FeCo рентгеновскую дифракцию используют для идентификации твёрдых растворов и оценки параметров решётки, что позволяет судить о распределении элементов и внутренних напряжениях [19]. Анализ уширения линий даёт информацию о среднем размере кристаллитов и микродеформациях, что важно при оценке влияния ионного облучения на структуру [17]. Электронная дифракция в ПЭМ дополняет РД, позволяя исследовать отдельные НП Co и Ni: по дифракционным картам определяют фазу, ориентацию и локальную текстуру вдоль длины [3, 19].

1.5.3. Элементные методы анализа

Элементные методы анализа используются для определения химического состава нанопроволок, наличия примесей и распределения элементов по длине и сечению. Для НП Co и Ni, особенно в виде сплавов или многослойных структур, состав и его неоднородность существенно влияют на M_s , H_c и магнитную проницаемость [8, 19]. Основные методы – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDS/EDX) в СЭМ/ПЭМ и, при необходимости, рентгенофотоэлектронная спектроскопия (XPS) для анализа поверхности.

EDS в СЭМ позволяет измерить средний состав массива нанопроволок и матрицы, при наклоне образца и частичном удалении матрицы можно регистрировать сигнал преимущественно от металла нанопроволок, определяя массовые доли Co, Ni и примесей [15, 31]. В слоевых и сегментированных НП Co

и Ni элементное картирование (EDS–mapping) даёт возможность визуализировать чередование слоёв и выявлять неоднородности состава [20]. В ПЭМ EDS применяют для точечного анализа отдельных нанопроволок или участков с различной контрастностью, для FeNi/FeCo–систем так выявляли неоднородность распределения Fe и Ni/Co вдоль длины, связанной с диффузионными ограничениями [14, 19].

XPS используют, когда требуется информация о химическом состоянии элементов в приповерхностном слое: метод позволяет различить металлические и оксидные состояния Co и Ni [3]. Это особенно важно при оценке окисления поверхностей после удаления матрицы или ионного облучения, которое может снижать M_s и изменять H_c массивов НП Co и Ni [12, 13].

1.5.4. Магнитная аттестация как часть комплексного анализа

Магнитная аттестация, как правило, проводится методом вибрационной магнитометрии (VSM) и является ключевым звеном в комплексном анализе массивов магнитных нанопроволок [1, 2, 7]. VSM позволяет измерять зависимость магнитного момента m или намагниченности M от внешнего поля H и определять основные магнитные параметры: M_s , остаточную намагниченность M_r , коэрцитивную силу H_c и форму петли гистерезиса [21, 32].

Для массивов НП Co и Ni в трековых мембранах особо информативны измерения при двух ориентациях поля: вдоль оси нанопроволок и поперёк неё [1, 2]. При намагничивании вдоль оси обычно наблюдаются более высокие H_c , более прямоугольные петли, что отражает доминирование анизотропии формы и, для Co, вклад кристаллографической анизотропии [7]. При поперечном намагничивании петли более «мягкие», с меньшими H_c , что соответствует ориентации оси лёгкого намагничивания вдоль длины нанопроволок [1, 8].

Сравнение M_s с табличными объёмными значениями для Co и Ni позволяет оценить влияние поверхностных оксидных слоёв, пористости и неполного заполнения пор [2, 7]. Изменения H_c и формы петли при варьировании условий

синтеза, термообработки и ионного облучения служат индикаторами эволюции дефектной структуры, размеров доменов и механизмов перемагничивания [12, 17]. В рамках комплексного анализа магнитные измерения обязательно сопоставляются с морфологическими, структурными и элементными данными, что позволяет физически обосновать наблюдаемые изменения магнитных свойств массивов НП Co и Ni [4, 6, 7].

1.6. Измерение магнитных свойств нанопроволок и интерпретация магнитных характеристик

Измерение магнитных свойств массивов нанопроволок является ключевым этапом их аттестации и позволяет установить связь между геометрией, структурой, химическим составом и макроскопическим магнитным откликом [1, 2]. Для массивов НП Co и Ni, сформированных в порах трековых мембран, магнитные измерения особенно информативны, поскольку чувствительны к анизотропии формы, кристаллографической анизотропии и магнитному взаимодействию между нанопроволоками [7, 8]. Наиболее широко применяемым методом является вибрационный магнитометр (VSM – Vibrating Sample Magnetometer), обеспечивающий регистрацию петель гистерезиса и зависимостей $M(H)$ или $M(T)$ в широком диапазоне температур и полей [21, 32].

Для массивов нанопроволок важно проводить измерения при разных ориентациях поля относительно оси нанопроволок, что позволяет количественно оценить магнитную анизотропию и выделить вклад анизотропии формы [1, 2]. Кроме того, сравнение магнитных характеристик до и после ионного облучения даёт возможность проследить влияние введённых дефектов и внутренних напряжений на M_s , H_c и характер перемагничивания массивов НП Co и Ni [7, 12].

1.6.1. Принцип работы вибрационного магнитометра

Вибрационный магнитометр (магнитометр с вибрирующим образцом) относится к интегральным методам, основанным на регистрации индукционного сигнала при периодическом перемещении намагниченного образца в однородном

магнитном поле [21]. Образец с магнитным моментом m , помещённый в поле H , совершает гармонические колебания с частотой f , изменение магнитного потока через приёмные катушки вызывает индуцированную ЭДС, амплитуда которой пропорциональна величине проекции магнитного момента m на ось приёмных катушек [21, 32]. Современные VSM-установки обеспечивают чувствительность до 10^{-6} – 10^{-7} эме и диапазон полей до нескольких Тл, что достаточно для регистрации петель НП Co и Ni в трековых мембранах [1, 32].

Поскольку измеряется суммарный магнитный момент образца, при интерпретации данных его нормируют на эффективный объём, площадь или массу ферромагнитного материала, что требует надёжных данных о плотности пор, диаметре и длине нанопроволок, а также степени заполнения пор [4, 6].

1.6.2. Магнитные параметры, определяемые при VSM-измерениях

Результатом измерений на VSM является зависимость намагниченности $M(H)$ (или магнитного момента $m(H)$) от внешнего поля H . Из анализа этих зависимостей определяют основные магнитные параметры массивов нанопроволок [2, 21]:

- 1) намагниченность насыщения M_s (А/м, эме/см³) – максимальное значение намагниченности при достаточном (насыщающем) поле;
- 2) остаточная намагниченность M_r – значение намагниченности при $H=0$ после предварительного намагничивания до насыщения;
- 3) коэрцитивная сила H_c (эрстед, кА/м) – поле, при котором M обращается в ноль при обратном ходе петли от насыщающего поля;
- 4) форма петли гистерезиса, отражающая механизмы перемагничивания [1, 21].

Для массивов НП Co и Ni характерно существенное различие параметров при намагничивании вдоль и поперёк оси нанопроволок: вдоль оси обычно наблюдаются более высокая H_c , а петли имеют более прямоугольный вид, что отражает доминирование анизотропии формы и, для Co, кристаллографической

анизотропии [2, 7]. При поперечном намагничивании петли «узкие» и мягкие, с меньшей H_c , что соответствует ориентации оси лёгкого намагничивания вдоль длины нанопроволок [1, 8]. Сравнение M_s с объёмными значениями для Co и Ni позволяет оценить влияние оксидных оболочек, пористости и неполного заполнения пор [2, 7].

1.6.3. Магнитная анизотропия массивов НП из Co и Ni

Магнитная анизотропия массивов нанопроволок задаётся совместным действием анизотропии формы, кристаллографической и магнитоупругой анизотропии [1, 2]. Для вытянутых НП Co и Ni с большим аспектным отношением вклад анизотропии формы обычно доминирует и формирует ось лёгкого намагничивания вдоль оси проволоки [1, 8]. В массивах, сформированных в порах трековых мембран, это проявляется в резком различии петель гистерезиса при намагничивании вдоль и поперёк оси пор [7, 15].

Для НП Co дополнительную роль играет кристаллографическая анизотропия: ГПУ–фаза Co обладает сильной одноосной анизотропией, а ГЦК–фаза ближе к изотропной [2]. Соотношение ГПУ/ГЦК–фаз и их текстура (предпочтительная ориентация осей лёгкого намагничивания) определяются условиями электроосаждения и термообработки и прямо влияют на эффективную H_c и форму петель [7]. Сравнение петель при разных ориентациях поля позволяет оценить величину эффективной анизотропии и проследить её изменение под действием, например, ионного облучения [7, 12].

1.6.4. Магнитные измерения как зонд структуры и дефектов

Магнитные измерения служат чувствительным индикатором изменений структурного и дефектного состояния массивов нанопроволок [2, 17]. Изменения H_c , наклона ветвей и формы петель гистерезиса при разных ориентациях поля позволяют судить о размерах и форме доменов, плотности дефектов, концентрации центров закрепления доменных стенок и уровне внутренних напряжений [21].

Для НП Co и Ni, полученных электроосаждением в трековых мембранах, дефектная структура определяется как режимами роста (напряжение, состав и pH электролита, температура), так и последующей обработкой (термообработка, облучение) [7, 19]. Увеличение H_c при практически неизменном M_s часто указывает на усиление пиннинга доменных стенок за счёт роста концентрации дефектов, тогда как снижение H_c и «смягчение» петли может свидетельствовать о релаксации напряжений или укрупнении зёрен [12, 17]. Совмещение магнитных данных с результатами СЭМ/ПЭМ, РД и EDS позволяет связывать изменения магнитных свойств конкретно с морфологическими и структурно-химическими изменениями [4, 6, 7].

1.6.5. Влияние ионного облучения на магнитные свойства НП из Co и Ni

Ионное облучение является эффективным инструментом управляемой модификации структурного состояния и магнитных характеристик наноструктурированных материалов, включая массивы магнитных нанопроволок [12, 13]. Облучение ионами инертных газов (например, Ar⁺) с энергиями от десятков кэВ до нескольких МэВ приводит к образованию каскадов смещений, введению точечных дефектов и их кластеров, изменению внутренних напряжений и, в ряде случаев, к локальным фазовым преобразованиям [12]. Для НП Co и Ni в трековых мембранах это проявляется в изменении M_s , H_c , формы петель гистерезиса и величины магнитной анизотропии [7].

В работах [7] показано, что при облучении массивов НП Co и Ni ионами Ar⁺ возможны как уменьшение M_s (например, из-за усиления окисления или разупорядочения структуры), так и изменения H_c , связанные с перераспределением центров пиннинга и эволюцией доменной структуры. В зависимости от энергии и флюенса (дозы) облучения наблюдаются как усиление, так и ослабление эффективной магнитной анизотропии, что отражается в различии петель при намагничивании вдоль и поперёк оси нанопроволок [12, 13].

С точки зрения приложений возможность управляемой модификации M_s , H_c и анизотропии массивов НП Co и Ni с помощью ионного облучения представляет интерес для оптимизации характеристик магнитных сенсоров, запоминающих и магнетных устройств [8]. В рамках данной работы ионное облучение рассматривается как внешний параметр, позволяющий целенаправленно изменять магнитные свойства массивов НП Co и Ni и исследовать связь между структурными изменениями и магнитным откликом [7].

Рассмотренные литературные данные показывают, что массивы НП Co и Ni, сформированные в порах трековых мембран, являются удобной модельной системой для исследования взаимосвязи между условиями получения, морфологией, кристаллической структурой и магнитными свойствами. Наиболее существенный интерес представляет сопоставление массивов, полученных в различных электрохимических режимах, а также анализ того, как изменение энергии и флюенса (дозы) ионного облучения отражается на их структурном состоянии, намагниченности насыщения, коэрцитивной силе и магнитной анизотропии.

Настоящая работа посвящена получению массивов НП из Co и Ni с различными условиями формирования, их структурной и морфологической аттестации, а также исследованию изменения магнитных характеристик под действием ионного облучения Ag^+ в широком диапазоне энергий и флюенсов (дозы).

Глава 2. Методика эксперимента

2.1. Получение массивов кобальтовых и никелевых нанопроволок

Получение массивов НП Со осуществлялось методом темплатного электрохимического осаждения в цилиндрические поры трековой полимерной мембраны, что является одним из наиболее воспроизводимых подходов к формированию одномерных металлических наноструктур с высоким аспектным отношением [4–7]. В таких условиях геометрические параметры НП (диаметр, длина, плотность и распределение ориентаций) в первую очередь определяются характеристиками исходной матрицы, тогда как кристаллическая структура и дефектность зависят от состава электролита и режимов осаждения [4, 6, 14].

Во всех сериях экспериментов НП Со осаждались при комнатной температуре, что обеспечивало стабильность параметров электролита и воспроизводимость условий синтеза при варьировании кислотности раствора и режима осаждения [4, 7].

Массивы НП Ni формировались темплатным электроосаждением в поры тех же трековых мембран, что и в случае НП Со, отличаясь от кобальтовых массивов составом электролита и температурой процесса. В отличие от кобальта, электроосаждение никеля проводилось при повышенной температуре электролита $T \approx 40^\circ\text{C}$, что обеспечивало более стабильную кинетику осаждения и благоприятные условия для формирования компактных никелевых нанопроволок [2, 4, 7].

Таким образом, основное различие между методиками получения массивов НП Со и Ni заключалось в составе электролитов и температуре осаждения, при этом геометрические параметры матрицы и процедуры формирования медного токопроводящего подслоя оставались одинаковыми. Это позволяет сопоставлять структуру и магнитные свойства массивов Со и Ni при близких геометрических характеристиках нанопроволок.

2.1.1. Характеристики используемых трековых мембран

В качестве ростовой матрицы использовались полиэтилентерефталатные трековые мембраны толщиной порядка 10–12 мкм с цилиндрическими сквозными порами диаметром около 100 нм и поверхностной плотностью пор $1,2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ [7]. Формирование пор в таких мембранах осуществляется методом облучения полимерной плёнки тяжёлыми ионами с последующим химическим травлением латентных треков, что приводит к образованию каналов, близких к цилиндрическим по форме (производства ОИЯИ, г.Дубна) [6, 24, 25].

В рассматриваемых образцах направления пор характеризовались статистическим распределением относительно нормали к поверхности мембраны (отклонения до 20°), что обусловлено особенностями технологии трекового травления и приводит к разбросу ориентаций осей нанопроволок, который необходимо учитывать при интерпретации магнитных измерений [6, 15, 25]. Высокая плотность пор ($\sim 10^9 \text{ см}^{-2}$) обеспечивает формирование плотного массива нанопроволок, в котором межпроволочные расстояния сравнимы с их диаметром, что предопределяет существенный вклад дипольных взаимодействий в результирующую магнитную анизотропию [1, 8, 15].

2.1.2. Формирование медного токопроводящего подслоя

Поскольку исходная полимерная мембрана является диэлектриком, ключевым предварительным этапом было формирование токопроводящего катодного слоя на одной из её поверхностей. Слой создавался путем двухступенчатой металлизации: термическим распылением меди в вакууме с последующим гальваническим “доращиванием” (также медью) до требуемой толщины.

С помощью вакуумного универсального поста (ВУП–4) на выбранную сторону мембраны методом термического вакуумного напыления осаждался тонкий слой меди.

Вакуумный универсальный пост (ВУП–4) представляет собой лабораторную установку для получения тонких металлических пленок (в данном случае

медных) на различных подложках в условиях высокого вакуума методом термического испарения. ВУП-4 применяется для формирования металлических покрытий с контролируемой толщиной и однородностью, что важно при изготовлении наноструктур и функциональных поверхностей в физическом эксперименте. Установка включает вакуумную камеру с откидным колпаком, систему двухступенчатой откачки (форвакуумный и диффузионный насосы с азотной ловушкой), блоки питания испарителей и блок управления режимами работы. Образцы закрепляются внутри камеры на держателе, расположенном напротив источника испарения, а система насосов обеспечивает достижение высокого вакуума, необходимого для формирования чистой и равномерной пленки.

В рамках данной работы установка используется в режиме термического испарения меди на вольфрамовой нити. Металлическая медь размещается на вольфрамовом испарителе, через который пропускается электрический ток, приводящий к разогреву нити до высоких температур. При достижении температуры испарения (2567°C) медь переходит в паровую фазу, атомы меди распространяются в объеме камеры и конденсируются на поверхности подложек, формируя тонкую медную пленку.

Создание высокого вакуума существенно снижает вероятность столкновений атомов меди с молекулами остаточного газа, благодаря чему траектории атомов близки к прямолинейным, а загрязнение пленки примесями минимально. Это обеспечивает хорошую равномерность осаждаемого слоя, воспроизводимость толщины и высокое качество металлического покрытия, что критично для последующих исследований структурных, электрических и магнитных свойств полученных образцов.

Толщина напылённого слоя составляла десятки–сотни нанометров, что достаточно для обеспечения непрерывности покрытия и низкого омического сопротивления.

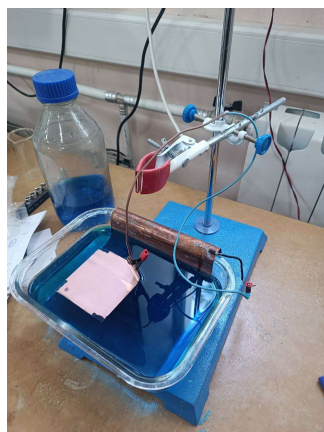
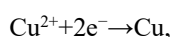


Рис.1. Электрохимическое доразщивание токопроводящего слоя меди

Для повышения механической прочности и снижения сопротивления токопроводящего слоя проводилось его электрохимическое доразщивание (рис.1.) в водном растворе сульфата меди CuSO_4 по реакции



в результате чего формировался плотный поликристаллический медный подслой толщиной в несколько микрон, полностью перекрывающий торцы пор [4]. Такая двухступенчатая металлизация (вакуумное напыление с последующим гальваническим усилением) улучшает адгезию медного слоя к полимерной подложке, снижает вероятность отслаивания покрытия и обеспечивает высокую воспроизводимость процесса заполнения пор при последующем электроосаждении кобальта [4, 6].

2.1.3. Электрохимическое осаждение кобальтовых нанопроволок

Электроосаждение Co и Ni проводилось в герметичной гальванической ячейке по двухэлектродной схеме с использованием одноканального потенциостата-гальваностата Elins P-2X. Благодаря гальванической ячейке задавалась форма (круг) и площадь поверхности образцов ($\sim 2,5 \text{ см}^2$).

Следует отметить, что гальваническое осаждение в поры трековых мембран принципиально отличается от осаждения на плоскую поверхность вследствие пространственного ограничения роста в цилиндрических каналах. В этих условиях существенную роль играют диффузионные ограничения, распределение потенциала вдоль поры и изменение локального состава электролита в приэлектродной области. По мере продвижения фронта роста в глубину поры возрастает чувствительность процесса к скорости подвода ионов металла, что может приводить к изменению скорости осаждения, дефектности и текстуры формирующихся нанопроволок.

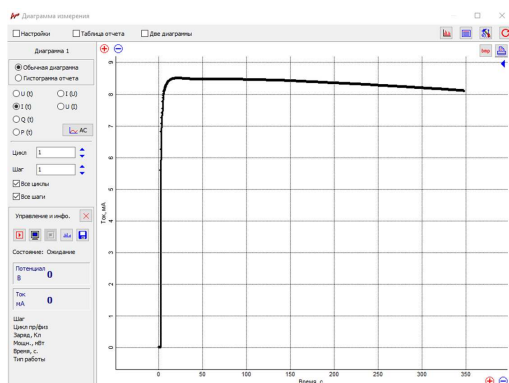
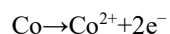


Рис.2. Пример кривой зависимости тока от времени при осаждении НП Со.

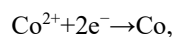
Важным признаком протекания процесса заполнения пор является характер временной зависимости тока. Электроосаждение проводилось при постоянном потенциале (потенциостатический режим). На начальной стадии осаждения ток определяется в основном зарядом двойного электрического слоя и формированием зародышей металлической фазы на токопроводящем подслое. Далее устанавливается режим направленного роста нанопроволок внутри пор, при котором величина тока связана с переносом ионов к фронту кристаллизации. Изменение формы токовой кривой во времени может служить косвенным индикатором стадии заполнения пор, приближения фронта роста к поверхности мембраны и изменения условий массопереноса в системе (рис.2).

Металлизированная мембрана с медным подслоем служила катодом, тогда как в качестве растворимого анода использовалась пластина из металлического кобальта, анодное растворение которой



компенсировало катодное восстановление ионов и позволяло поддерживать квазистационарную концентрацию Co^{2+} в объёме электролита [4, 14].

В качестве электролита использовался водный раствор состава 320 г/л $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 40 г/л H_3BO_3 , где сульфат кобальта являлся источником редуцируемых ионов Co^{2+} , а борная кислота выполняла буферную функцию, стабилизируя локальный уровень кислотности в приэлектродной области и способствуя формированию однородной структуры осадка [2, 4]. Катодный процесс описывается реакцией

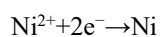


протекающей на поверхности медного подслоя во входных сечениях поровых каналов.

Осаждение кобальта осуществлялось в потенциостатическом режиме при постоянном напряжении 0,9 В и комнатной температуре, что было выбрано как компромисс между достаточной плотностью тока для устойчивого роста металлической фазы и ограничением интенсивности побочной реакции выделения водорода [4]. В условиях узких цилиндрических каналов транспорт Co^{2+} к фронту роста носит диффузионно-ограниченный характер, рост нанопроволок инициируется на границе медного подслоя и поры и далее распространяется вдоль её оси по мере подводки ионов из объёма электролита [6, 14]. Длина нанопроволок определялась временем осаждения и толщиной мембраны и для использованных условий составляла порядка 4–5 мкм при диаметре ~100 нм.

Электрохимическое осаждение никеля в поры трековых мембран проводилось из водного электролита типа Уоттса (рис.3), содержащего сульфат никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, хлорид никеля NiCl_2 и борную кислоту H_3BO_3 . В типичных условиях концентрации компонентов составляли порядка 200 г/л для $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30 г/л для NiCl_2 и 25–30 г/л для H_3BO_3 , причём борная кислота выполняла буферную функцию, стабилизируя pH в приэлектродном слое и уменьшая склонность к образованию дефектных осадков [2, 4].

Катодная реакция восстановления никеля описывается уравнением



Повышенная температура электролита $T \approx 40^\circ\text{C}$ увеличивает подвижность ионов и снижает перенапряжение, способствуя более однородному заполнению пор и формированию протяжённых нанопроволок в узких каналах трековой мембраны [4, 7].

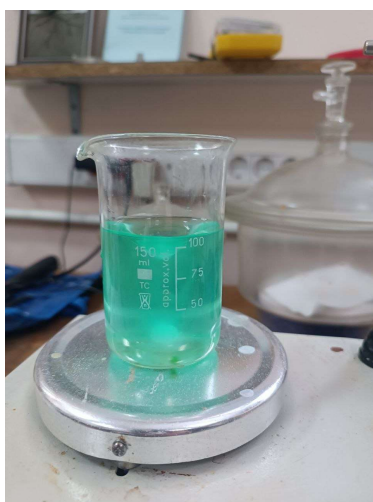
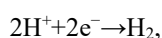


Рис.3. Получение электролита Уоттса

2.1.4. Влияние кислотности электролита на процесс роста

Для исследования влияния условий электролиза на морфологию и кристаллическую структуру НП Со были реализованы 2 серии образцов,

отличающихся кислотностью электролита и временем роста. Кислотность электролита контролировалась с помощью рН-метра HANNA HI 98127 рНер 4. В первой серии осаждение проводилось в сильно кислой среде при рН≈1,9, достигаемом добавлением серной кислоты H₂SO₄, при времени осаждения 300 с. В этих условиях высокая концентрация протонов усиливает конкурирующую реакцию выделения водорода



что приводит к увеличению плотности кристаллизационных центров, формированию более мелкозернистой и дефектной структуры, а также к возможному возникновению пористости в объёме нанопроволок [2, 4, 7].

С электрохимической точки зрения изменение рН влияет не только на скорость основной катодной реакции, но и на соотношение между восстановлением ионов металла и побочным выделением водорода, а также на условия зародышеобразования в ограниченном объёме пор. Поэтому кислотность электролита выступает одним из ключевых параметров, определяющих плотность дефектов, средний размер кристаллитов и структурное состояние осаждённых нанопроволок.

Во второй серии электролит подщелачивался раствором аммиака NH₄OH до рН≈5,2, при этом время осаждения увеличивалось до 350 с для получения сопоставимой длины нанопроволок. Снижение кислотности уменьшает долю побочных реакций водородного выделения, изменяет механизм адсорбции кобальтовых комплексов на катодной поверхности и способствует формированию более упорядоченной кристаллической текстуры [7, 14]. Известно, что кобальт может кристаллизоваться в виде модификаций ГЦК и ГПУ, причём увеличение рН и «смягчение» условий осаждения, как правило, способствует стабилизации ГПУ-фазы, обладающей выраженной магнитокристаллической анизотропией [2, 7].

Осаждение никеля осуществлялось таким же способом, как и осаждение кобальта – использовалась гальваническая ячейка и источник Elins P-2X. Использовался никелевый анод. Процесс проводился при температуре $T \approx 40^\circ\text{C}$ и постоянной кислотности электролита в потенциостатическом режиме при постоянном напряжении 1,5 В, при этом напряжение подбиралось на основе предварительных вольтамперных характеристик электролита Уоттса [4]. Время осаждения составляло порядка 180 с и определялось исходя из желаемой длины никелевых нанопроволок, сопоставимой с кобальтовыми нанопроволоками. Значение pH поддерживалось в заданном диапазоне за счёт регулирования соотношения компонентов электролита и, при необходимости, введения кислот или щёлочей, что обеспечивало устойчивое протекание реакции восстановления Ni^{2+} при умеренном вкладе реакции выделения водорода [2, 4].

2.1.5. Растворение ростовой полимерной матрицы



Рис.4. Растворение ростовой полимерной матрицы

После завершения роста нанопроволок ростовая полимерная матрица удалялась для последующих исследований (рис.4). Удаление производилось растворением мембраны в концентрированном растворе NaOH (6 N раствор в дистиллированной воде) при температуре 50–60 °С, которая поддерживалась с помощью водяной бани. Длительность процесса составляла обычно 3–6 часов. В

результате получался массив нанопроволок, закреплённых на общем ростовом основании из меди.

2.1.6. Полученные серии образцов

Всего было получено 3 серии образцов: НП Co при $pH \approx 1,9$, НП Co при $pH \approx 5,2$ и НП Ni. В каждой серии было получено по 9–15 одинаковых образцов НП.

Сформированные серии образцов служили исходным материалом для последующего ионного облучения при различных энергиях и дозах, а также для комплексных структурных и магнитных измерений.

Серии образцов изготавливались совместно с Д.Л. Загорским (НИЦ КИ).

2.2. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ

2.2.1. Основы метода рентгеновской дифракции

Рентгеноструктурный анализ массивов кобальтовых и никелевых нанопроволок проводился методом порошковой дифракции, основанным на дифракции рентгеновских лучей на периодической кристаллической решётке [21]. Положение дифракционных максимумов определяется законом Брэгга

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda,$$

что позволяет по измеренным углам 2θ и известной длине волны λ определить межплоскостные расстояния d_{hkl} и параметры элементарной ячейки.

Для массивов кобальтовых и никелевых нанопроволок, полученных в порах трековой мембраны, рентгеновская дифракция даёт усреднённую информацию о фазовом составе (тип кристаллической решётки), параметрах решётки и текстуре, то есть предпочтительной ориентации кристаллографических осей относительно осей нанопроволок [2, 6, 7]. Эти параметры важны для интерпретации магнитных свойств, поскольку M_s , H_c и характер перемагничивания существенно зависят от типа решётки, размера кристаллитов и внутренних напряжений [2, 12].

2.2.2. Определение фазового состава

Исследование фазового состава образцов проводилось на станции Рентгеноструктурного анализа (Белок/РСА) Курчатовского источника синхротронного излучения [33], оборудованной двумерным CCD-детектором (рис.5) Rayonix SX165 ($\lambda=0.79 \text{ \AA}$, Si монохроматор). Измерения проводились при комнатной температуре в геометрии пропускания, детектор располагался на расстоянии 150 мм от образца при угле отклонения $29,5^\circ$ от оси прямого пучка для максимизации угловой шкалы. Время съемки одного образца составляло 2 минуты.

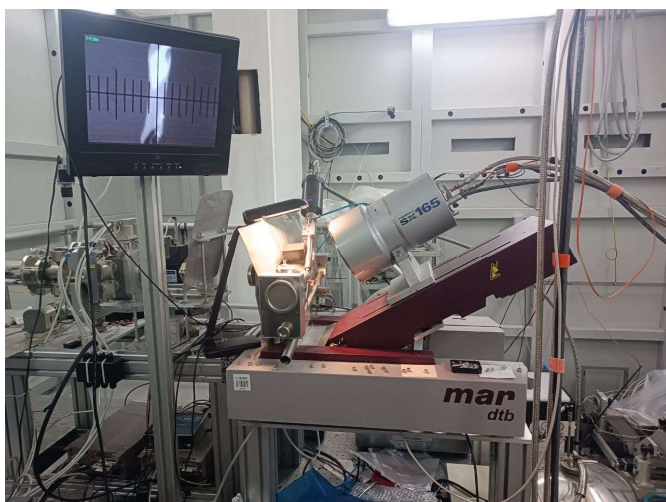


Рис.5. Двумерный CCD-детектор Rayonix SX165

Дифрактограммы переведены к одномерному виду $I(2\theta)$ с использованием азимутального интегрирования в программе Dionis [34], аппаратное уширение дифракционных линий учтено за счет измерения сертифицированного стандарта LaB6 (NIST SRM 660a).

По полученным дифрактограммам выполнялось индексирование дифракционных максимумов образцов до и после облучения ионами Ag^+ и

сравнение с эталонными картами для Ni (ГЦК), Co (ГЦК) и Co (ГПУ), что позволило установить фазовый состав нанопроволок в каждой серии образцов.

2.2.3. Определение параметров кристаллической решётки

Определение параметров решётки НП Co и Ni осуществлялось по положению дифракционных максимумов с последующей обработкой дифрактограмм в программе Jana2020 по методике, аналогичной изложенной в учебных материалах по порошковой дифракции [35, 36]. Для каждой серии измерений предварительно выполнялась калибровка геометрии эксперимента по стандартному образцу, что позволяло уточнить расстояние образец–детектор, длину волны и возможное смещение нуля шкалы углов [37, 38].

После интегрирования двумерных дифракционных карт в зависимости интенсивность–угол $I(2\theta)$ были проведены уточнения параметров элементарной ячейки и линейного сдвига нуля методом Ритвельда, при этом фиксировалась модель кристаллической структуры (ГЦК для Ni, ГЦК или ГПУ для Co) [35, 36, 39]. По уточнённым значениям параметров ячейки a (для ГЦК) и a , c (для ГПУ) оценивались изменения, связанные с условиями синтеза (pH, температура осаждения) и ионным облучением массивов нанопроволок. Дополнительно анализ уширения линий позволял оценить вклад размера кристаллитов и микродеформаций, но детальный качественный и количественный анализ микронапряжений выходил за рамки данной работы.

2.2.4. Особенности анализа наноструктурированных образцов

При интерпретации дифрактограмм массивов НП необходимо учитывать несколько особенностей, связанных с их наноструктурированной природой. Во-первых, вклад в дифракционный сигнал вносит не только металл нанопроволок, но и медный подслоя и возможные оксидные фазы на поверхности нанопроволок, влияние последних особенно важно после ионного облучения, которое может ускорять окисление или приводить к частичной аморфизации поверхностного слоя [2, 12, 40]. Во-вторых, наличие текстуры, связанной с

ростом нанопроволок вдоль определённых кристаллографических направлений, приводит к анизотропному распределению интенсивностей рефлексов, что требует осторожности при количественном фазовом анализе [6, 15].

Исследования PCA проводились совместно с Е.С. Куликовой (НИЦ КИ).

2.3. Сканирующая электронная микроскопия

2.3.1. Принцип работы сканирующего электронного микроскопа

Морфологические исследования массивов нанопроволок проводились методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), основанным на регистрации вторичных и отражённых электронов, генерируемых при облучении поверхности образца сфокусированным электронным пучком [31]. При сканировании пучка по поверхности и одновременной регистрации сигнала формируется изображение с разрешением до единиц нанометров, позволяющее анализировать форму, размеры и взаимное расположение нанопроволок [4, 31].

Для массивов кобальтовых и никелевых нанопроволок СЭМ является основным методом контроля геометрии и морфологии, а также анализа радиационно-индуцированных изменений поверхности и концов нанопроволок после ионного облучения [6, 12, 41].

2.3.2. Подготовка образцов к исследованию

СЭМ-исследования проводились на образцах площадью порядка 5–10 мм² после полного удаления полимерной матрицы для наблюдения массивов нанопроволок и их концов до и после облучения. Для определения длины НП некоторая область образцов подвергалась отделению от массива.

В данной работе СЭМ-изображения получались на микроскопах JSM-7401F (JEOL) (рис.6) с режимом вторичных электронов и ускоряющим напряжением 15 кВ (обзорные изображения) и FEI SCIOS с режимом вторичных электронов, ускоряющим напряжением 2 кВ и током зонда порядка 50 пА (высокое

разрешение), в том числе в режиме высоковакуумного детектора SED PC-std/PC-low для различного увеличения.



Рис.6. Растровый электронный микроскоп JSM–7401F (JEOL)

2.3.3. Определение морфологии и размерных параметров нанопроволок

По СЭМ–изображениям массивов нанопроволок оценивались диаметр и длина отдельных нанопроволок, порядок их плотности, а также характер агломерации при удалении матрицы.

Особое внимание уделялось форме и состоянию концов нанопроволок: в исходных образцах концы НП Co и Ni имеют близкую к цилиндрической или слегка заострённой форму, обусловленную условиями роста и поверхностным натяжением при отделении от матрицы, после ионного облучения возможны деформация или утолщение на верхних частях нанопроволок [12, 41, 42].

Количественные оценки геометрических параметров проводились по сериям СЭМ–изображений при различных увеличениях с последующей статистической обработкой [6, 31]. Диаметр нанопроволок d измерялся по план–видам и поперечным сечениям, длина L – по изображениям свободных проволок, частично отделённых от массива, а порядок плотности

нанопроволок N оценивалась по числу видимых проволок на единице площади поверхности матрицы.

Далее полученные значения согласуются с другими значениями в своей серии, а также с паспортными характеристиками трековых мембран и ожидаемой длиной нанопроволок при выбранных режимах осаждения.

СЭМ-исследования проводились совместно с В.В. Артемовым (НИЦ КИ).

2.4. Методика ионного облучения образцов

2.4.1. Параметры ионного пучка (энергия, доза, тип ионов)

Ионно-лучевое воздействие на массивы нанопроволок проводилось пучками ионов аргона Ar^+ на установке ИЛМ-1, оснащённой технологическим ионным источником «ПУЛЬСАР-1М» на основе тлеющего разряда низкого давления с холодным полым катодом [7, 41]. В качестве ионов выбраны Ar^+ , поскольку для тяжёлых инертных газов в диапазоне энергий порядка десятков кэВ хорошо реализуется механизм формирования плотных каскадов смещений и так называемых тепловых всплесков в приповерхностной области нанопроволок [40, 43, 44].

В данной работе использовались ионы Ar^+ в диапазоне энергий 15–40 кэВ, плотностью тока пучка $j \approx 100$ мкА/см² и дозами в диапазоне $6,25 \cdot 10^{11}$ – $3,5 \cdot 10^{17}$ см⁻².

Для экспериментов с массивами кобальтовых нанопроволок реализована расширенная матрица режимов облучения с энергиями 15, 25 и 40 кэВ и дозами от $6,25 \cdot 10^{11}$ до $6,25 \cdot 10^{15}$ см⁻² при фиксированной плотности тока $j = 100$ мкА/см².

Никелевые нанопроволоки были исследованы при фиксированной энергии $E = 40$ кэВ и плотности тока $j = 100$ мкА/см² с дозой от $8,13 \cdot 10^{12}$ см⁻² до $3,5 \cdot 10^{17}$ см⁻².

Этого диапазона параметров достаточно для формирования существенного числа каскадов смещений в приповерхностном объёме нанопроволок (при дозе более 10^{13} см⁻²), вплоть до многократного перекрытия тепловых всплесков при

максимальных дозах, что, как показано в ряде работ, может приводить к плавлению и деформации металлических нанопроволок даже при относительно невысоком среднем нагреве образца [41, 42, 45].

2.4.2. Режимы облучения и подготовка образцов

Ионное облучение проводилось по схеме, максимально близкой к использованной в работе [7]. Массивы НП из Co и Ni, закреплённые в трековой мембране и электрически соединённые с медной подложкой, фиксировались на вращающемся держателе таким образом, что оси НП образовывали угол порядка 45° к направлению пучка, а сама мишень перемещалась относительно пучка для обеспечения однородности облучения по площади [7, 41] (рис.7).

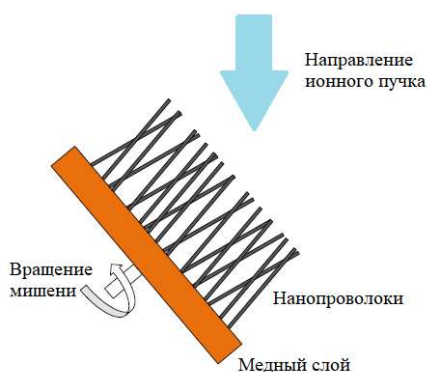


Рис. 7. Схема ионного облучения массивов нанопроволок

Для набора низких доз порядка $\sim 10^{11} - 10^{14} \text{ см}^{-2}$ использовался шаговый двигатель с затвором (экспозиционная диафрагма), который помещается над образцом. Двигатель вращается с постоянной частотой 3600 об/мин, который приводит в движение диск с двумя диаметрально противоположными секторальными вырезами по 18° каждое. Таким образом за каждую 1 с использования данного затвора, образцы облучаются в течение 0,1 с, что позволяет уменьшать нагрев мишени. Более высокие дозы (до $6,3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) реализовывались путём использования шагового двигателя, который позволял

№ п/п	E, кэВ	j, мкА/см ⁻²	t, с	F, см ⁻²	F _o
1	0	0	0	0	0
2	15	100	0,013	$8,13 \cdot 10^{12}$	10^{12}
3			0,02	$1,25 \cdot 10^{13}$	$10^{12,5}$
4			0,1	$6,25 \cdot 10^{13}$	10^{13}
5			0,2	$1,25 \cdot 10^{14}$	$10^{13,5}$
6			1	$6,25 \cdot 10^{14}$	10^{14}
7			10	$6,25 \cdot 10^{15}$	10^{15}
8			25	0,001	$6,25 \cdot 10^{11}$
9	0,013			$8,13 \cdot 10^{12}$	10^{12}
10	0,1			$6,25 \cdot 10^{13}$	10^{13}
11	1			$6,25 \cdot 10^{14}$	10^{14}
12	40		0,001	$6,25 \cdot 10^{11}$	10^{11}
13			0,013	$8,13 \cdot 10^{12}$	10^{12}
14			0,1	$6,25 \cdot 10^{13}$	10^{13}
15			1	$6,25 \cdot 10^{14}$	10^{14}

Таблица 1. Режимы облучения ионами Ag⁺ НП из кобальта с гексагональной решёткой: энергия ионов E, плотность тока пучка j, время облучения t, доза ионов F, условное обозначение доз ионов F_o в дальнейшем описании работы.

фиксировать значение угла, на который поворачивается диск. Что также позволяет ограничить нагрев образца и избежать перехода к

высокотемпературным режимам, но требует более длительного времени облучения.

№ п/п	E, кэВ	j, мкА/см ⁻²	t, с	F, см ⁻²	F ₀
1	0	0	0	0	0
2	15	100	0,013	$8,13 \cdot 10^{12}$	10^{12}
3			0,1	$6,25 \cdot 10^{13}$	10^{13}
4			1	$6,25 \cdot 10^{14}$	10^{14}
5			10	$6,25 \cdot 10^{15}$	10^{15}
6			25	0,013	$8,13 \cdot 10^{12}$
7	1			$6,25 \cdot 10^{14}$	10^{14}
8	40		0,013	$8,13 \cdot 10^{12}$	10^{12}
9			1	$6,25 \cdot 10^{14}$	10^{14}

Таблица 2. Режимы облучения ионами Ag⁺ НП из кобальта с кубической решёткой: энергия ионов E, плотность тока пучка j, время облучения t, доза ионов F, условное обозначение доз ионов F₀ в дальнейшем описании работы.

Режимы облучения, которые были использованы при облучении ионами Ag⁺, приведены в таблицах (табл. 1–3). Для образцов кобальтовых нанопроволок с гексагональной решёткой (pH≈5,2) реализованы облучения при энергиях 15, 25 и 40 кэВ и дозах $8,13 \cdot 10^{12}$ – $6,25 \cdot 10^{15}$ см⁻² при фиксированной плотности тока j=100 мкА/см² и временах облучения 0,001–10 с. Аналогичный набор режимов применён для образцов с кубической структурой (pH≈1,9). Для никелевых НП реализованы облучения при энергии 40 кэВ и дозах $6,25 \cdot 10^{11}$ –

$6,25 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при тех же значениях плотности тока и времени облучения 0,013–2800 с.

Перед облучением поверхность образцов очищалась от адсорбированных загрязнений путём выдержки в вакууме рабочего объёма установки ИЛМ–1 до рабочего давления и, при необходимости, мягкого прогрева до температур не

№ п/п	E, кэВ	j, мкА/см ²	t, с	F, см ⁻²	F ₀
1	0	0	0	0	0
2	40	100	0,013	$8,13 \cdot 10^{12}$	10^{12}
3			0,1	$6,25 \cdot 10^{13}$	10^{13}
4			1	$6,25 \cdot 10^{14}$	10^{14}
5			10	$6,25 \cdot 10^{15}$	10^{15}
6			504	$6,3 \cdot 10^{16}$	10^{16}
7			2800	$3,5 \cdot 10^{17}$	10^{17}

Таблица 3. Режимы облучения ионами Ag⁺ НП из никеля с кубической решёткой: энергия ионов E, плотность тока пучка j, время облучения t, доза ионов F, условное обозначение доз ионов F₀ в дальнейшем описании работы.

выше 100–150 °С, что исключало возможное дегазирование и изменение состояния поверхности в ходе облучения [41, 43]. В ходе эксперимента контролировались стабильность тока пучка и геометрия облучаемой области, доза рассчитывалась по времени облучения, плотности тока и площади облучения с учётом калибровки пучка по фарадеевскому стакану [41].

Ионное облучение образцов проводилось Н.В. Гущиной в институте электрофизики УрО РАН.

2.5. Магнитные измерения методом вибрационной магнитометрии

2.5.1. Принцип работы вибрационного магнитометра

Магнитные измерения массивов нанопроволок до и после ионного облучения проводились методом вибрационной магнитометрии (VSM), который основан на регистрации ЭДС, индуцируемой в измерительных катушках при гармоническом перемещении намагниченного образца в статическом магнитном поле [2]. При заданном постоянном поле H образец с магнитным моментом $m(H)$ возбуждается механическими колебаниями с фиксированной частотой 80 Гц и амплитудой, что приводит к появлению переменного магнитного потока в катушках и, соответственно, переменного сигнала, пропорционального $m(H)$ [21], который преобразовывается в цифровой сигнал с помощью аналого–цифрового преобразователя (АЦП) и записывается в память ЭВМ. Магнитное поле, создаваемое электромагнитом, измеряется при помощи датчика Холла, расположенного в непосредственной близости от образца между полюсами электромагнита. Напряжение на датчике считывается с помощью АЦП и также передаётся в ЭВМ.

Такой метод обеспечивает высокую чувствительность (до 10^{-6} – 10^{-7} Эрг/Гс) и позволяет получать зависимости $m(H)$ в широком диапазоне полей, что делает его удобным инструментом для исследования петель гистерезиса, анизотропии и магнитной насыщаемости массивов нанопроволок [1, 2]. В отличие от стационарных методов взвешивания в поле, вибрационная магнитометрия допускает относительно малые времена измерения и комфортно применяется для серийных образцов.

2.5.2. Геометрия измерений для массивов нанопроволок

Магнитные измерения проводились на магнитометре с вибрирующим образцом LakeShore 7407 (рис.8) в магнитных полях до 16 кЭ при комнатной температуре. Исследуемые образцы представляли собой прямоугольные фрагменты массивов нанопроволок площадью около 5–10 мм² вместе с трековой мембраной и медным

подслоем, закреплённые на измерительном штоке таким образом, чтобы можно было реализовать две взаимно перпендикулярные ориентации поля относительно осей нанопроволок.

В первой геометрии («поле в плоскости подложки» или плоскости «in-plane») направление магнитного поля было ориентировано в плоскости медной подложки, то есть в среднем перпендикулярно осям нанопроволок. Во второй геометрии («поле перпендикулярно плоскости подложки» или плоскости «out-of-plane») поле прикладывалось вдоль нормали к плоскости подложки, то есть в

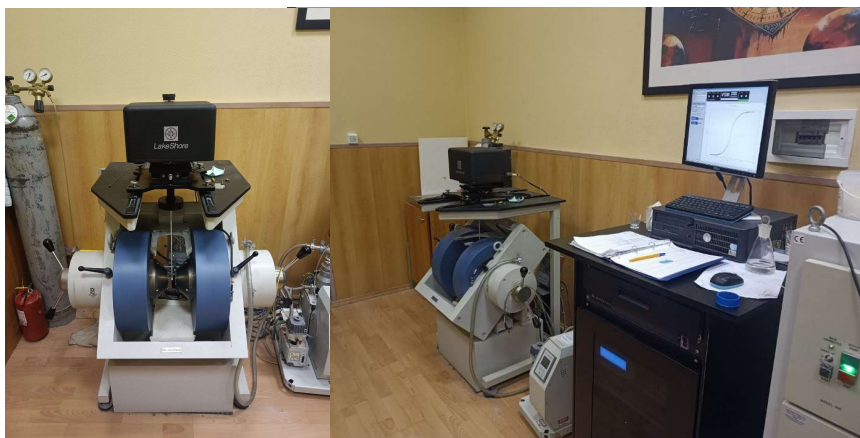


Рис.8. Вибрационный магнитометр LakeShore 7407

среднем вдоль осей нанопроволок. Такое построение позволяет выделить вклад формы и магнитокристаллической анизотропии в эффективную магнитную анизотропию массивов, а также проследить изменения ориентации лёгкой оси намагничивания под действием ионного облучения [1, 2, 12].

2.5.3. Получение петель гистерезиса

Петли гистерезиса $m(H)$ для массивов нанопроволок регистрировались при последовательном циклическом изменении магнитного поля между положительным и отрицательным максимальными значениями $\pm H_{max} \leq 16$ кЭ с заданной скоростью изменения поля. При этом для каждого образца измерения

выполнялись в обеих геометриях – в плоскости и перпендикулярно плоскости подложки, что позволяло получить полный набор петель гистерезиса для дальнейшего анализа (рис.9).

Для обеспечения корректного сравнения образцов до и после облучения использовались идентичные диапазоны полей и шаги изменения поля, особое внимание уделялось насыщению образца в максимальном поле, достаточном для достижения намагниченности насыщения M_s с учётом сильной анизотропии формы в массиве нанопроволок [1, 2].

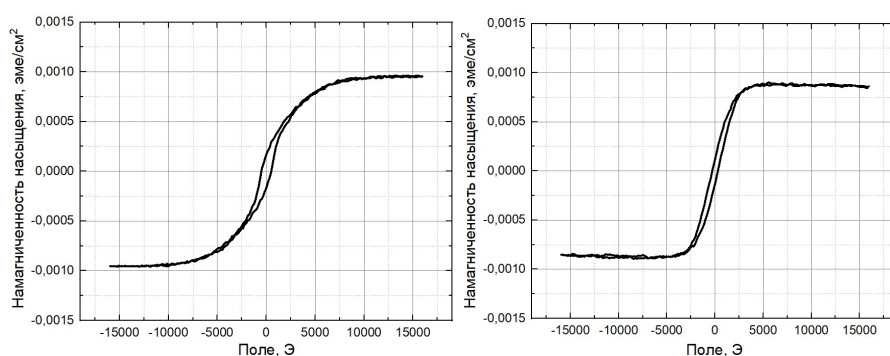


Рис.9. Примеры петель гистерезиса в плоскости «in plane» (слева) и «out of plane» (справа).

2.5.4. Определение магнитных параметров

Из экспериментальных петель $m(H)$ определялись основные магнитные параметры массивов нанопроволок: намагниченность насыщения M_s и коэрцитивная сила H_c . Намагниченность насыщения M_s находилась по значению магнитного момента в области насыщения, при полях, существенно превышающих поле анизотропии массива, с последующей нормировкой на площадь магнитного образца. Коэрцитивная сила H_c определялась как среднее значение модуля поля, при котором $m(H)$ обращается в ноль.

Таким образом, в ходе выполнения работы были освоены и использованы взаимодополняющие методы получения, модификации и комплексной аттестации массивов кобальтовых и никелевых нанопроволок. Применение темплатного электроосаждения, ионного облучения, сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и вибрационной магнитометрии позволило сформировать экспериментальную основу для последующего сопоставления морфологических, структурных и магнитных свойств исследуемых образцов.

Глава 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Морфология массивов нанопроволок

Массивы НП Co и Ni формировались в порах трековых мембран с диаметром пор порядка 100 нм и поверхностной плотностью $\sim 10^9$ см⁻², что соответствует типичным параметрам полимерных трековых мембран, использующихся для синтеза упорядоченных массивов нанопроволок [6, 15, 25]. По данным СЭМ, нанопроволоки полностью заполняют значительную часть порового объёма мембран, образуя плотные высокоаспектные цилиндрические структуры длиной около 5 мкм при диаметре около 100 нм. Такая геометрия обеспечивает выраженную анизотропию формы и создает предпосылки для реализации оси лёгкого намагничивания вдоль оси НП, что согласуется с литературными данными для массивов НП Co и Ni в трековых и анодных мембранах [1, 7, 8].

Сканирующая электронная микроскопия показывает, что в исходном состоянии НП имеют близкий к цилиндрическому профиль, а распределение их диаметров узкое, что обусловлено относительно малым разбросом геометрии пор трековых мембран. Для массивов Co и Ni характерно высокое заполнение по площади, при котором межпроводочное расстояние меньше длины НП, что приводит к заметным магнитоэлектронным взаимодействиям между соседними проводниками [1, 15].

После ионного облучения ионами Ag⁺ существенных изменений геометрических размеров нанопроволок в пределах разрешения СЭМ не наблюдается: диаметр остаётся порядка 100 нм, а длина – около 5 мкм. Однако наблюдаются изменения морфологии концов НП, проявляющиеся в их локальном утолщении, сглаживании исходной формы либо, напротив, в частичной деформации верхних участков. Одновременно с этим на поверхности НП возрастает шероховатость, что может быть связано с формированием в приповерхностной области локальных тепловых всплесков, возникающих при торможении ионов Ag⁺. Такие кратковременные локальные области повышенной температуры способны

вызывать перераспределение вещества, радиационно–стимулированную релаксацию поверхности и образование неоднородного рельефа.

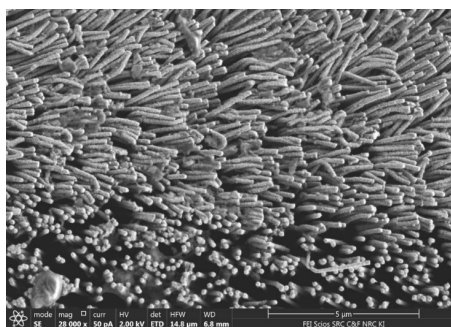


Рис.10. СЭМ–изображение необлучённого образца НП из Со (ГПУ).

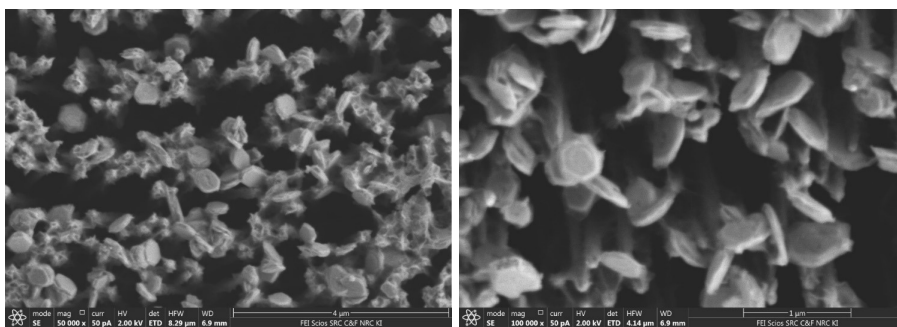


Рис.11. СЭМ–изображение: НП из Со (ГПУ) при энергии 40 кэВ и дозе 10^{14} см⁻² (слева), НП из Со (ГЦК) при энергии 40 кэВ и дозе 10^{14} см⁻² (справа).

При этом характер указанных изменений для НП Со и Ni выражен неодинаково. В случае с НП из Со (ГПУ) и Со (ГЦК) при увеличении дозы вершины НП деформируются и формируются шестигранные кристаллы (рис.10–11). При этом в НП из Ni наблюдается конусовидное заострение на вершинах при переходе к дозам от 10^{15} см⁻² (рис.12). Это может быть связано не только с различием их исходного структурного состояния, но и с разной эффективностью отвода энергии из области ионного воздействия. Более высокая или более низкая теплопроводность материала может определять степень локального перегрева

при формировании тепловых всплесков и, следовательно, влиять на масштаб деформации концов нанопроволок и развитие поверхностной шероховатости.

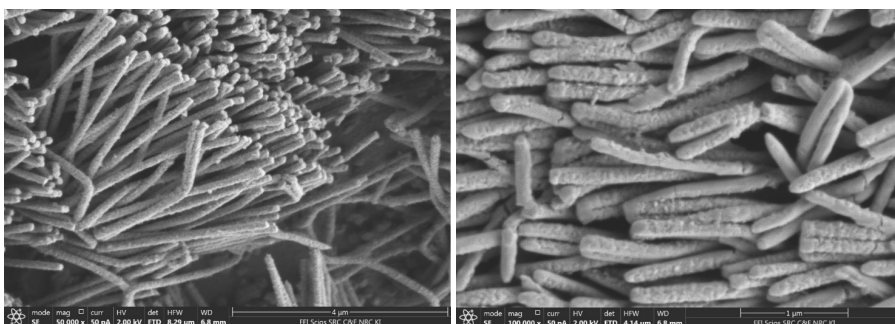


Рис.12. СЭМ–изображение НП из Ni: необлучённого образца (слева), облучённого образца при дозе 10^{15} см^{-2} (справа).

3.2. Кристаллическая структура НП Co и Ni

3.2.1. Фазовый состав НП Co при различных значениях pH

Рентгеноструктурный анализ показал, что НП Co, синтезированные при $\text{pH} \approx 1,9$, кристаллизуются преимущественно в гранцентрированной кубической структуре Co (ГЦК), тогда как при $\text{pH} \approx 5,2$ реализуется гексагонально–плотноупакованная структура Co (ГПУ) (рис.13).

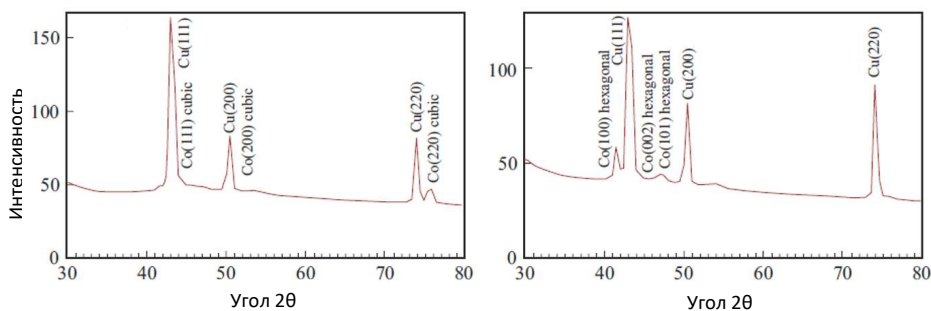


Рис.13. Дифрактограмма Co (ГЦК) (слева) и Co (ГПУ) (справа).

Такое изменение фазового состава при вариации pH электролита согласуется с данными о влиянии условий осаждения на термодинамически и кинетически предпочтительные фазы кобальта в наноструктурах [2, 4, 7]. В образцах Co

(ГЦК), полученных при $pH \approx 1,9$, дифракционные пики хорошо описываются кубической ячейкой с параметром решётки $a \approx 3,53 \text{ \AA}$ и объёмом элементарной ячейки $V \approx 44,1-44,3 \text{ \AA}^3$ для разных образцов, что близко к табличным значениям для Co (ГЦК). Для Co (ГПУ), сформированного при $pH \approx 5,2$, параметры решётки составляют $a \approx 2,51-2,52 \text{ \AA}$ и $c \approx 4,02-4,07 \text{ \AA}$, а объём элементарной ячейки – $V \approx 21,9-22,3 \text{ \AA}^3$, что соответствует известным диапазонам для гексагональной фазы кобальта [2, 46].

Более выраженные отклонения от табличных значений объёма ячейки, как правило, связаны с микродеформациями и ограниченными размерами кристаллитов в поперечном сечении нанопроволок, что соответствует общим представлениям о структуре электроосаждённых НП Co [2, 6, 14]. Переход от Co (ГЦК) к Co (ГПУ) при увеличении pH является важным фактором, определяющим магнитокристаллическую анизотропию и, как следствие, магнитные параметры массивов нанопроволок, что будет подробно рассмотрено при обсуждении магнитных измерений.

3.2.2. Кристаллическая структура НП Ni

НП Ni во всех исследованных образцах кристаллизуются в гранецентрированной кубической структуре (ГЦК). Параметр решётки для Ni составляет $a \approx 3,522-3,525 \text{ \AA}$, а объём элементарной ячейки находится в диапазоне $V \approx 43,7-43,8 \text{ \AA}^3$, что согласуется с табличными значениями и данными по электроосаждённым НП Ni [2, 12, 19]. Небольшие вариации параметров решётки между отдельными образцами могут быть связаны с различиями в концентрации дефектов и внутренними напряжениями, возникающими при заполнении пор мембраны и последующем удалении полимерной матрицы.

3.2.3. Параметры кристаллической решётки и влияние ионного облучения

Сравнение параметров решётки и объёмов элементарных ячеек для серий Co (ГЦК), Co (ГПУ) и Ni показывает, что ионное облучение Ag^+ в исследованном диапазоне энергий и доз приводит лишь к небольшим изменениям этих величин,

остающимся в пределах экспериментальной погрешности определения параметров по данным РСА. Отсутствие значительных сдвигов параметров решётки при облучении согласуется с тем, что облучена не вся длина НП, а лишь её меньшая часть.

Анализ дифрактограмм показывает, что в исследованном диапазоне параметров ионного облучения существенных структурных изменений, связанных с радикальной перестройкой фазового состава или заметным изменением типа кристаллической решётки, не наблюдается. Для НП из Co и Ni сохраняются исходные основные рефлексы соответствующих фаз, что указывает на отсутствие глубокой радиационно-индуцированной трансформации кристаллической структуры в объёме образцов.

Вместе с тем при увеличении дозы облучения прослеживается зависимость дифракционного уширения пиков, что свидетельствует об изменении дефектного состояния нанопроволок. Такое уширение может быть связано с ростом микродеформаций в кристаллической решётке. Следовательно, воздействие ионов Ag^+ в рассматриваемых режимах проявляется прежде всего не в сильной перестройке фазового состава, а в более тонкой модификации дефектной структуры и локального искажений решётки.

3.3. Магнитные свойства исходных массивов нанопроволок

3.3.1. Петли гистерезиса и магнитная анизотропия массивов НП Co и Ni

Петли гистерезиса, измеренные для исходных образцов в геометриях «in-plane» и «out-of-plane», показывают, что магнитный отклик массивов НП зависит от ориентации внешнего магнитного поля относительно оси НП. Для массивов Co (ГЦК), Co (ГПУ) и Ni наблюдается различие как по величине намагниченности насыщения, так и по коэрцитивной силе в двух геометриях измерения, что указывает на наличие магнитной анизотропии, обусловленной сочетанием анизотропии формы, магнитокристаллической анизотропии и магнитостатического взаимодействия между соседними НП [1, 2, 7, 8].

Для исследованных массивов различие между «in-plane» и «out-of-plane» позволяет определить направление оси лёгкого намагничивания. Пример полученных петель гистерезиса приведен на рис.14. Видно, что в направлении «out-of-plane» намагничивание образцов происходит быстрее (при меньших значениях полей), следовательно, для всех образцов ось лёгкого намагничивания направлена вдоль оси НП. Также различие геометрий измерений проявляется в величине коэрцитивной силы: в большинстве случаев H_c в плоскости образца выше, чем при перпендикулярной ориентации поля (табл.4–6). Для исходного образца Co (ГПУ) коэрцитивная сила составляет 406 Э в геометрии «in-plane» и 323 Э в геометрии «out-of-plane», для Co (ГЦК) – 462 и 277 Э, соответственно, для Ni – 284 и 275,5 Э. Такое соотношение свидетельствует о том, что в реальном массиве ось лёгкого намагничивания определяется не только вытянутой формой отдельных нанопроволок, но и коллективными эффектами в плотном ансамбле, где существенную роль играют диполь–дипольные взаимодействия и особенности текстуры материала [1, 12, 15].

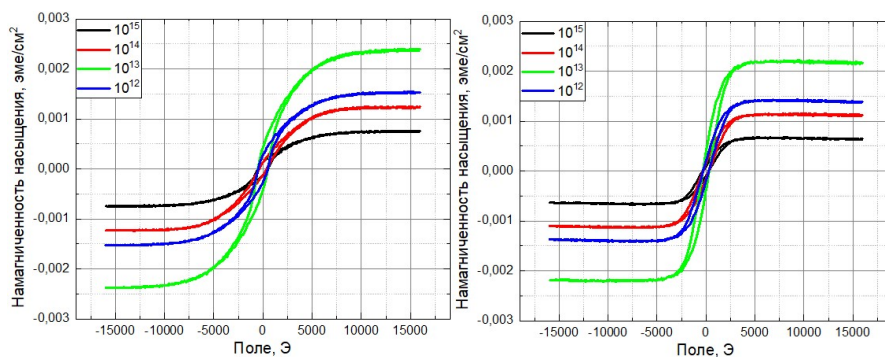


Рис.14. Петли гистерезиса для массива из НП Co (ГПУ), облученных при энергии 15 кэВ различными дозами (обозначены на рисунках). Измерения проводились в плоскости «in-plane» (слева) и «out-of-plane» (справа).

При этом значения намагниченности насыщения для исходных образцов в двух геометриях близки друг к другу, что ожидаемо, поскольку M_s в первую очередь определяется количеством ферромагнитного материала и его внутренним

состоянием, а не направлением приложенного поля. Для Co (ГПУ) M_s составляет $7,58 \cdot 10^{-4}$ эме/см² в геометрии «in-plane» и $7,12 \cdot 10^{-4}$ эме/см² в геометрии «out-of-plane», для Co (ГЦК) – $6,00 \cdot 10^{-4}$ и $5,66 \cdot 10^{-4}$ эме/см², для Ni – $1,04 \cdot 10^{-4}$ и $1,03 \cdot 10^{-4}$ эме/см². Близость значений M_s в двух ориентациях подтверждает, что основной вклад анизотропии в данном случае проявляется в характере перемагничивания, а не в предельной величине магнитного момента [2, 46].

3.3.2. Намагниченность насыщения и коэрцитивная сила исходных образцов

Сравнение исходных серий показывает, что наибольшими значениями намагниченности насыщения обладают образцы Co (ГПУ), несколько меньшими – Co (ГЦК), тогда как для Ni величина M_s заметно ниже. Такое различие соответствует общим представлениям о магнитных свойствах кобальтовых и никелевых наноструктур и связано с различием в собственных магнитных моментах и обменном взаимодействии в этих материалах [2, 7, 12]. В рассматриваемом случае M_s для Co (ГПУ) примерно в 1,3 раза выше, чем для Co (ГЦК), и примерно в 7 раз выше, чем для Ni.

По величине коэрцитивной силы исходные образцы распределяются иначе: максимальное значение H_c в геометрии «in-plane» наблюдается для Co (ГЦК) и составляет 462 Э, затем следует Co (ГПУ) с 406 Э, а минимальное значение соответствует Ni – 284 Э. В геометрии «out-of-plane» различия между сериями сохраняются, однако становятся менее выраженными: 323 Э для Co (ГПУ), 277 Э для Co (ГЦК) и 275,5 Э для Ni. Это указывает на то, что коэрцитивная сила в большей степени чувствительна к кристаллической структуре, дефектности и механизму разворота магнитных моментов, чем намагниченность насыщения [1, 7, 17].

№ п/п	E, кэВ	F, см ⁻²	F ₀	M _s , эме/см ²		H _c , Э	
				in-plane	out-of-plane	in-plane	out-of-plane
1	0	0	0	0,00076	0,00071	406	323
2	15	8,13·10 ¹²	10 ¹²	0,00149	0,00148	488,5	290,5
3		1,25·10 ¹³	10 ^{12,5}	0,00176	0,00182	390,5	336
4		6,25·10 ¹³	10 ¹³	0,00228	0,00225	510	316
5		1,25·10 ¹⁴	10 ^{13,5}	0,00219	0,0023	364	308
6		6,25·10 ¹⁴	10 ¹⁴	0,00122	0,00118	385,5	295
7		6,25·10 ¹⁵	10 ¹⁵	0,00074	0,00069	497,5	317,5
8		25	6,25·10 ¹¹	10 ¹¹	0,00076	0,00072	497,5
9	8,13·10 ¹²		10 ¹²	0,00079	0,00081	513,5	293,5
10	6,25·10 ¹³		10 ¹³	0,00109	0,00106	469,5	320
11	6,25·10 ¹⁴		10 ¹⁴	0,00098	0,00097	497,5	297
12	40	6,25·10 ¹¹	10 ¹¹	0,00087	0,00087	341	224,5
13		8,13·10 ¹²	10 ¹²	0,00136	0,00135	392,5	300
14		6,25·10 ¹³	10 ¹³	0,00139	0,00137	398,5	294
15		6,25·10 ¹⁴	10 ¹⁴	0,00133	0,00131	367,5	291,5

Добавлено примечание ([NP1]): Сколько значащих цифр???? Оставить минимум

Таблица 4. Значения намагниченности насыщения M_s и коэрцитивной силы H_c для НП Со (ГПУ) в зависимости от облучения ионами Ag⁺. Энергия ионов E, доза ионов F, условное обозначение доз ионов F₀ в описании работы.

№ п/п	E, кэВ	F, см ⁻²	F ₀	M _s , эме/см ²		H _c , Э	
				in plane	out of plane	in plane	out of plane
1	0	0	0	0,0006	0,00057	462	277
2	15	8,13·10 ¹²	10 ¹²	0,00107	0,00103	277,5	287,5
3		6,25·10 ¹³	10 ¹³	0,0012	0,00115	314,5	291,5
4		6,25·10 ¹⁴	10 ¹⁴	0,00103	0,00101	343	303,5
5		6,25·10 ¹⁵	10 ¹⁵	0,00113	0,00111	526	318,5
6	25	8,13·10 ¹²	10 ¹²	0,00081	0,00081	485	277
7		6,25·10 ¹⁴	10 ¹⁴	0,00104	0,00107	440,5	240
8	40	8,13·10 ¹²	10 ¹²	0,00081	0,00082	485,5	302
9		6,25·10 ¹⁴	10 ¹⁴	0,0008	0,0008	526	319,5

Таблица 5. Значения намагниченности насыщения M_s и коэрцитивной силы H_c для НП Со (ГЦК) в зависимости от облучения ионами Ag⁺. Энергия ионов E, доза ионов F, условное обозначение доз ионов F₀ в описании работы.

3.3.3. Влияние условий формирования на магнитные параметры НП Со

Сопоставление серий Со (ГЦК) и Со (ГПУ) показывает, что изменение рН электролита при электроосаждении приводит не только к смене кристаллической структуры, но и к заметному изменению магнитных параметров исходных образцов. Для Со (ГПУ), полученного при рН≈5,2, характерны более высокие значения M_s, а также наблюдается более высокая коэрцитивная сила в геометрии «in-plane» при 15 и 25 кэВ, чем у Со (ГЦК). Такая картина хорошо согласуется с тем, что магнитокристаллическая анизотропия Со (ГПУ) выше, чем у Со (ГЦК), поэтому переманчивание гексагональной фазы протекает при более высоких полях [2, 4, 7].

№ п/п	E, кэВ	F, см ⁻²	F ₀	M _s , эме/см ²		H _c , Э	
				in plane	out of plane	in plane	out of plane
1	0	0	0	0,000103	0,000103	284	275,5
2	40	8,13·10 ¹²	10 ¹²	0,000652	0,000654	351	309,5
3		6,25·10 ¹³	10 ¹³	0,000398	0,000395	216	321,5
4		6,25·10 ¹⁴	10 ¹⁴	0,000293	0,000289	286	290
5		6,25·10 ¹⁵	10 ¹⁵	0,000198	0,000186	193	310,5
6		6,3·10 ¹⁶	10 ¹⁶	0,000137	0,000124	321,5	229,5
7		3,5·10 ¹⁷	10 ¹⁷	0,000138	0,000138	172	194,5

Таблица 6. Значения намагнитченности насыщения M_s и коэрцитивной силы H_c для НП Со (ГЦК) в зависимости от облучения ионами Ag⁺. Энергия ионов E, доза ионов F, условное обозначение доз ионов F₀ в описании работы.

Одновременно более высокое значение M_s для Со (ГПУ) может быть связано с особенностями роста НП в менее кислой среде, степенью заполнения пор и различием в дефектной структуре осадка. Дополнительный вклад может вносить различие текстуры и распределения локальных напряжений, на что косвенно указывают данные рентгеноструктурного анализа по параметрам кристаллической решётки. Таким образом, уже на уровне исходных образцов видно, что условия электроосаждения задают различное сочетание структурных и магнитных характеристик, а значит, должны существенно влиять и на характер изменения M_s и H_c после ионного облучения.

3.4. Влияние ионного облучения Ag⁺ на магнитные свойства НП Со

3.4.1. Зависимость намагнитченности насыщения НП Со (ГПУ) от дозы и энергии ионов Ag⁺

Для НП Со (ГПУ), полученных при $rH \approx 5,2$, ионное облучение Ag^+ приводит к немонотонному изменению намагниченности насыщения M_s , причём характер зависимости отличается для энергий 15 и 40 кэВ (рис.15). При энергии 15 кэВ и увеличении дозы до $\sim 10^{12,5} - 10^{13}$ $см^{-2}$ наблюдается рост M_s в обеих геометриях измерения: в плоскости образца M_s возрастает с $7,58 \cdot 10^{-4}$ до $\sim (2,0 - 2,3) \cdot 10^{-3}$ эме/см², после чего при дальнейшем увеличении дозы до $10^{14} - 10^{15}$ $см^{-2}$ намагниченность постепенно снижается. Для энергии 40 кэВ аналогичная тенденция проявляется в сдвинутом диапазоне доз: при малых дозах порядка 10^{11} $см^{-2}$ прирост M_s менее выражен, а при более высоких дозах наблюдается заметное уменьшение намагниченности по сравнению с облучёнными образцами при энергии 15 кэВ.

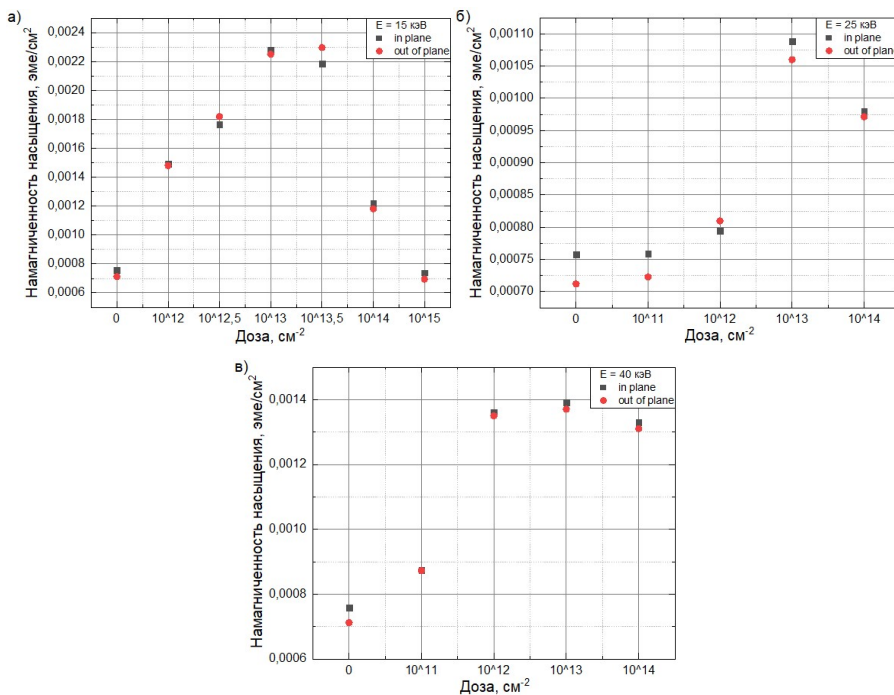


Рис. 15. Зависимость намагниченности насыщения M_s от дозы НП Со (ГПУ) в плоскости «in-plane» и «out-of-plane» для энергий 15, 25 и 40 кэВ.

Такое поведение можно интерпретировать с учётом обсуждавшихся ранее особенностей структуры и анизотропии массивов Co (ГПУ). На начальной стадии облучения накопление дефектов и перераспределение напряжений может приводить к частичному снижению эффективных полей размагничивания и упорядочению доменной структуры, что увеличивает долю объёма, вовлекаемого в однонаправленное намагничивание, и приводит к росту измеряемого M_s [7, 12, 13]. При дальнейшем увеличении дозы доминирует уже разрушающее действие ионных каскадов: возрастает плотность дефектов, возможно частичная аморфизация поверхностных слоёв и локальное нарушение целостности отдельных нанопроволок, что приводит к падению M_s . Более высокие энергии ионов усиливают этот эффект при меньших накопленных дозах за счёт большего пробега и более высоких энергий столкновений [40, 41].

Отметим, что в соответствии с результатами раздела 3.3 намагниченность насыщения Co (ГПУ) в исходном состоянии превышает M_s Co (ГЦК) и Ni. Поэтому даже при заметном снижении M_s на высоких дозах Co (ГПУ) остаётся наиболее намагничиваемой серией, что важно при обсуждении возможностей управления магнитными свойствами массива за счёт ионной модификации.

3.4.2. Зависимость коэрцитивной силы НП Co (ГПУ) от дозы и энергии ионов Ar^+

Коэрцитивная сила массивов Co (ГПУ) также демонстрирует немонотонную зависимость от дозы и энергии ионов Ar^+ (рис.16). В геометрии «in-plane» при энергии 15 кэВ H_c изменяется от 406 Э для необлучённого образца до значений порядка 360–510 Э при дозах 10^{12} – 10^{15} см⁻², причём максимальное значение коэрцитивной силы достигается в области промежуточных доз около 10^{13} см⁻². В геометрии «out-of-plane» изменения H_c менее контрастны: значения меняются в диапазоне 290–340 Э, без столь выраженного максимума, как в «in-plane».

Для энергии 25 кэВ поведение коэрцитивной силы аналогично, но максимум H_c сдвигается к меньшим дозам (около 10^{12} см⁻²). А для энергии 40 кэВ наблюдается

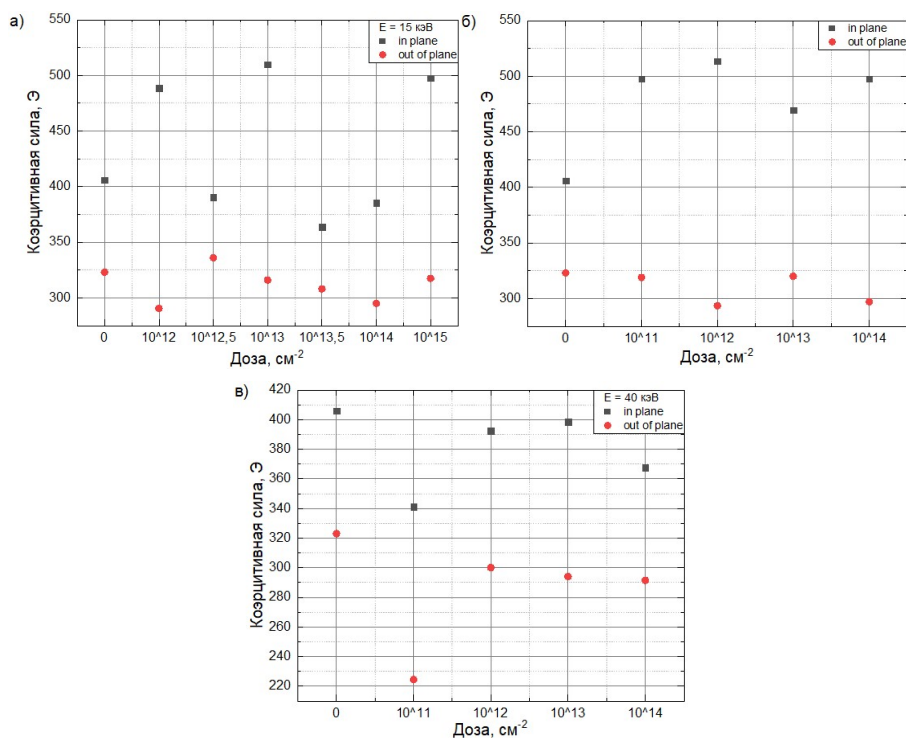


Рис. 16. Зависимость коэрцитивной силы H_c от дозы в плоскости «in-plane» и «out-of-plane» для энергий 15, 25 и 40 кэВ для Co (ГПУ).

более заметное снижение коэрцитивности при всех дозах (10^{11} – 10^{14} см²). Это согласуется с тем, что более жёсткое ионное воздействие ускоряет накопление повреждений и переход системы из состояния, где дефекты «закрепляют» доменные стенки и повышают H_c , в состояние, где разрушение и укрупнение неоднородностей облегчает процесс перемагничивания [12, 17, 40]. В терминах обсуждения раздела 3.3 это соответствует переходу от области, где коэрцитивность контролируется механизмами закрепления доменных стенок, к области, где доминируют коллективные процессы и изменение эффективной анизотропии массива.

Сравнение геометрий измерения показывает, что облучение в большей степени влияет на коэрцитивную силу в плоскости образца, чем при перпендикулярной

ориентации поля. Это может быть связано с тем, что в плоскости «in-plane» перемангничивание в плотном массиве НП сильнее зависит от межпроводочных дипольных взаимодействий и локального распределения дефектов, тогда как в плоскости «out-of-plane» коэрцитивность в большей степени определяется суммарным вкладом форменной и магнитокристаллической анизотропии [1, 2].

3.4.3. Влияние ионного облучения на магнитные свойства НП Co (ГЦК)

Для НП Co (ГЦК), сформированных при $pH \approx 1,9$, ионное облучение Ag^+ также приводит к немонотонным изменениям M_s и H_c , однако характер этих изменений отличается от поведения Co (ГПУ) (рис.17). В исходном состоянии Co (ГЦК) характеризуется несколько меньшей намагниченностью насыщения и коэрцитивной силой в геометрии «in-plane» по сравнению с Co (ГПУ), что связано с более сильной магнитокристаллической анизотропией гексагональной фазы. При облучении энергией 15 кэВ M_s Co (ГЦК) возрастает при переходе от необлучённого состояния к дозам порядка $10^{12} - 10^{13} \text{ см}^{-2}$ до $\sim 1,1 - 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ эме/см}^2$, а затем стабилизируется или слегка снижается при дальнейшем увеличении дозы. Для энергии 40 кэВ прирост M_s менее выражен, и уже при умеренных дозах заметно, что намагниченность начинает снижаться по сравнению с более низкими энергиями.

Коэрцитивная сила Co (ГЦК) в геометрии «in-plane» при облучении 15 кэВ демонстрирует тенденцию к росту от 277,5 Э при малой дозе 10^{12} до 526 Э при максимальной дозе 10^{15} (рис.18). В геометрии «out-of-plane» H_c изменяется менее резко и остаётся в диапазоне 270–320 Э, аналогично поведению Co (ГПУ) при облучении. Таким образом, для Co (ГЦК) ионное облучение усиливает существующую коэрцитивность в плоскости образца, в то время как для Co (ГПУ) оно прежде всего формирует максимум H_c на промежуточных дозах.

Учитывая результаты раздела 3.2, такое различие можно связать с большей исходной магнитокристаллической анизотропией Co (ГПУ) и более выраженной чувствительностью механизмов перемангничивания к дополнительным дефектам

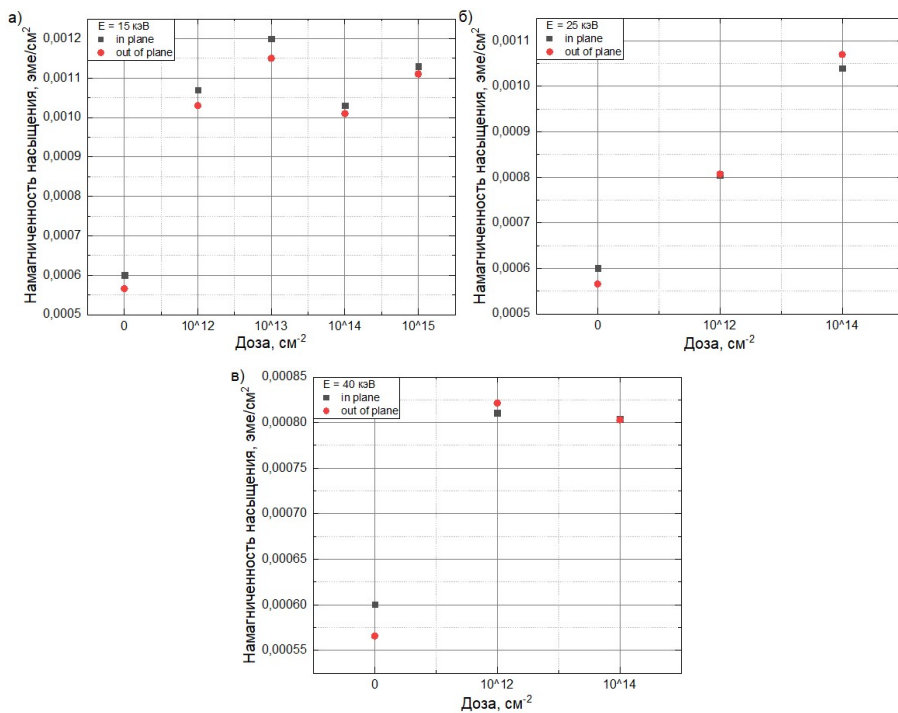


Рис. 17. Зависимость намагниченности насыщения M_s от дозы в плоскости «in-plane» и «out-of-plane» для энергий 15, 25 и 40 кэВ для Co (ГЦК).

и микродеформациям. В работах по НП Co отмечается, что наличие гексагональной фазы приводит к более сложной доменной структуре и повышает роль закрепления доменных стенок, что приводит к более сильному росту H_c при умеренном дефектообразовании [2, 4, 7].

3.4.4. Обсуждение влияния ионного облучения Ag^+ на массивы НП Co

Сопоставление серий Co (ГЦК) и Co (ГПУ) показывает, что ионное облучение Ag^+ позволяет целенаправленно изменять как намагниченность насыщения, так и коэрцитивную силу массивов НП Co, причём характер этих изменений определяется исходной кристаллической структурой. В обоих случаях при низких и промежуточных дозах наблюдается увеличение M_s и H_c , что можно связать с дефектами, усиливающими закрепление доменных стенок и

уменьшающими влияние локальных разупорядочений структуры без существенного разрушения нанопроволок. При дальнейшем увеличении дозы и при более высоких энергиях ионов преобладает разрушение и разупорядочение, приводящее к снижению намагниченности и, в ряде случаев, к уменьшению коэрцитивной силы.

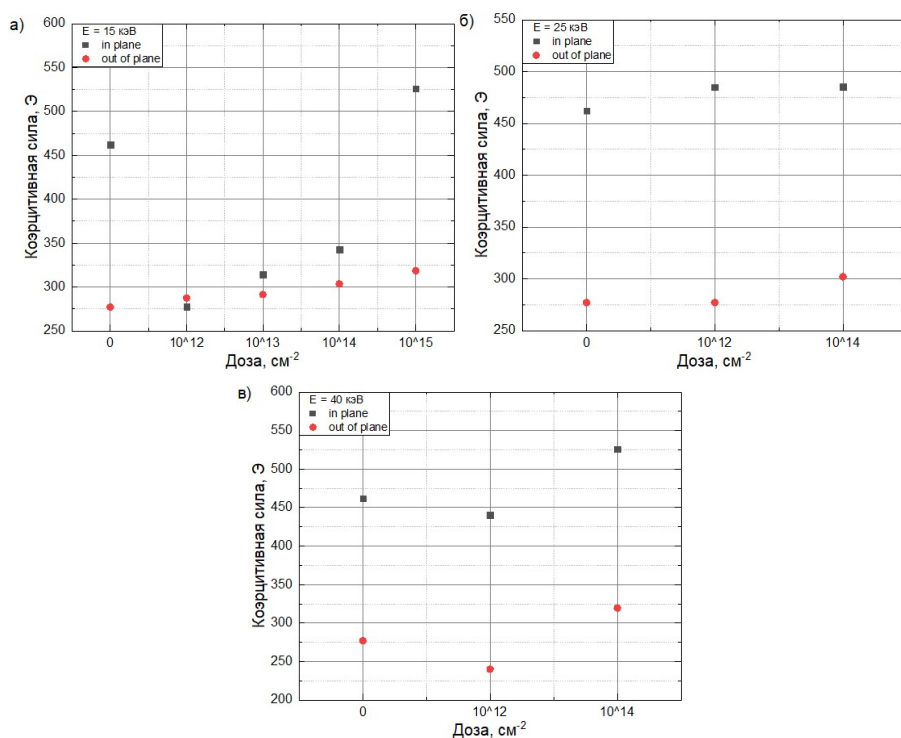


Рис. 18. Зависимость коэрцитивной силы H_c от дозы в плоскости «in-plane» и «out-of-plane» для энергий 15, 25 и 40 кэВ для Co (ГЦК).

При этом Co (ГПУ) демонстрирует более выраженный максимум M_s и заметную перестройку H_c в более широком диапазоне доз, тогда как Co (ГЦК) отличается более постоянной коэрцитивностью и менее сильным относительным изменением M_s . Такое различие согласуется с выводами раздела 3.3 и отражает разный баланс между анизотропией формы и магнитокристаллической анизотропией для двух фаз Co, а также различную роль дефектов в механизмах

перемагничивания [2, 7, 12]. С практической точки зрения это означает, что, выбирая сочетание условий синтеза (рН, структура Co (ГЦК)/Co (ГПУ)) и параметров облучения (энергия, доза), можно в определённых пределах управлять как величиной M_s , так и коэрцитивностью массивов НП Co, адаптируя их под конкретные задачи магнитных сенсоров или элементов спинтроники.

3.5. Влияние ионного облучения Ag^+ на магнитные свойства НП Ni

3.5.1. Зависимость намагниченности насыщения НП Ni от дозы и энергии ионов Ag^+

Как было показано в разделе 3.3, исходные образцы Ni характеризуются существенно меньшей намагниченностью насыщения по сравнению с Co (ГЦК) и Co (ГПУ), что связано как с природой материала, так и с более слабой магнитокристаллической анизотропией никеля [2, 7, 19]. На этом фоне воздействие ионов Ag^+ приводит к особенно заметному относительному изменению M_s , поскольку даже небольшая перестройка дефектной структуры и локальных условий перемагничивания существенно отражается на величине измеряемого магнитного отклика (рис.19).

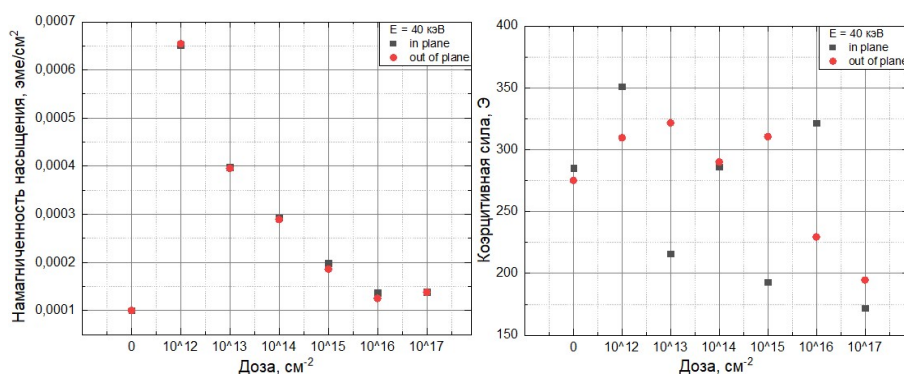


Рис. 19. Зависимость намагниченности насыщения M_s и коэрцитивной силы H_c от дозы в плоскости «in-plane» и «out-of-plane» для энергии 40 кэВ для Ni.

Для серии Ni в исследованном наборе режимов основная зависимость получена при энергии 40 кэВ в широком диапазоне доз от 10^{12} до 10^{17} см⁻². При переходе от исходного образца к дозе порядка 10^{12} см⁻² намагниченность насыщения резко возрастает: в геометрии «in-plane» M_s увеличивается с $1,04 \cdot 10^{-4}$ до $6,52 \cdot 10^{-4}$ эме/см², а в геометрии «out-of-plane» – с $1,03 \cdot 10^{-4}$ до $6,54 \cdot 10^{-4}$ эме/см². Таким образом, уже при сравнительно небольшой дозе наблюдается увеличение M_s более чем в 6 раз, что является наиболее резким относительным изменением среди всех исследованных серий.

При дальнейшем увеличении дозы до 10^{13} см⁻² намагниченность уменьшается до $3,98 \cdot 10^{-4}$ эме/см² в геометрии «in-plane» и $3,95 \cdot 10^{-4}$ эме/см² в геометрии «out-of-plane». При дозе 10^{14} см⁻² M_s продолжает снижаться и составляет $2,93 \cdot 10^{-4}$ и $2,89 \cdot 10^{-4}$ эме/см², соответственно, а при 10^{15} см⁻² достигает $1,98 \cdot 10^{-4}$ и $1,86 \cdot 10^{-4}$ эме/см². При ещё более высоких дозах 10^{16} – 10^{17} см⁻² значения M_s выходят на уровень, близкий к исходному: при 10^{16} см⁻² они составляют $1,37 \cdot 10^{-4}$ и $1,25 \cdot 10^{-4}$ эме/см², а при 10^{17} см⁻² – $1,38 \cdot 10^{-4}$ и $1,38 \cdot 10^{-4}$ эме/см².

Полученная зависимость имеет ярко выраженный максимум в области малых доз далее сменяется устойчивым спадом M_s с ростом дозы облучения. Подобное поведение можно объяснить тем, что на начальной стадии облучения происходит дефектно-стимулированная перестройка поверхности и экспонированных частей НП, которая может приводить к уменьшению локальной неоднородности и более полному вовлечению ферромагнитного объёма в процесс намагничивания. По мере роста дозы накапливаются радиационные дефекты, усиливается структурное разупорядочение, вследствие чего M_s последовательно уменьшается [13, 40, 41].

Важно отметить, что для Ni значения M_s в геометриях «in-plane» и «out-of-plane» практически совпадают во всём исследованном диапазоне доз. Это согласуется с выводами раздела 3.3 о том, что анизотропия массивов Ni выражена слабее, чем у образцов НП Co, а различие между ориентациями поля менее существенно сказывается на предельной величине магнитного момента.

3.5.2. Зависимость коэрцитивной силы НП Ni от дозы и энергии ионов Ar⁺

Изменение коэрцитивной силы Ni под действием ионного облучения носит немонотонный характер (рис.8), однако в отличие от M_s максимум и минимум H_c проявляются не в тех же диапазонах доз. В исходном состоянии коэрцитивная сила НП Ni составляет 284 Э в геометрии «in-plane» и 275,5 Э в геометрии «out-of-plane», то есть различие между двумя ориентациями поля минимально. После облучения дозой 10¹² см⁻² при энергии 40 кэВ коэрцитивная сила возрастает до 351 Э в геометрии «in-plane» и 309,5 Э в геометрии «out-of-plane».

При дозе 10¹³ см⁻² поведение двух геометрий начинает заметно различаться: в геометрии «in-plane» H_c резко снижается до 216 Э, тогда как в геометрии «out-of-plane», наоборот, возрастает до 321,5 Э. При дальнейшем увеличении дозы до 10¹⁴ см⁻² коэрцитивная сила вновь выравнивается и составляет 286 Э в геометрии «in-plane» и 290 Э в геометрии «out-of-plane». При 10¹⁵ см⁻² снижение H_c в плоскости образца продолжается до 193 Э, в то время как в перпендикулярной геометрии сохраняется повышенный уровень коэрцитивности – 310,5 Э.

В области высоких доз поведение Ni остаётся нестабильным. При 10¹⁶ см⁻² коэрцитивная сила в геометрии «in-plane» вновь возрастает до 321,5 Э, а в геометрии «out-of-plane», напротив, снижается до 229,5 Э. При максимальной исследованной дозе 10¹⁷ см⁻² оба значения уменьшаются: до 172 Э в геометрии «in-plane» и до 194,5 Э в геометрии «out-of-plane». Таким образом, для Ni ионное облучение не приводит к простому сдвигу H_c в одну сторону, а вызывает перераспределение эффективной анизотропии и смену доминирующего механизма перемагничивания в зависимости от накопленной дозы.

Если сопоставить эти результаты с разделом 3.3, можно отметить, что для исходного Ni различие между «in-plane» и «out-of-plane» было минимальным, тогда как после облучения оно становится более выраженным. Это означает, что ионное воздействие само по себе индуцирует дополнительную анизотропию массива или, по крайней мере, усиливает чувствительность системы к

ориентации внешнего магнитного поля. Вероятно, это связано с образованием неравновесной дефектной структуры, локальным перераспределением напряжений и изменением характера магнитостатического взаимодействия между соседними нанопроволоками [1, 12, 13].

3.5.3. Сравнение поведения НП Co и Ni при ионном облучении

Сравнение результатов для Ni с данными раздела 3.4 по Co показывает, что НП Ni существенно сильнее реагируют на облучение в относительных единицах по величине M_s , но менее предсказуемо – по коэрцитивной силе. Для Co (ГПУ) и Co (ГЦК) изменения M_s и H_c в целом укладываются в схему «рост при умеренных дозах – снижение при высоких дозах», тогда как для Ni рост M_s выражен особенно сильно лишь в области малых доз, а поведение H_c сопровождается чередованием максимумов и минимумов в двух геометриях измерения. Это различие, по-видимому, связано с меньшей магнитокристаллической анизотропией Ni и большей ролью радиационно-индуцированных дефектов в формировании его эффективных магнитных характеристик [1, 2, 19].

Для кобальтосодержащих образцов, как было показано выше, исходная кристаллическая структура – Co (ГЦК) или Co (ГПУ) – уже задаёт определённый уровень магнитной анизотропии и коэрцитивности, поэтому ионное облучение действует в значительной степени как инструмент модификации существующего магнитного состояния. В случае Ni исходная анизотропия слабее, а потому радиационные дефекты и локальные структурные искажения оказывают более сильное влияние на соотношение между геометриями «in-plane» и «out-of-plane». Именно этим можно объяснить то, что у Ni после облучения различие между двумя ориентациями поля становится заметнее, чем в исходном состоянии.

С практической точки зрения это означает, что НП Ni могут быть особенно чувствительны к малым дозам ионного воздействия, если требуется существенно изменить величину магнитного отклика без сильного изменения геометрии

массива. В то же время для стабильно высокой коэрцитивности и более предсказуемого поведения параметров при изменении дозы более предпочтительными оказываются кобальтосодержащие массивы. Таким образом, НП Co и Ni демонстрируют два различных сценария радиационной модификации магнитных свойств: для Co характерна более структурно обусловленная эволюция параметров, а для Ni – более сильная зависимость от дефектной подсистемы, формируемой ионным облучением.

3.6. Обзорные зависимости и обобщение полученных закономерностей

3.6.1. Сводные зависимости намагниченности насыщения от дозы и энергии ионов Ag^+

Сопоставление результатов для Co (ГПУ), Co (ГЦК) и Ni показывает, что во всех исследованных сериях ионное облучение Ag^+ вызывает немонотонное изменение намагниченности насыщения M_s , однако характер этой зависимости определяется как материалом НП, так и их исходной кристаллической структурой. Для кобальтосодержащих массивов при умеренных дозах в большинстве случаев наблюдается рост M_s , тогда как при дальнейшем увеличении дозы облучения намагниченность уменьшается. Для Ni эта тенденция выражена ещё сильнее: уже при малой дозе порядка 10^{12} см⁻² наблюдается резкий максимум M_s , после которого следует последовательный спад вплоть до значений, близких к исходным, при 10^{16} – 10^{17} см⁻².

Наиболее высокие абсолютные значения M_s во всём наборе экспериментов характерны для Co (ГПУ). Именно для этой серии при энергии 15 кэВ реализуется наиболее выраженный рост намагниченности, достигающий максимума в области промежуточных доз порядка 10^{13} – $10^{13.5}$ см⁻². Для Co (ГЦК) рост M_s также наблюдается, но выражен слабее, а значения намагниченности остаются ниже, чем для Co (ГПУ), что согласуется с результатами разделов 3.2 и 3.3 о различии фазового состава и магнитных параметров этих серий. Для Ni максимальный относительный прирост M_s оказывается самым большим, однако

в абсолютных величинах его значения остаются существенно ниже, чем у обеих серий Co.

С точки зрения влияния энергии ионов можно отметить, что повышение энергии облучения в целом ускоряет переход от области роста M_s к области её снижения. Это особенно хорошо прослеживается для Co (ГПУ): при 15 кэВ максимум намагниченности реализуется в более широком диапазоне доз, тогда как при 40 кэВ снижение M_s начинается раньше и выражено сильнее. Аналогичный эффект наблюдается и для Co (ГЦК), где при 40 кэВ положительное влияние умеренных доз на M_s выражено слабее, чем при 15 кэВ. Таким образом, энергия ионов определяет глубину и интенсивность радиационной модификации, тогда как доза задаёт степень накопления дефектов в системе [13, 40, 41].

В целом анализ зависимостей $M_s(F)$ позволяет выделить две характерные стадии воздействия ионного облучения на массивы НП. На первой стадии, соответствующей малым и промежуточным дозам, дефектно–стимулированная перестройка структуры может приводить к повышению эффективной намагниченности массива. На второй стадии, реализующейся при высоких дозах, доминирует структурное разупорядочение, сопровождающееся снижением магнитного отклика. Эта схема хорошо согласуется с обсуждением в разделах 3.4 и 3.5 и отражает общий механизм радиационной модификации ферромагнитных наноструктур [7, 12].

3.6.2. Сводные зависимости коэрцитивной силы от дозы и энергии ионов Ag^+

В отличие от намагниченности насыщения, коэрцитивная сила H_c оказывается более чувствительной не только к дозе и энергии ионов, но и к направлению измерения магнитного поля относительно массива НП. Как было показано в разделе 3.3, уже в исходном состоянии для Co (ГПУ) и Co (ГЦК) коэрцитивная сила в геометрии «in-plane» выше, чем в «out-of-plane», тогда как для Ni это различие минимально. После облучения именно H_c наиболее наглядно отражает изменение эффективной анизотропии и механизма перемангничивания.

Для Co (ГПУ) и Co (ГЦК) зависимость $H_c(F)$ в целом имеет вид немонотонной кривой с максимумом в области малых или промежуточных доз. В серии Co (ГПУ) при 15 кэВ коэрцитивная сила в геометрии «in-plane» достигает максимума около 510 Э, тогда как при 40 кэВ максимум выражен слабее и реализуется при меньших дозах. Для Co (ГЦК) повышение H_c ещё более заметно: в геометрии «in-plane» коэрцитивная сила возрастает от 277,5 Э до 526 Э при увеличении дозы, причём высокий уровень коэрцитивности сохраняется в сравнительно широком диапазоне режимов. Это подтверждает вывод раздела 3.4 о том, что Co (ГЦК) обладает наиболее постоянной коэрцитивностью среди исследованных серий.

Для Ni поведение H_c оказывается более сложным и менее регулярным. При изменении дозы наблюдаются чередующиеся участки роста и снижения коэрцитивной силы, причём тенденции для геометрий «in-plane» и «out-of-plane» могут быть противоположными. Так, при дозе 10^{13} см⁻² в геометрии «in-plane» H_c снижается до 216 Э, тогда как в геометрии «out-of-plane» возрастает до 321,5 Э, при дозе 10^{16} см⁻² ситуация меняется на противоположную. Это означает, что для Ni ионное облучение не просто изменяет средний уровень H_c , а вызывает перераспределение вкладов анизотропии формы, магнитокристаллической анизотропии и от дефектов.

Если рассматривать зависимости $H_c(F)$ в целом, можно сделать вывод, что коэрцитивная сила наиболее чувствительна к состоянию дефектной подсистемы и механизму перемагничивания. При умеренном дефектообразовании облучение способствует закреплению доменных стенок и росту H_c , тогда как при сильном радиационном повреждении H_c может уменьшаться из-за облегчения разворота магнитных моментов или разрушения эффективной анизотропии [12, 13, 17]. В случае Co это проявляется в достаточно устойчивых максимумах H_c , а в случае Ni – в более хаотичном перераспределении H_c между двумя геометриями измерения.

3.6.3. Сопоставление экспериментальных результатов с литературными данными

Полученные экспериментальные зависимости в целом согласуются с литературными представлениями о магнитных свойствах массивов НП Co и Ni, сформированных в шаблонах, а также с данными о влиянии ионного облучения на ферромагнитные наноструктуры [1, 2, 7, 8]. В частности, подтверждается, что магнитные параметры таких массивов определяются не одним фактором, а совокупностью вклада анизотропии формы, кристаллической структуры, межпроволочных взаимодействий и дефектного состояния. Для НП Co важную роль играет фазовый состав: переход от Co (ГЦК) к Co (ГПУ), обусловленный изменением pH электролита, приводит к росту коэрцитивной силы и изменяет отклик на последующее ионное облучение.

Отдельно следует отметить, что результаты по Co (ГПУ) и Co (ГЦК) хорошо вписываются в тенденцию, описанную в работах по электроосаждённым НП Co: более высокая магнитокристаллическая анизотропия Co (ГПУ) обеспечивает более высокий уровень M_s , повышенную коэрцитивность и более широкий диапазон радиационно-индуцированной перестройки магнитных свойств, тогда как Co (ГЦК) демонстрирует постоянную коэрцитивность [2, 4, 7]. Для Ni, напротив, меньшая исходная анизотропия делает систему более чувствительной к радиационно-индуцированным дефектам, что проявляется в резком относительном изменении M_s и в сложном поведении H_c . Это также соответствует представлениям о том, что для материалов с менее выраженной собственной анизотропией вклад дефектов может становиться определяющим при внешней модификации структуры [1, 12, 19].

В практическом отношении полученные результаты показывают, что ионное облучение Ar^+ может рассматриваться как инструмент направленной настройки магнитных свойств массивов НП. Если требуется максимизация M_s , наиболее перспективной является серия Co (ГПУ) при умеренных дозах порядка 10^{13} см⁻². Если приоритетом является неменяющаяся коэрцитивность, наилучшие

результаты демонстрирует серия Co (ГЦК), сохраняющая небольшой разброс значений H_c в широком диапазоне режимов облучения. Для Ni наибольший интерес представляют малые дозы, при которых достигается резкий рост M_s , однако дальнейшее увеличение дозы приводит к существенному разупорядочению и ухудшению магнитных характеристик.

Таким образом, результаты разделов 3.3–3.6 показывают, что изменение условий формирования НП и параметров ионного облучения позволяет в широких пределах управлять магнитным состоянием массивов Co и Ni. Наиболее важными управляющими параметрами в данной работе являются pH электролита, определяющий структуру Co (ГПУ) или Co (ГЦК), а также энергия и доза ионов Ag^+ , задающие степень радиационной модификации материала. Совокупность полученных данных позволяет рассматривать массивы НП на трековых мембранах как перспективные модельные системы для изучения взаимосвязи между структурой, дефектным состоянием и магнитными свойствами ферромагнитных наноматериалов.

Основные результаты и выводы

1. Освоена методика электроосаждения НП из Co и Ni в порах трековых мембран и оптимизированы режимы их синтеза. Изготовлены массивы НП с диаметром 100 нм и длиной 5 мкм с поверхностной плотностью $1,2 \cdot 10^9$ на см^2 . Получены три серии образцов НП: Ni (ГЦК), Co (ГПУ) и Co (ГЦК). Проведён комплексный анализ их структуры и свойств методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеноструктурного анализа (РСА) и вибрационной магнитометрии в исходном состоянии и после облучения ионами Ag^+ .

2. Установлено, что облучение ионами Ag^+ с энергиями 15–40 кэВ в диапазоне доз до 10^{17} см^{-2} приводит к изменению магнитных свойств для всех типов образцов. Так, изменение намагниченности насыщения НП имеет немотонный характер: при малых дозах (до 10^{13} см^{-2}) наблюдается рост этого параметра, а при дальнейшем увеличении дозы – его снижение. Такая зависимость может быть связана с протеканием различных процессов: на начальном этапе превалирует релаксация внутренних напряжений и укрупнение нанокристаллитов, повышающая намагниченность насыщения, тогда как при высоких дозах доминирует процесс аморфизации материала, приводящий к уменьшению намагниченности насыщения.

3. Показано, что ионное облучение по-разному влияет на морфологию экспонированных частей НП различных типов. Для кобальтовых НП (как ГПУ, так и ГЦК) уже при малых и средних дозах наблюдается рекристаллизация со значительным изменением формы концов НП и образованием структурных элементов гексагональной огранки. НП из Ni имеют более высокую радиационную стойкость: даже при больших дозах их структура изменяется мало, лишь концы НП приобретают заострённую форму. Данные различия могут быть обусловлены разницей в коэффициентах теплопроводности Co и Ni, определяющих локальный разогрев при ионном облучении.

Заключение

Выполненная в настоящей работе экспериментальная серия была направлена на изучение особенностей магнитных свойств массивов нанопроволок Co и Ni, синтезированных методом электроосаждения в порах трековых мембран, а также на выяснение влияния ионного облучения ионами Ag⁺ на намагниченность насыщения и коэрцитивную силу этих массивов. В рамках работы были последовательно исследованы структурные характеристики, морфология и магнитные параметры нанопроволок в исходном состоянии и после облучения при различных энергиях и дозах ионов Ag⁺. Такое комплексное рассмотрение позволило установить связь между условиями формирования нанопроволок, их кристаллической структурой, дефектным состоянием и магнитными свойствами массивов.

Показано, что электроосаждение Co и Ni в порах трековых мембран с диаметром порядка 100 нм и толщиной единицы десятков микрометров позволяет формировать плотные массивы нанопроволок длиной около 5 мкм с поверхностной плотностью порядка 10⁹ см⁻². Сканирующая электронная микроскопия подтвердила, что нанопроволоки преимущественно ориентированы перпендикулярно плоскости подложки и практически полностью заполняют значительную часть порового объёма мембран. Измерения петель гистерезиса в геометриях «in-plane» и «out-of-plane» показали, что сформированные массивы обладают выраженной магнитной анизотропией, обусловленной сочетанием анизотропии формы, кристаллической структуры материала и магнитостатических взаимодействий между соседними НП.

Рентгеноструктурный анализ подтвердил, что условия формирования существенно влияют на фазовый состав НП Co. При электролизе при pH≈1,9 реализуется преимущественно гранецентрированная кубическая структура Co (ГЦК), тогда как при pH≈5,2 формируется гексагонально-плотноупакованная структура Co (ГПУ). НП Ni во всех исследованных образцах имеют ГЦК-структуру. Параметры кристаллических решёток и объёмы элементарных ячеек

для Co (ГЦК), Co (ГПУ) и Ni находятся вблизи табличных значений, а небольшие отклонения могут быть связаны с микродеформациями и ограниченными размерами кристаллитов. Важно, что ионное облучение Ag^+ в выбранном диапазоне энергий и доз не приводит к заметным фазовым превращениям, а изменения параметров решётки остаются в пределах экспериментальной погрешности, что указывает на сохранение исходной кристаллической структуры нанопроволок.

Магнитные измерения исходных образцов показали, что наибольшими значениями намагниченности насыщения обладают массивы Co (ГПУ), несколько меньшими – Co (ГЦК), тогда как для Ni величина M_s существенно ниже. В то же время наибольшей коэрцитивной силой в геометрии «in-plane» характеризуются НП Co (ГПУ), что согласуется с более высокой магнитокристаллической анизотропией гексагональной фазы кобальта. Для Co (ГЦК) коэрцитивность чуть ниже, но остаётся заметной, тогда как для Ni исходные значения H_c минимальны, а различие между геометриями «in-plane» и «out-of-plane» выражено слабее. Эти результаты демонстрируют, что уже на этапе выбора материала и pH электролита можно задать существенно различающиеся магнитные параметры массивов нанопроволок.

Исследование влияния ионного облучения Ag^+ показало, что во всех сериях Co и Ni зависимости намагниченности насыщения и коэрцитивной силы от дозы и энергии ионов носят немонотонный характер. Для Co (ГПУ) и Co (ГЦК) при малых и промежуточных дозах наблюдается рост M_s и H_c , что можно связать с оптимальной концентрацией дефектов, усиливающих закрепление доменных стенок и способствующих более однородному перемагничиванию. При дальнейшем увеличении дозы и особенно при повышенных энергиях ионов намагниченность и коэрцитивность начинают снижаться вследствие накопления радиационных повреждений, структурного разупорядочения и возможного разрушения отдельных нанопроволок. Наиболее высокие значения M_s после облучения получены для Co (ГПУ) при энергии 15 кэВ и промежуточных дозах

порядка 10^{13} – $10^{13.5}$ см⁻², тогда как наиболее высокая коэрцитивная сила реализуется для Со (ГПУ) в широком диапазоне режимов облучения.

Никелевые нанопроволоки демонстрируют наиболее сильное относительное изменение намагниченности насыщения под действием ионного облучения: при малых дозах порядка 10^{12} см⁻² М_s возрастает более чем в шесть раз по сравнению с исходным значением, а при дальнейшем увеличении дозы облучения постепенно снижается, возвращаясь к величинам, близким к исходным. При этом коэрцитивная сила Ni изменяется сложным образом: в разных диапазонах доз и в разных геометриях измерения наблюдаются чередующиеся участки роста и снижения H_c. Это указывает на то, что для Ni радиационно–индуцированные дефекты и изменение локальной структуры приводят к существенной перестройке эффективной магнитной анизотропии и механизма перемагничивания.

Сопоставление поведения Со (ГПУ), Со (ГЦК) и Ni позволяет выделить два принципиально различных сценария радиационной модификации магнитных свойств массивов НП. В случае Со исходная кристаллическая структура (ГЦК или ГПУ) и соответствующая магнитокристаллическая анизотропия задают «базовый» уровень магнитных параметров, а ионное облучение действует как инструмент тонкой настройки M_s и H_c в окрестности этого состояния. Для Ni исходная анизотропия слабее, поэтому вклад дефектной подсистемы и радиационно–индуцированных напряжений становится определяющим, что приводит к особенно сильному относительному изменению намагниченности и к сложной эволюции коэрцитивности при изменении дозы.

Проведённые исследования демонстрируют, что сочетание электроосаждения в порах трековых мембран и последующей ионной модификации ионами Ag⁺ позволяет в широких пределах управлять магнитными свойствами массивов НП Со и Ni. Путём выбора рН электролита, задающего структуру Со (ГПУ) или Со (ГЦК), а также подбора энергии и дозы ионов Ag⁺ можно целенаправленно изменять намагниченность насыщения и коэрцитивную силу, адаптируя массив

под различные прикладные задачи. Полученные результаты представляют интерес как с фундаментальной точки зрения – для понимания взаимосвязи структуры, дефектного состояния и магнитных свойств в высокоаспектных наноструктурах, – так и с прикладной, поскольку массивы НП Co и Ni на трековых мембранах могут рассматриваться как перспективные объекты для создания чувствительных магнитных сенсоров, элементов памяти и спинтронных устройств, свойства которых поддаются радиационной настройке.

Перспективы дальнейшего развития данной тематики связаны с расширением диапазона параметров ионного облучения, включая исследование других типов ионов, более широких интервалов энергий и доз, а также с привлечением дополнительных методов структурной диагностики для анализа радиационно-индуцированных изменений в приповерхностной области НП. Представляет интерес также исследование сплавных и многослойных НП, в которых за счёт совместного варьирования состава, условий электроосаждения и параметров облучения возможно более гибкое управление магнитной анизотропией, коэрцитивной силой и намагниченностью насыщения. Полученные результаты могут быть использованы как основа для дальнейшей оптимизации массивов магнитных НП для задач сенсорики, спинтроники и функциональных магнитных микросистем.

Список литературы

1. Vazquez M. *Magnetic Nano- and Microwires: Design, Synthesis, Properties and Applications*. Amsterdam: Elsevier-Woodhead Publ., 2015. 847 p.
2. Sellmyer D.J., Zheng M., Skomski R. Magnetism of Fe, Co and Ni nanowires // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2001. V. 13. P. R433–R460.
3. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. *Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства*. М.: Физматлит, 2006. 280 с.
4. Lupu N. *Electrodeposited Nanowires and Their Applications*. Rijeka: InTech, 2010. 236 p.
5. Martin C.R. Template synthesis of nanomaterials in porous membranes // *Chemistry of Materials*. 1994. V. 6. P. 1627–1636.
6. Toimil-Molares M.E. Characterization and properties of ion track-etched nanowires // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2012. V. 3. P. 860–883.
7. Загорский Д.Л., Долуденко И.М., Олейников В.А. и др. Нанопроволоки из кобальта и никеля: зависимость структуры и магнитных свойств от условий получения и ионного облучения // *Физика твёрдого тела*. 2025. Т. 67. № 7. С. 705–716.
8. Piraux L. Magnetic nanowire arrays: fabrication and applications // *Applied Sciences*. 2020. V. 10. P. 1832.
9. Fert A., Piraux L. Magnetic nanowires // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999. V. 200. P. 338–358.
10. Vazquez M., Pirota K.R. Magnetic properties of ordered arrays of nanowires // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2005. V. 294. P. 115–124.
11. Mansouri N., Benbrahim-Cheriet N., Chainet E. et al. CoNi nanowire arrays for magnetic sensing // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2020. V. 493. P. 165746.
12. Гущина Н.В., Курбатов А.П., Зиновьев Н.А. и др. Влияние ионного облучения на структуру и магнитные свойства наноструктурированных

- материалов // Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 112. № 4. С. 401–410. (no PDF 55653)
13. Овчинников В.В., Гущина Н.В., Курбатов А.П. и др. Модификация магнитных свойств наноструктурированных материалов ионным облучением // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2015. Т. 148. № 3. С. 555–567. (no PDF 55653)
14. Zagorskiy D.L., Doludenko I.M., Zhigalina O.M. et al. Features of the process of galvanic deposition of metals into the ion track membranes pores // Membranes. 2022. V. 12. P. 195.
15. Загорский Д.Л., Долуденко И.М., Жигалина О.М. и др. Получение нанопроволок на основе трековых мембран, их структура и свойства // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 2. С. 137–149.
16. Вакарев А.В., Петров Ю.В., Смирнов А.П. и др. Наноструктурированные магнитные материалы: структура и свойства // Успехи физических наук. 2010. Т. 180. № 12. С. 1281–1306.
17. Frolov K.V., Chuev M.A., Lyubutin I.S. et al. Mössbauer study of FeNi and FeCo nanowires // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2019. V. 489. P. 165415.
18. Cherkasov D.A., Zagorskiy D.L., Khaibullin R.I. et al. Spin-wave excitation in nanowire arrays // Physics of the Solid State. 2020. V. 62. No. 9. P. 1695–1702.
19. Загорский Д.Л., Чуев М.А., Фролов К.В. и др. Нанопроволоки из сплавов FeNi и FeCo: синтез, структура и мёссбауэровские измерения // Физика твёрдого тела. 2020. Т. 62. № 9. С. 905–914.
20. Загорский Д.Л., Долуденко И.М., Чигарёв С.Г. и др. Слоевые нанопроволоки: синтез, микроскопия и применение для генерации ТГц-излучения // Радиотехника и электроника. 2021. Т. 66. № 8. С. 1103–1108.
21. Куллити Б.Д., Грэхем Ч.Д. Введение в магнитные материалы. М.: Техносфера, 2009. 568 с.

22. Ceballos D., Cisternas E., Vogel E.E. et al. Magnetic behavior of multilayered nanowires // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018. V. 451. P. 676–683.
23. Moraes S., Navas D., Bron F. et al. Magnetic and transport properties of multilayered nanowires // *Nanomaterials*. 2018. V. 8. P. 490.
24. Chakravarti S.K., Vetter J. Fabrication of etched ion track membranes and their applications // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 1991. V. 62. P. 109–115.
25. Akapiev G.N., Dmitriev S.N., Erler B. et al. Structure and properties of ion track membranes // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2003. V. 208. P. 133–139.
26. Ripka P., Grim V., Mirzaei M. Magnetic sensors based on nanowires // *Sensors*. 2021. V. 21. No. 3. P. 1–21.
27. Alonso J.M., Khurshid H., Sankar V. et al. Magnetic nanoparticles for hyperthermia and biomedical applications // *Journal of Applied Physics*. 2015. V. 117. P. 17D113.
28. Masuda H., Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina // *Science*. 1995. V. 268. P. 1466–1468.
29. Vetter J., Spohr R. Fabrication of track-etched membranes // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 1993. V. 79. P. 691–695.
30. Давыдов А.Д., Волгин В.М. Особенности электроосаждения металлов в условиях ограничений массопереноса // *Российский журнал электрохимии*. 2016. Т. 52. № 9. С. 806–819.
31. Goldstein J.I., Newbury D.E., Michael J.R. et al. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. New York: Springer, 2017. 695 p.
32. Алёхина Ю.А. Магнитная томография аморфных магнитных проводов. Кандидатская диссертация. М.: МГУ, физический факультет, 2022.
33. R. Svetogorov, P. Dorovatovskii, V. Lazarenko., *Cryst. Res. Technol*, 2020, 55.5, 1900184, DOI: 10.1002/crat.201900184.

34. Светогоров Р.Д. “Dionis – Diffraction Open Integration Software”, свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018660965.
35. Светогоров Р.Д., Куликова Е.С. Работа №1. Рентгеноструктурный анализ функциональных материалов с использованием порошковой дифракции.
36. Светогоров Р.Д., Куликова Е.С. Работа №2. Рентгеноструктурный анализ функциональных материалов с использованием порошковой дифракции.
37. Зубавичус Я. В., Словохотов Ю. Л. Рентгеновское синхротронное излучение в физико–химических исследованиях // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – №. 5. – С. 429–463.
38. В.Н. Трушин, П.В. Андреев, М.А. Фаддеев, учебно–методическое пособие «Рентгеновский фазовый анализ поликристаллических материалов», Нижний Новгород, 2012.
39. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. Belok/XSA diffraction beamline for studying crystalline samples at Kurchatov Synchrotron Radiation Source // Crystal Research and Technology. – 2020. – Т. 55. – №. 5. – С. 1900184.
40. Андриевский Р.А. Наноматериалы и нанотехнологии: радиационные эффекты. Успехи физических наук. 2014. Т. 57. № 10. С. 945–971.
41. Bedin S.A., Rybalko O.G., Polyakov N.B. et al. Radiation stability of metal nanowires. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2017. V. 168. P. 012024.
42. Cheng Y., Yao H., Duan J. et al. Surface modification and damage of MeV–energy heavy ion irradiation on gold nanowires. Nanomaterials. 2017. V. 7. P. 108.
43. Овчинников В.В. Радиационные повреждения в металлах и сплавах: состояние вопроса. Успехи физических наук. 2008. Т. 51. № 9. С. 955–991.
44. Ovchinnikov V.V., Makhin'ko F.F., Solomonov V.I., Gushchina N.V., Kaigorodova O.A. Ion–beam induced thermal spikes in metals. Technical Physics Letters. 2012. V. 38. P. 86–90.

45. Honey S., Naseem S., Ishaq A. et al. Ion beam irradiation-induced nano-welding of Ag nanowires. *Micro & Nano Letters*. 2016. V. 11. Iss. 1. P. 34–37.
46. Cullity B.D., Graham C.D. *Introduction to Magnetic Materials*. 2nd ed. Wiley–IEEE Press, 2009.