

02 Локальная магнитная анизотропия в наноструктурированных покрытиях FeCo—C, синтезированных методами зеленой химии

© Е.А. Денисова^{1,2}, С.В. Комогорцев^{1,2,3}, Л.А. Чеканова¹, Д.С. Незнахин⁴,
Р.С. Исаков^{1,3}, И.В. Немцев^{1,2,5}

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН ФИЦ
„Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук“,
Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

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

⁴ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

⁵ ФИЦ „Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук“,
Красноярск, Россия

E-mail: len-den@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 29 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2022 г.

Принята к публикации 12 мая 2022 г.

Сплавы Fe—Co, привлекающие интерес в связи с высокой магнитной индукцией и температурой Кюри, синтезированы экологичным методом химического осаждения с использованием углеводов в качестве восстановителей. Показано, что композитные покрытия $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{—C}$ сохраняют высокую индукцию, при этом демонстрируя необычное поведение намагниченности в низких температурах. Обнаружено, что константы локальной магнитной анизотропии K и корреляционного радиуса локальной оси легкого намагничивания R_c извлекаемые из кривых намагничивания, измеренных при различных температурах, различны. При этом между данными параметрами наблюдается корреляция характерная для наночастиц или наногранул в композите. Последнее позволило раздельно оценить константы объемной и поверхностной магнитной анизотропии металлических гранул покрытий FeCo—C.

Ключевые слова: магнитная анизотропия, покрытия FeCo—C, химическое осаждение, приближение намагниченности к насыщению.

DOI: 10.21883/FTT.2022.09.52805.14NH

1. Введение

Пленки с высокой индукцией насыщения и нанокompозитные покрытия на основе ферромагнетиков являются основой для создания сверхчувствительных магнитных датчиков разнообразного применения, записывающих головок высокоплотной быстродействующей магнитной записи, устройств микроэлектроники, систем защиты от излучения [1–5]. Наноструктурированные сплавы FeCo, характеризующиеся высокими значениями намагниченности насыщения и магнитной проницаемости, могут быть получены различными методами, среди них молекулярно-лучевая эпитаксия, магнетронное распыление, электролитическое осаждение [6–9]. Перспективным является метод химического осаждения, как не имеющий ограничений по размеру и форме покрываемой поверхности. Однако использование традиционных восстановителей (гипофосфит или борогидрид натрия) приводит к значительным загрязнениям нанесенных покрытий фосфором и бором, что приводит к ухудшению магнитных характеристик. Использование в качестве восстанови-

телей природных полисахаридов (хитозан, целлюлоза, арабиногалактан) может стать простым, экологически чистым и технологичным методом создания уникальных наноструктурированных функциональных материалов [10–14].

Многие широко востребованные макроскопические магнитные свойства материалов обусловлены особенностями их магнитной микроструктуры, сформированными сложной комбинацией объемно-усредненных обменного поля и поля магнитной анизотропии. В наноструктурированных и композиционных покрытиях с развитой поверхностью решающий вклад в свойства материалов будет вносить поверхностная анизотропия. В композитах с большим содержанием металлической фазы (превышающим порог перколяции) магнитные свойства определяются не только размером зерен, но и обменными взаимодействиями между смежными зернами. При размере зерен менее $d_{\text{кр}} = (A/K)^{1/2}$ (определяемого постоянной обмена A и величиной кристаллографической анизотропии K) определяющую роль в магнитном гистерезисе играют кооперативные явления [15]. При теоретическом

описании основными параметрами материала здесь являются корреляционная длина локальной оси легкого намагничивания, константа локальной анизотропии [16,17]. Для независимого определения этих параметров может быть использован анализ приближения намагниченности к насыщению. Эта возможность была использована нами в настоящей работе.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию структуры и магнитных свойств покрытий FeCo–C, синтезированных методом химического осаждения с использованием в качестве восстановителей углеводов. Основное внимание в ней уделено исследованию параметров локальной магнитной анизотропии. Будет показано, что обнаруженные корреляции между этими параметрами позволяют определить вклады объемной и поверхностной магнитных анизотропий в эффективную анизотропию синтезированных покрытий.

2. Эксперимент

Покрытия $Fe_xCo_{100-x}-C$ ($0 < X < 100$) были синтезированы методом химического осаждения, основанном на реакции восстановления солей металлов из водных растворов. В состав раствора для осаждения покрытий входили соли металлов (сульфат кобальта $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ и соль Мора $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$); в качестве комплексообразующей и одновременно буферизирующей добавки был выбран нетоксичный цитрат натрия ($Na_3C_6H_5O_7$); и один из восстановителей [18,19]. Было использовано три типа восстановителей углеводов: арабиногалактан (природный полисахарид $[(C_5H_8O_4)(C_6H_{10}O_5)_6]_n$) — серия А; кукурузный крахмал $((C_6H_{10}O_5)_n)$ — серия В; сахароза ($C_{12}H_{22}O_{11}$) — серия С. Осаждение велось на медную подложку при температуре $80^\circ C$. Величина pH поддерживалась добавлением раствора NaOH. Были получены покрытия толщиной от 0.6 до $4 \mu m$.

Морфология поверхности и структура покрытий исследовались методами электронной микроскопии (сканирующие микроскопы S5500 и TM3000 Hitachi с приставкой для энергодисперсионного анализа) и рентгеновской дифракции (ДРОН 3). Химический состав образцов определялся методом энерго-дисперсионного анализа. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) регистрировались с помощью фотоэлектронного спектрометра SPECS (Germany) с использованием для возбуждения спектров монохроматизированного излучения $Al K\alpha$ (1486.6 eV) рентгеновской трубки. Измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности проводились на вибрационном магнетометре (Quantum Design). Магнитные характеристики синтезированных материалов (намагниченность насыщения M_s , константа обменного взаимодействия A , величина поля локальной анизотропии H_a) исследованы как функции содержания Fe, Co и C в сплаве.

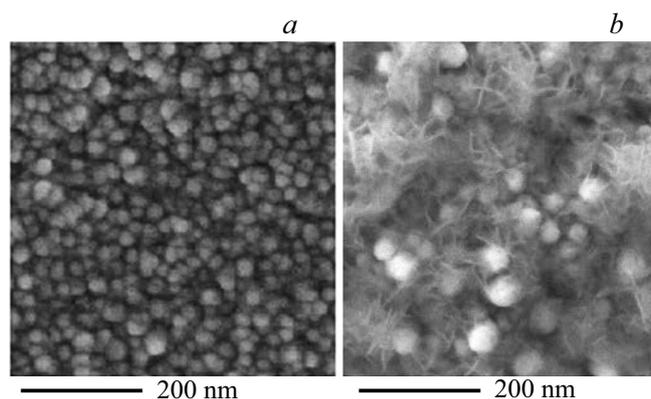


Рис. 1. РЭМ-изображения FeCo–C покрытий, полученных с различными восстановителями: *a* — арабиногалактаном, *b* — крахмалом.

3. Результаты и обсуждение

Ранее мы показали, что варьирование состава ванны для химического осаждения (соотношение Fe:Co, тип восстановителя) позволяет синтезировать покрытия FeCo–C толщиной до $4 \mu m$ с однородным распределением элементов, с возможностью управлять морфологией поверхности и размером зерна ($15-300 nm$) [14]. В данной работе, метод химического осаждения позволил синтезировать как металлические пленки сплавов FeCo(C) (рис. 1, *a*), так и композиционные покрытия FeCo–C, представляющие собой частицы сплава FeCo в полисахаридной матрице (рис. 1, *b*). Согласно данным РФЭС концентрация углерода в сплаве FeCo(C) не превышает 1.5 at.% для всех серий образцов, остальной углерод $\sim 12 at. \%$ находится в составе карбоксильных и карбонильных групп (данные получены после травления поверхности ионами аргона, удалялось 20 nm поверхностного слоя). По данным энергодисперсионного анализа в композиционных пленках содержание углерода составляет 11 at.% в металлических гранулах и до 32 at.% на остальных участках.

По данным рентгеновской дифракции для всех серий образцов покрытия $Fe_{1-x}Co_x-C$ характеризуются ОЦК-структурой в широкой области концентраций кобальта $X < 96$ (значительно превышающих равновесные значения для объемных сплавов $X < 75$) [20]. При $X > 96$ покрытия FeCo–C характеризуются ГПУ-структурой. Таким образом, было показано, что неравновесный характер метода химического осаждения позволяет изменить граничные концентрации существования ОЦК-фазы сплава Fe–Co. Установлено, что максимальная величина намагниченности насыщения пленок FeCo–C достигается при содержании кобальта 30 at.% и составляет 205, 235 и 240 emu/g для серий А, В и С соответственно, что позволяет отнести данные пленки к разряду высоко-индукционных (намагниченность чистого железа составляет 220 emu/g).

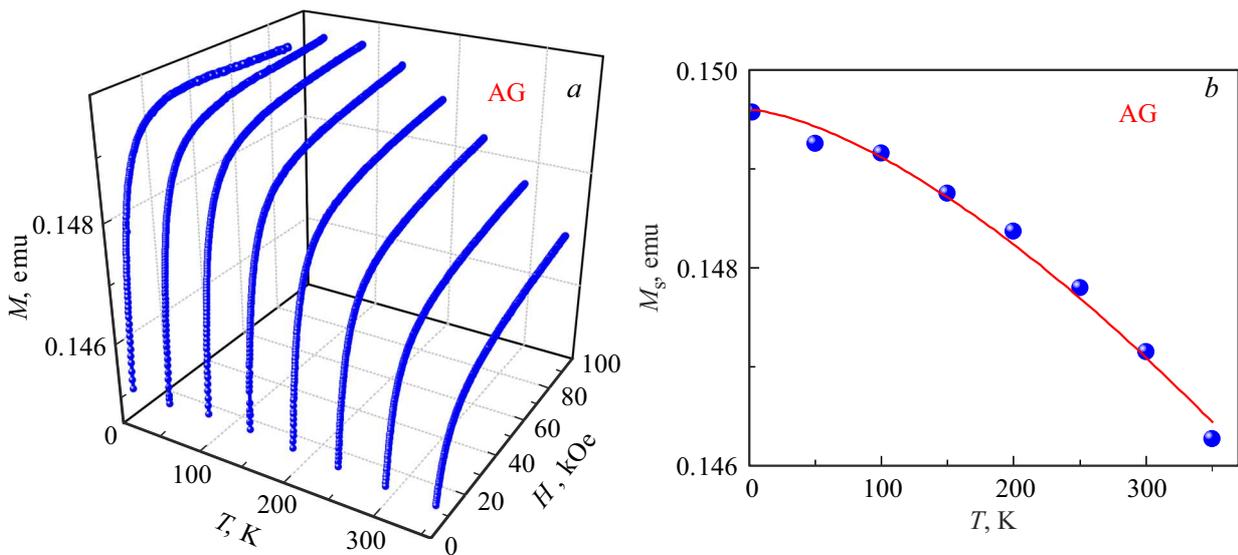


Рис. 2. Кривые намагничивания пленок сплава $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}-\text{C}$ (серия А) (а) и температурное поведение намагниченности насыщения этой пленки (б), сплошная линия соответствует уравнению (2).

Исследование поведения намагниченности вблизи насыщения в низких температурах позволяет делать выводы — как о локальных магнитных константах (константа обменного взаимодействия, константа магнитной анизотропии), так и об особенностях наноструктуры ферромагнитного материала [21–23]. Ряд кривых намагничивания измеренных от 5 до 320 К для образцов серий А и С демонстрирует изменение приближения намагниченности к насыщению с ростом температуры (на рис. 2 дана характерная последовательность на примере пленки $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}-\text{C}$ из серии А).

Исследование приближения намагниченности к насыщению является инструментом для получения количественной информации о локальной магнитной анизотропии нанокристаллического сплава, являющейся ключевой в решении задач управления гистерезисными свойствами пленок [21–23]. Теоретической основой этих исследований является модель случайной магнитной анизотропии, в рамках которой получены выражения для процесса приближения намагниченности к насыщению определяющиеся такими параметрами как поле локальной анизотропии H_a и R_c — корреляционный радиус локальной оси легкого намагничивания. Мы выполнили фитинг приближения намагниченности к насыщению с помощью формулы выведенной в рамках модели случайной магнитной анизотропии [24]:

$$M(H) = M_s \cdot \left(1 - \frac{H_a^2}{15H^{1/2}(H^{3/2} + H_R^{3/2})} \right). \quad (1)$$

Параметры M_s и H_a характеризуют намагниченность насыщения и поле локальной магнитной анизотропии. Параметр $H_R = 2A/M_s R_c^2$ представляет собой обменное поле в модели случайной магнитной анизотропии (представляющей собой теоретическую основу для уравне-

ния (1) [16]), связанное с константами A , M_s и R_c — корреляционный радиус локальной оси легкого намагничивания. В нанокристаллических сплавах этот масштаб обычно связывают с размером кристаллита [16], в композитах с размером наногранулы [22] в аморфных материалах, он представляет собой некую меру среднего порядка [25]. В случае наших пленок, занимающих промежуточное положение между нанокристаллическими сплавами и магнитными композитами, как мы покажем далее, этот размер демонстрирует некоторое изменение при изменении температуры. Фитинг формулой (1) выполнялся по методу наименьших квадратов. Полученные таким образом параметры фитинга соответствовали минимуму среднего квадрата отклонения экспериментальных данных от (1) в пространстве подгоночных параметров, что указывает на их однозначность и достоверность.

Низкотемпературное поведение M_s в пленках подчиняется закону Блоха $T^{3/2}$ (см. рис. 2, б):

$$M_s(T) = M_{s0} \cdot (1 - B \cdot T^{3/2}), \quad (2)$$

что указывает на ферромагнитную природу основного состояния и позволил нам оценить обменную константу как $A = \frac{k_B}{8\pi} \left(\frac{M_{s0}}{g\mu_B} \right)^{1/3} \left(\frac{2.612}{B} \right)^{2/3}$ (см. например [26]), величины которой для разных пленок даны в табл. 1. Ранее мы показали, что величина H_a данных пленок, измеренная при комнатной температуре, увеличивается с увеличением содержания Со и лежит в пределах 360–2000 Ое [22]. Наибольшим значением H_a характеризуются пленки серии В. Для пленок серий А и С величины H_a практически совпадают. Из поля локальной анизотропии можно оценить величину константы локальной анизотропии $K = H_a M_s / 2$. В данном исследовании мы обнаружили корреляцию параметров K и R_c для одной пленки, измеренной при различных температурах (см. рис. 3).

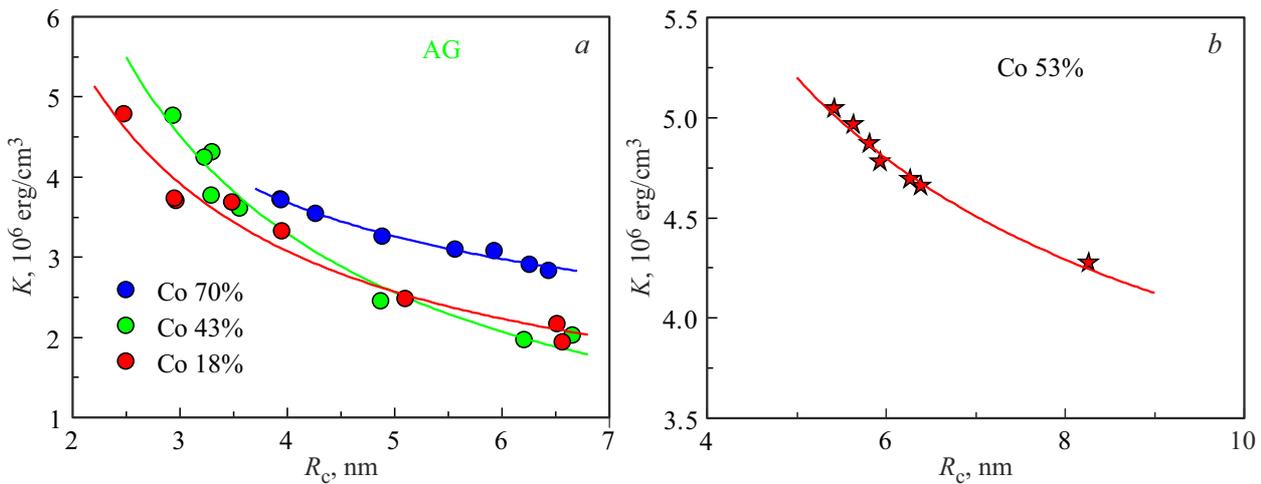


Рис. 3. Зависимость константы анизотропии от величины корреляционного радиуса локальной оси легкого намагничивания для покрытий FeCo–C, полученных с различными восстановителями: арабиногалактаном (а) и крахмалом (b). Сплошные линии — описание данных уравнением (3).

Магнитные характеристики покрытий FeCo–C, полученных с различными восстановителями

Восстановитель	Co, at. %	M, G	A, 10^{-6} erg/cm	K_V , 10^6 erg/cm 3	k_S , erg/cm 2
Арабиногалактан	70	1260	1.98	1.57	0.15
	43	1450	1.74	-0.37	0.24
	18	1340	2	0.55	0.17
Крахмал	53	1490	1.91	2.78	0.22

Подобная корреляция наблюдаемая для наночастиц и нанокомпозитов, объясняется проявлением вклада поверхностной магнитной анизотропии и позволяет разделить вклады объемной K_V и поверхностной k_S анизотропий в эффективную локальную магнитную анизотропию с помощью уравнения [22]:

$$K = K_V + 6k_S/R_c. \quad (3)$$

Это уравнение успешно описывает наблюдаемую корреляцию (см. рис. 3), а значения величин K_V и k_S покрытий FeCo–C, полученные в результате такого описания, представлены в таблице. Видно, что вклад объемной анизотропии возрастает с увеличением содержания кобальта в сплаве FeCo, что коррелирует с увеличением размера зерен (определяемого из данных РФА и электронной микроскопии) [14].

Константы объемной и поверхностной анизотропии показывают величины и изменение от состава близкие к сообщаемым в литературе [27,28]. Это позволяет отнести с доверием и к величинам R_c , оцененным как $R_c = \sqrt{2A/M_s H_R}$ использованным на рис. 3. Изменение R_c с температурой до 2 раз, при изменении температуры от 4 до 320 K, выглядит удивительным

и, означает, что локальная ориентация оси легкого намагничивания вряд ли напрямую связана с размером кристаллита. Одним из объяснений здесь может быть гигантская магнитострикция, недавно обнаруженная в нанокристаллических сплавах Fe–Co [29]. Дело в том, что ориентационный порядок локальной оси легкого намагничивания может быть чувствителен к температурной эволюции структурной подстройки двойников и нанофазных выделений, приводя к существенному изменению R_c .

4. Заключение

Синтезированы покрытия FeCo–C с использованием углеводов в качестве восстановителей. Определено влияние соотношения атомов Fe и Co в сплаве на микроструктуру и магнитные характеристики синтезированных образцов. Оценены величины вкладов поверхностной и объемной анизотропий в магнитную анизотропию композиционных покрытий FeCo–C.

Благодарности

Авторы благодарят Ю.Л. Михлина, В.В. Ткачева, В.С. Плотникова за помощь в проведении измерений.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 20-43-240003.

Авторы благодарят Красноярский региональный центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН за предоставленное оборудование для измерений.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Alper, H. Kockar, T. Sahin, O. Karaagac. IEEE Trans. Magn. **46**, 1, 390 (2010).
- [2] M. Han, H. Lu, L. Deng. Appl. Phys. Lett. **97**, 192507 (2010).
- [3] Y. Cheng, G. Ji, Z. Li, H. Lv, W. Liu, Y. Zhao, J. Cao, Y. Du. J. Alloys Compd. **704**, 289 (2017).
- [4] В. Петров, Г. Николайчук, С. Яковлев, Л. Луцев. Компоненты и технологии **2**, 141 (2008).
- [5] S. Amsarajan, B.R. Jagirdar. J. Alloys Compd. **816**, 152632 (2020).
- [6] T. Yanai, K. Shiraiishi, Y. Watanabe, T. Ohgai, M. Nakano, K. Suzuki, H. Fukunaga. J. Appl. Phys. **117**, 17A925 (2015).
- [7] N.M. Nik Rozlin, A.M. Alfantazi. Mater. Sci. Eng. A. **550**, 388 (2012).
- [8] C. Rizal, J. Kolthammer, R.K. Pokharel, B.C. Choi. J. Appl. Phys. **113**, 113905 (2013).
- [9] D. Cao, X. Cheng, H. Feng, C. Jin, Z. Zhu, L. Pan, Z. Wang, J. Wang, Q. Liu. J. Alloys Compd. **688**, 917 (2016).
- [10] S. Machado, S.L. Pinto, J.P. Grosso, H.P.A. Nouws, J.T. Albergaria, C. Delerue-Matos. Sci. Total Environ 445–446, 1 (2013).
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.033>.
- [11] Б.Г. Сухов, Г.П. Александрова, Л.А. Грищенко, Л.П. Феоктистова, А.Н. Сапожников, О.А.Пройдакова, А.В. Тьков, С.А. Медведева, Б.А. Трофимов. Журн. структурн. химии **48**, 922 (2007).
- [12] В.В. Шулика, А.П. Потапов. Нанотехника **4**, 66 (2012).
- [13] B. Lu, W. Huang, P. He, C. Yan. Int. J. Electrochem. Sci. **7**, 12262 (2012).
- [14] E.A. Denisova, L.A. Chekanova, S.V. Komogortsev, I.V. Nemtsev, R.S. Iskhakov, M.V. Dolgoplova. J. Supercond. Nov. Magn. **34**, 2681 (2021).
- [15] G. Herzer. Acta Mater. **61**, 718 (2013).
- [16] R.S. Iskhakov, S.V. Komogortsev. Phys. Met. Metallogr. **112**, 666 (2011).
- [17] С.В. Комогорцев, Е.Н. Шефтель. Материаловедение **10**, 3 (2013).
- [18] E.A. Denisova, L.A. Chekanova, S.V. Komogortsev. Semiconductors **54**, 1840 (2020).
- [19] E.A. Denisova, L.A. Chekanova, I.V. Nemtsev, S.V. Komogortsev, N.A. Shepeta. J. Phys. Conf. Ser. **1582**, 012077 (2020).
- [20] Magnetic Properties of Metals d-elements. Alloys and Compound. (Data in Science and Technology)/ Ed. H.P.J. Wijn. Springer (1991). 202 p.
- [21] С.В. Комогорцев, С.В. Семенов, С.Н. Варнаков, Д.А. Балаев. ФТТ **64**, 25 (2022).
- [22] E.A. Denisova, S.V. Komogortsev, R.S. Iskhakov, L.A. Chekanova, A.D. Balaev, Y.E. Kalinin, A.V. Sitnikov. JMMM **440**, 221 (2017).
- [23] S. V Komogortsev, E.A. Denisova, R.S. Iskhakov, A.D. Balaev, L.A. Chekanova, Y.E. Kalinin, A.V. Sitnikov. J. Appl. Phys. **113**, 17C105 (2013).
- [24] S.V. Komogortsev, R.S. Iskhakov. JMMM **440**, 213 (2017).
- [25] N.V. Ilin, S.V. Komogortsev, G.S. Kraynova, A.V. Davydenko, I.A. Tkachenko, A.G. Kozlov, V.V. Tkachev, V.S. Plotnikov. JMMM **541**, 168525 (2022).
- [26] F. Keffer. Handbuch der Physik. In: Der Phys./Ed. S. Flugge. Springer-Verlag, Berlin (1966). p. 560.
- [27] R.C. Hall. J. Appl. Phys. **30**, 816 (1959).
- [28] L.W. Mc Keehan. Phys. Rev. **51**, 136 (1937).
- [29] D. Hunter, W. Osborn, K. Wang, N. Kazantseva, J. Hattrick-Simpers, R. Suchoski, R. Takahashi, M.L. Young, A. Mehta, L.A. Bendersky, S.E. Lofland, M. Wuttig, I. Takeuchi. Nature Commun. **2**, 518 (2011).

Редактор Т.Н. Василевская