



3-я Всероссийская конференция
«Методы исследования состава и структуры функциональных
материалов» МИССФМ-2020
Новосибирск

CD-52

КОМПОЗИЦИОННО-МОДУЛИРОВАННЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ 3-D МЕТАЛЛОВ: ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

Чеканова Л.А.¹, Шепета Наталья Александровна^{2,3}, Денисова Е.А.^{1,2},

Исхаков Р.С.¹, Немцев И.В.⁴, Кузовникова Л.А.⁵

nashka116@mail.ru



¹Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

²Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

³Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

⁴КНЦ СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, Россия

⁵Красноярский институт железнодорожного транспорта филиал ИрГУПС, Красноярск, Россия

В работе представлены результаты исследования магнитных свойств материалов на основе 3-d металлов с градиентом концентрации и различной геометрией пространственного расположения наночастиц. Основное внимание направлено на изучение параметров случайной магнитной анизотропии и параметров магнитной микроструктуры градиентных материалов, полученных в виде пленок и нитей, по кривым намагничивания. Проведен сравнительный анализ поверхностной магнитной анизотропии градиентных материалов, полученных в различной морфологической форме.

Методом химического осаждения были синтезированы:

- композиционно-модулированные материалы CoNi(P), CoFe(P), FeNi(P), в виде магнитных нитей в порах поликарбонатных трековых мембран с градиентом концентрации фосфора, никеля или железа вдоль оси нити (одномерная упаковка);**
- мультисегментные нити CoNi/FeNi; мультислойные пленки Co/CoNi; CoFe и CoNi пленки с градиентом концентрации Co по толщине (двумерное пространственное расположение зерен);**
- ультрадисперсные порошки Co/Ni с радиальным градиентом концентрации (трехмерная упаковка зерен).**

Получение образцов и структура

Все исследуемые образцы были синтезированы методом химического восстановления металлов из водных растворов соответствующих солей при 80 °С с использованием гипофосфита натрия в качестве восстановителя. В качестве зародышеобразователя использовали хлорид палладия. Значение рН регулировали добавлением раствора NaOH.

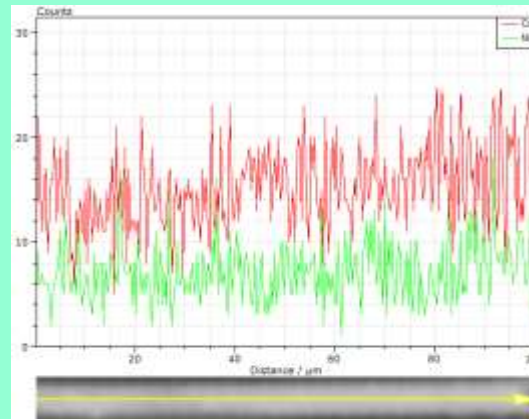
Морфология всех полученных образцов анализировалась с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM: Hitachi S-5500). Композиционные анализы были выполнены с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS), связанной с SEM. Структурный анализ исследуемых систем проводился методом рентгеновской дифракции (Cu-K α).

Установлено, что структурное состояние исследуемых образцов определяется содержанием фосфора в сплаве. Определены граничные концентрации фазовых равновесий и превращений в градиентных материалах одинакового состава с различной пространственной упаковкой нанозерен (нити, тонкие пленки, порошки). Отметим, что граничная концентрация фосфора для перехода кристалл-аморфность различна для порошков, нитей и пленок.

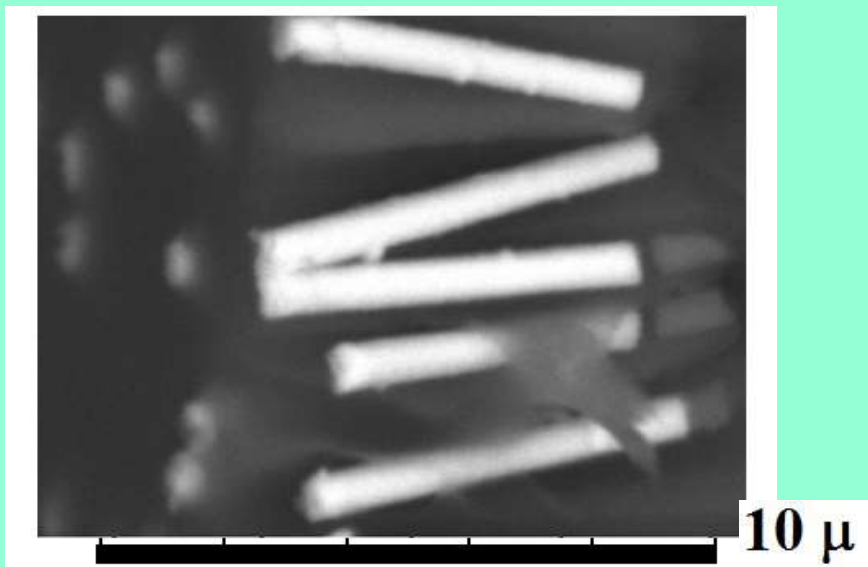
В качестве материала темплата для роста магнитных нитей CoNi(P) , CoFe(P) , FeNi(P) использовались трековые поликарбонатные (ПКТЭ) мембраны с диаметром пор от 0,1 до 0,4 мкм.



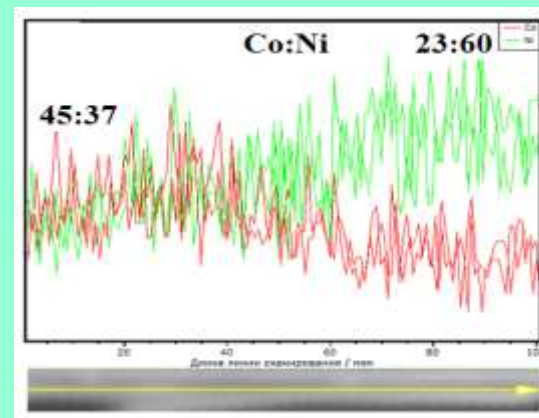
SEM изображение CoNi(P) нитей в ПКТЭ мембранах



Спектр сканирования CoNi(P) нитей в ПКТЭ мембранах

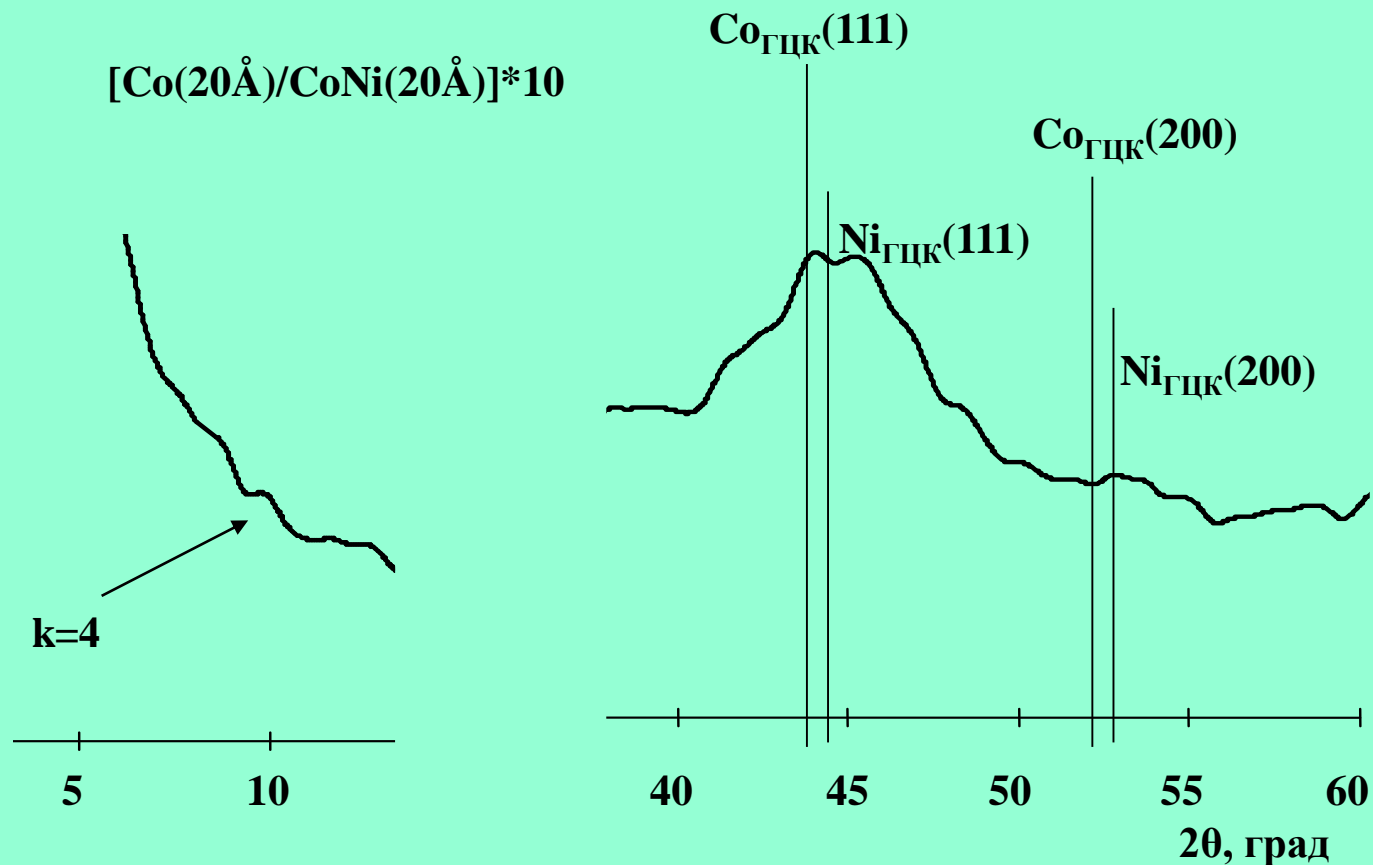


SEM изображение CoNi(P) нитей в ПКТЭ мембранах ($d \sim 0,4 \mu$) с градиентом концентрации

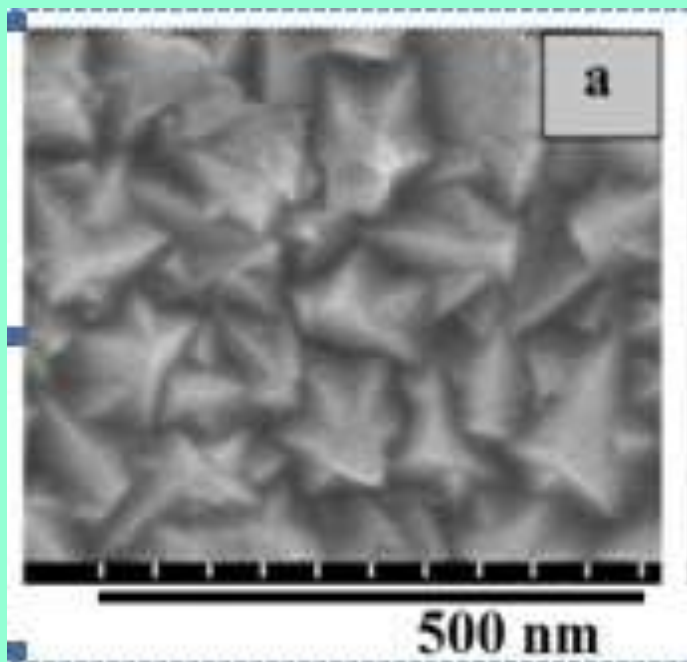


Спектр сканирования CoNi(P) нитей в ПКТЭ мембранах с градиентом концентрации

Мультислойные пленки $[\text{Co}(x)/\text{CoNi}(x)] \cdot 10$ и $[\text{Co}(x)/\text{Ni}(x)] \cdot 10$ были получены для исследований методом химического осаждения на стекло. Толщина ферромагнитных слоев варьировалась от 2 до 10 нм. Содержание фосфора Р в ферромагнитных слоях составляет 6%. Слои Co, CoNi, Ni находились в кристаллическом состоянии со структурой ГЦК. Концентрация Ni в слое CoNi составляет $\approx 35\%$. Мультислойность образцов проявлялась на рентгенограммах образцов в малоугловой области, где наблюдались рефлексы отражения третьего и четвертого порядков, появление которых обусловлено периодичностью структур.

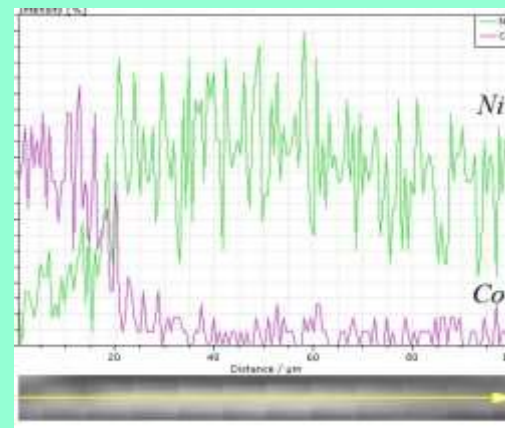


Однослойные пленки CoNi с концентрацией Ni до 35% обладали ГЦК структурой, пленки CoFe с концентрацией Fe до 80% – ОЦК структурой. Поверхности пленок состояли из крупных и граненых металлических зерен. Морфология образцов изменялась путем изменения молярного соотношения компонентов Co/Ni, Fe/Co.

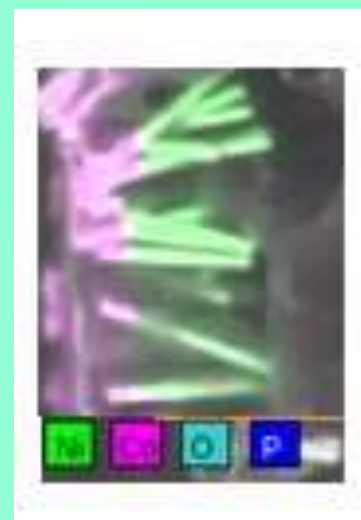


SEM изображение поверхности FeCo пленки с молярным соотношением компонентов Fe/Co = 1.22

Многосегментные нити CoNi/FeNi, CoNi/Ni были внедрены в поры поликарбонатной мембраны с протравленным ядерным треком.



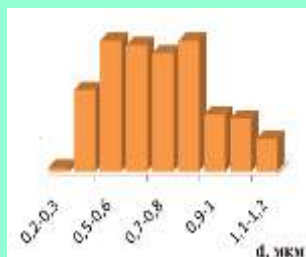
Спектр сканирования CoNi/Ni нитей в ПКТЭ мембранах



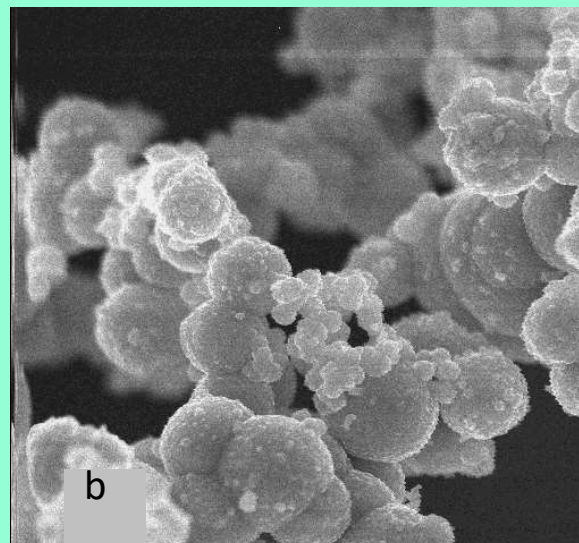
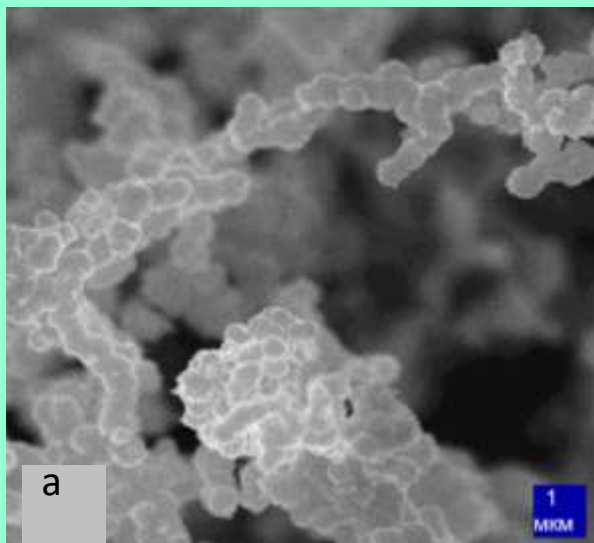
EDS изображение элементов CoNi/Ni нитей в ПКТЭ мембранах (d~0,2μ)

Композитные частицы $\text{Ni(P)/Co}_9\text{P}_7$ были получены методом химического восстановления в два этапа. На первом этапе частицы $\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x$ были синтезированы восстановлением металлов из водных растворов соответствующих солей при $80\text{ }^\circ\text{C}$ с гипофосфитом натрия в качестве восстановителя. Затем, на частицы $\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x$ наносилась оболочка из Co_9P_7 .

Ni_{93}P_7



$\text{Ni}_{93}\text{P}_7/\text{Co}_9\text{P}_7$



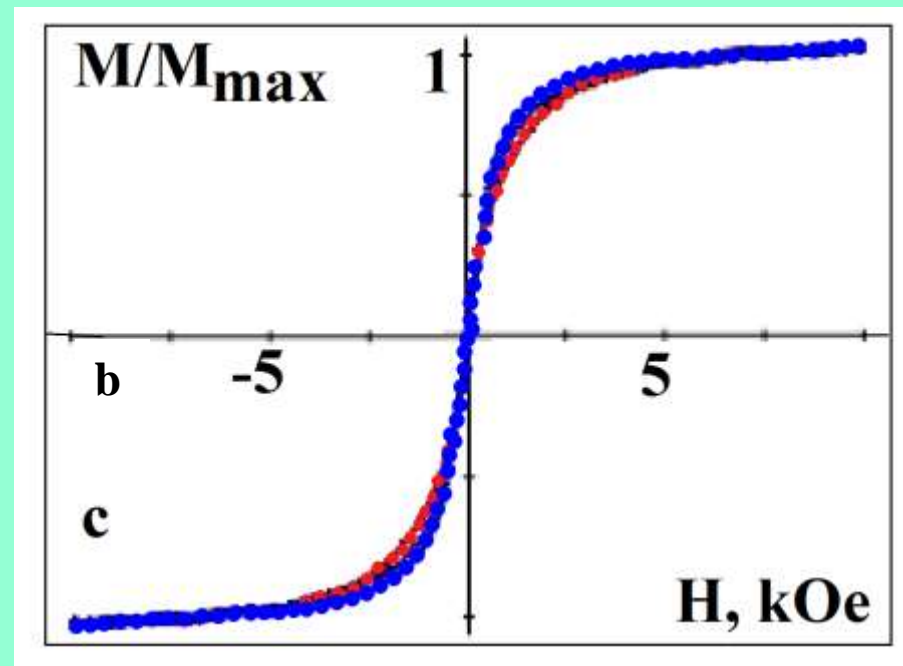
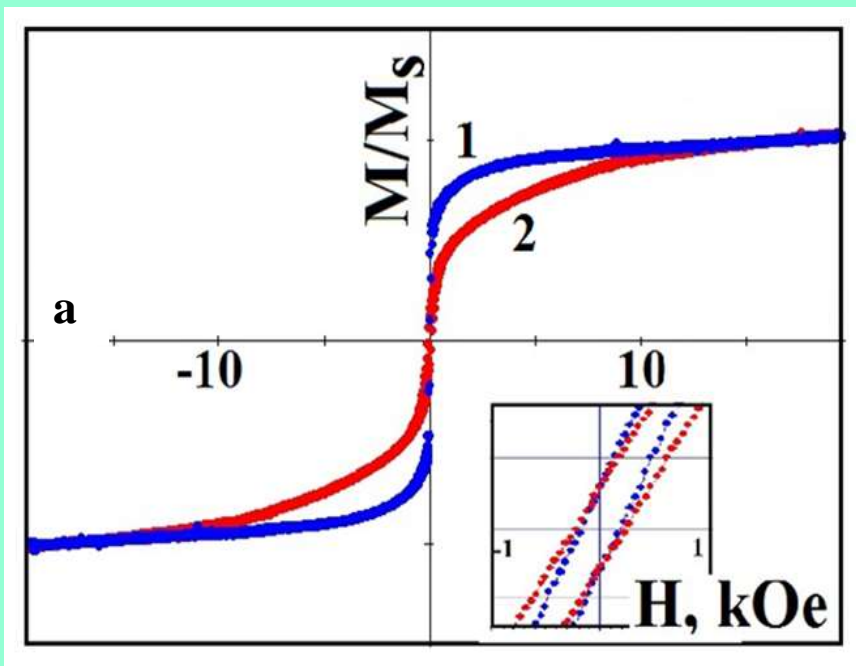
Магнитные характеристики и свойства

Магнитные характеристики и свойства композиционных материалов измерялись с помощью вибрационного магнетометра, петлескопа, методом ферромагнитного резонанса. Спектры микроволнового поглощения измерены на частоте 9,2 ГГц. Кривые намагничивания и спектры ферромагнитного резонанса (ФМР) измерялись при различной ориентации образцов во внешнем поле.

Исследованы зависимости магнитных характеристик (намагниченность насыщения, константа обменного взаимодействия, величина поля локальной анизотропии, ширина линии ФМР, коэрцитивная сила) от состава сплава и морфологической формы (пленки, нити, трубки).

Информация о величине поля локальной магнитной анизотропии получена из закона приближения намагниченности к насыщению. Эффективная анизотропия формы оценивалась по характеристикам спектра ФМР.

В случае нитей определяющим фактором является размер пор матрицы: увеличение размеров пор ПКТЭ мембран приводит к уменьшению величины поля локальной кристаллографической анизотропии. Макроскопическая анизотропия формы достигает максимума при размере пор 0.4 мкм, в этом случае легкая ось намагничивания лежит вдоль оси нити.

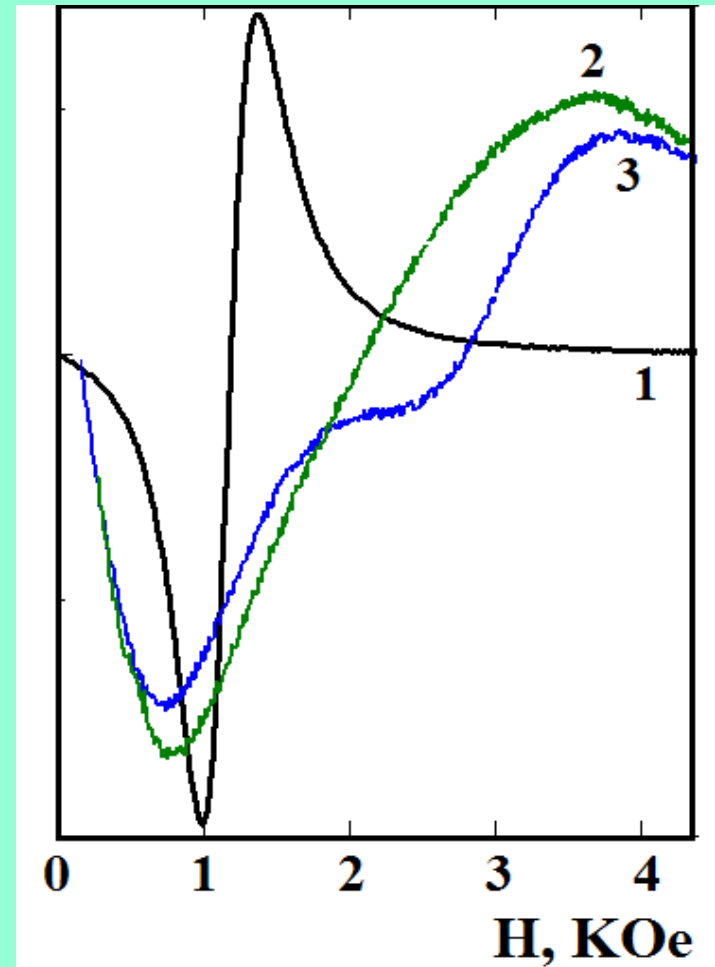


Петли гистерезиса для частиц $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$ (a), и для нитей CoNi(P) (b) в ПКТЭ мембранах с градиентом концентрации в полях, приложенных параллельно (2) и перпендикулярно (1) к поверхности мембраны. Видно, что легкая ось системы проходит вдоль стержня.

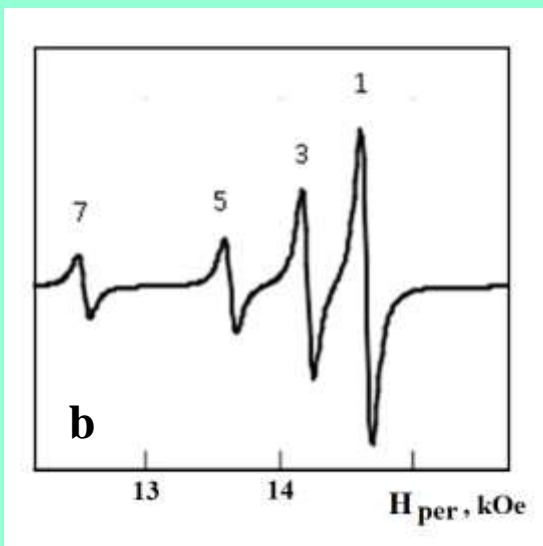
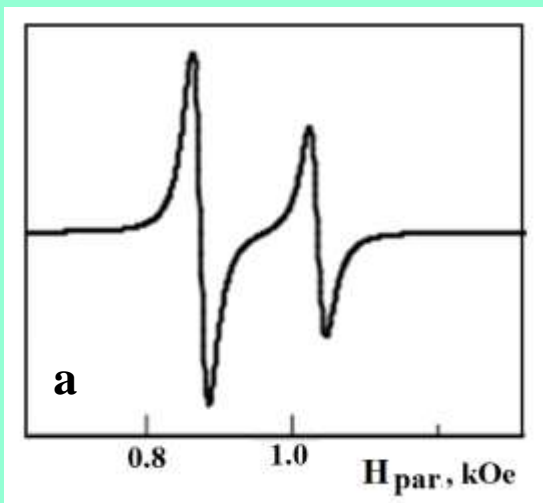
Изучены характеристики спектров ферромагнитного резонанса Co(P), CoNi(P) CoFe(P) однородных нитей и трубок, а также нитей с градиентом концентрации фосфора, железа и никеля. Установлено, что монотонный градиент концентрации элементов вызывает значительное увеличение ширины линии ФМР. Чередование слоев различного состава приводит к появлению дополнительных резонансных пиков.

В случае мультислойных пленок Co/CoNi при толщине слоя Co менее $t_L=30 \text{ \AA}$ наблюдается один резонансный пик, при толщине слоя Co сравнимой или более t_L спектр ФМР состоит из двух пиков - от слоев Co и CoNi. Для образцов с двумерной упаковкой зерен величина коэрцитивной силы остается неизменной при изменении толщины слоя Co в ряду 10-100 \AA .

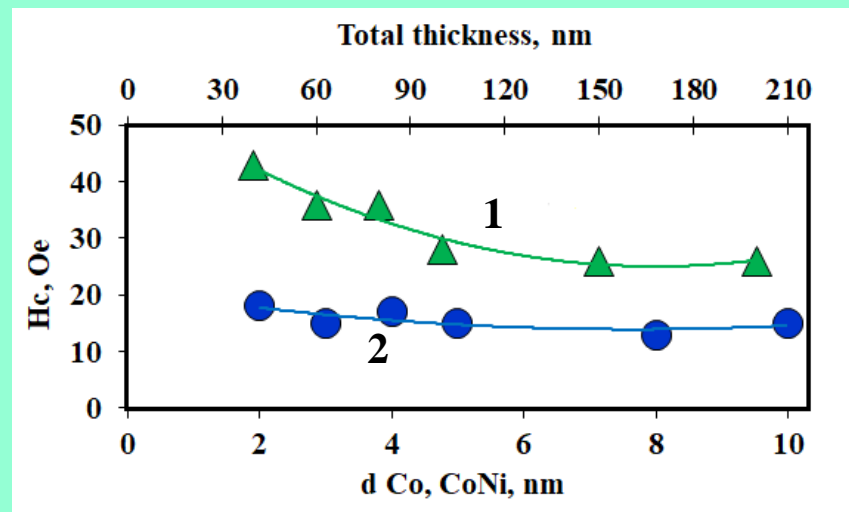
В случае композиционных Ni/Co порошков величина H_c (700 КЭ) значительно превышает значение характерное для однородных частиц CoNi (200 КЭ) аналогичного размера и соотношения элементов.



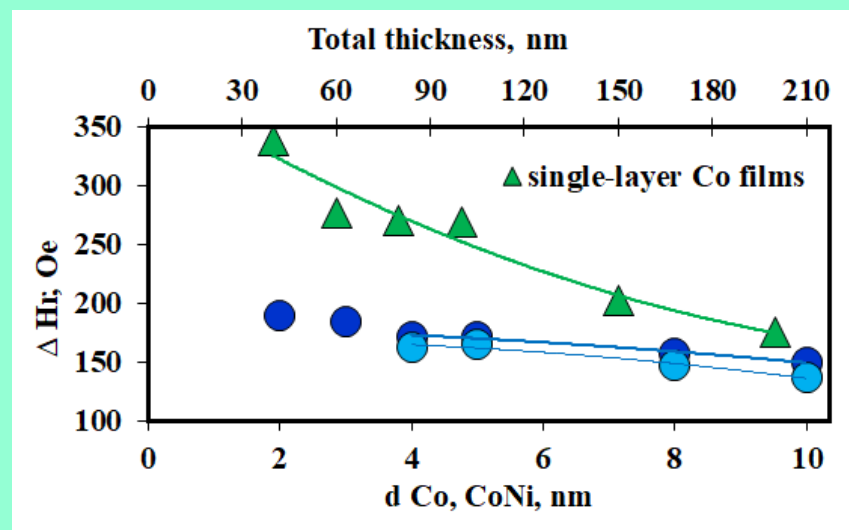
Спектры ФМР для частиц Co(P) (1), для нитей CoNi(P) в ПКТЭ мембранах с градиентом концентра-ции (2), для многосегментных нитей Co₅₄Ni₄₆/Fe₈₅Ni₁₅ на ПКТЭ мембране (3)



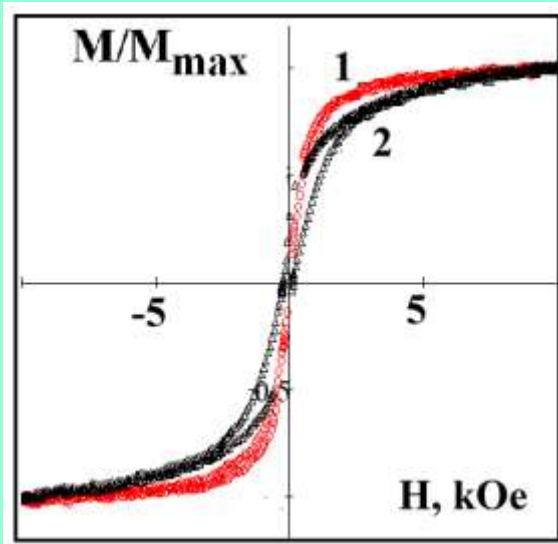
Спектры ФМР (СВР) мультислойных пленок Co/CoNi при параллельной (a) и перпендикулярной (b) ориентации пленки во внешнем магнитном поле



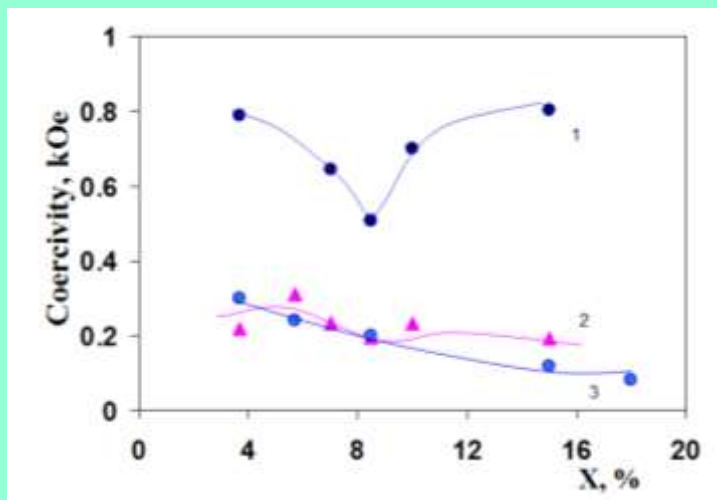
Зависимость величины коэрцитивного поля от толщины ферромагнитных слоев: (1) в однослойной пленке Co, (2) в мультислойных пленках Co/CoNi



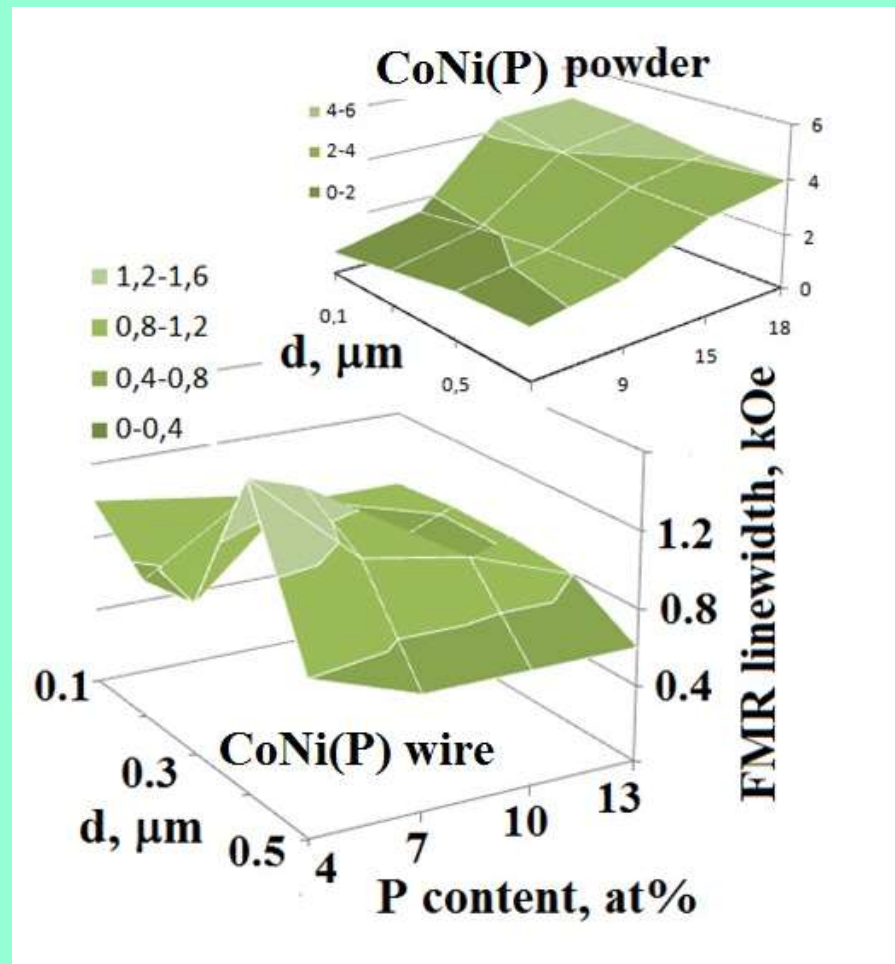
Зависимость ширины резонансной линии спектра ФМР от толщины ферромагнитных слоев: в однослойной пленке Co, в мультислойных пленках Co/CoNi



Петля гистерезиса $(\text{CoNi})_{90}\text{P}_{10}$ (1) и $\text{Ni}_{90}\text{P}_{10}/\text{Co}_{93}\text{P}_7$ (2) частиц при температуре 300 К



Зависимость величины коэрцитивного поля от концентрации фосфора для композитных частиц $\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x/\text{Co}_{93}\text{P}_7$ (1) и частиц $\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x$ (2), $\text{Co}_{100-x}\text{P}_x$ (3)



Зависимость ширины резонансной линии ФМР от размера частиц и содержания фосфора для нитей CoNi(P) , на вставке – для частиц CoNi(P)

По результатам исследований проведен сравнительный анализ магнитных свойств градиентных и однородных материалов на основе сплавов 3-d металлов. Определено влияние размерности упаковки зерен на магнитные характеристики. Магнитные свойства обсуждаются в рамках модели случайной магнитной анизотропии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 18-42-240006

Спасибо за внимание!