

На правах рукописи

Куриченко Владислав Леонидович

Разработка методов получения наноструктурированных высокоанизотропных магнитных материалов на основе 3d-переходных металлов для производства постоянных магнитов

1.3.8 Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
к.ф.-м.н. Карпенков Дмитрий Юрьевич

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Аналитический обзор литературы	11
1.1 Основы теории магнетизма.....	11
1.2 Кризис редкоземельных элементов и стратегия поиска новых магнитных материалов.....	17
1.3 Перспективные магнитотвердые материалы на основе 3d-переходных металлов со структурой типа $L1_0$	20
1.4 Увеличение магнитокристаллической анизотропии за счёт тетрагонализации кристаллической решетки.....	27
1.5 Дополнительный вклад от анизотропии формы	29
1.6 Обменно-связанные композиты	31
Выводы по литературному обзору и постановка целей диссертации	38
Глава 2. Материалы и методы исследования.....	42
2.1 Методы получения тетрагональной фазы FeNi со структурой $L1_0$	42
2.1.1 Метод циклирования окислительно восстановительных реакций.....	42
2.1.2 Метод азотирования и последующей топотактической экстракции	45
2.2 Метод тетрагонализации решеток при получении наночастиц со структурой «ядро-оболочка».....	48
2.2.1 Химическое восстановление из раствора этиленгликолем.....	49
2.2.2 Химическое восстановление из раствора боразаном	51
2.3 Получение обменно-связанных композитов на основе наностержней	53
2.3.1 Микромагнитное моделирование композитов	53
2.3.2 Получение обменно-связанных композитов	54
2.4 Методы исследования	56
Глава 3. Синтез фаз с тетрагональной структурой.....	63
3.1 Получение нанопорошков FeNi $L1_0$ методом циклирования окислительно-восстановительных реакций	63
3.2 Получение монокристаллов FeNi $L1_0$ методом азотирования и последующей топотактической экстракции	71
3.2.1 Получение монокристаллов традиционным методом флюсов.....	71
3.2.2 Получение монокристаллов модифицированным методом флюсов	77
Выводы к главе 3	79

Глава 4. Тетрагональное искажение решеток в наночастицах CuAu/FeNi со структурой «ядро-оболочка»	81
4.1 Химическое восстановление из раствора этиленгликолем	81
4.2 Химическое восстановление из раствора боразаном	89
Выводы к главе 4	97
Глава 5. Получение обменно-связанных композитов	99
5.1 Микромагнитное моделирование обменно-связанных композитов	99
5.2 Получение обменно-связанных композитов на основе массива наностержней	102
5.2.1 Получение текстурированного массива наностержней на основе Co	102
5.2.2 Получение анизотропных обменно-связанных композитов Co/Co ₃ O ₄	110
5.2.3 Микромагнитное моделирование обменно-связанных композитов Co/Co ₃ O ₄	116
Выводы к главе 5	118
Заключение	120
Список использованных источников	122

Введение

Современные технологии в решающей степени зависят от набора перспективных неорганических материалов для полупроводников, катализаторов, аккумуляторов, магнитов и специальных сплавов, которые необходимы для поддержания современного образа жизни. При использовании некоторых критически важных химических элементов в электронных схемах в виде пленок толщиной в несколько нанометров, их стоимость не является большой проблемой, однако для преобразования энергии и систем хранения данных необходимо большое количество материала от граммов до килограммов. Имеющиеся в земной коре запасы могут оказаться недостаточными для обеспечения всех нужд, таким образом критически важные функциональные материалы могут стать недоступными в среднесрочной перспективе, если не будут найдены новые материалы на основе дешевых элементов.

Примером может являться увеличивающийся спрос на постоянные магниты со стороны автомобильной промышленности и технологий использования возобновляемых источников энергии, что требует большого количества высокоэнергоемких постоянных магнитов [1]. Соответственно, в настоящее время необходимы альтернативы для редкоземельных высокопроизводительных магнитов из-за их низкой температурной стабильности и риска истощения ресурсов [2]. Последнее связано с изменением экспортной политики редкоземельного производства в Китае, что повлекло за собой увеличение цен на редкоземельные металлы.

Постоянные магниты являются критическими компонентами в множестве современных технологий, включая генерацию и преобразование энергии. В последнее время, постоянные магниты широко используются в передовых технологиях, таких как электротранспорт, ветряные мельницы, запоминающие устройства, транспорт на основе магнитной левитации, и биомедицинское оборудование (включая МРТ, кардиостимуляторы, сердечные насосы и т.д.). Самой уникальной характеристикой постоянных магнитов, которая и обуславливает их необходимость для различных применений, является тот факт, что постоянные магниты имеют способность поддерживать в окружающей среде большой магнитный поток в отсутствие приложенного магнитного поля. Эта характеристика определяется величиной максимального энергетического произведения $|BH|_{\text{MAX}}$. Постоянные магниты с большими значениями $|BH|_{\text{MAX}}$ и высокой температурной стабильностью пользуются высоким спросом в современных технологиях. Значительный прогресс был достигнут в производстве высокопроизводительных постоянных магнитов в прошлом веке, благодаря

открытиям магнитотвердых материалов на основе редкоземельных элементов SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ и $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ в 1960-х и 1980-х годах. На рисунке 1 представлено изменение $|BH|_{\text{MAX}}$ со временем для различных типов постоянных магнитов. Было достигнуто заметное увеличение значения $|BH|_{\text{MAX}}$ от 7,9 кДж/м³ для магнитов из стали до 397,8 кДж/м³ для магнитов на основе $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, полученных методом порошковой технологии.

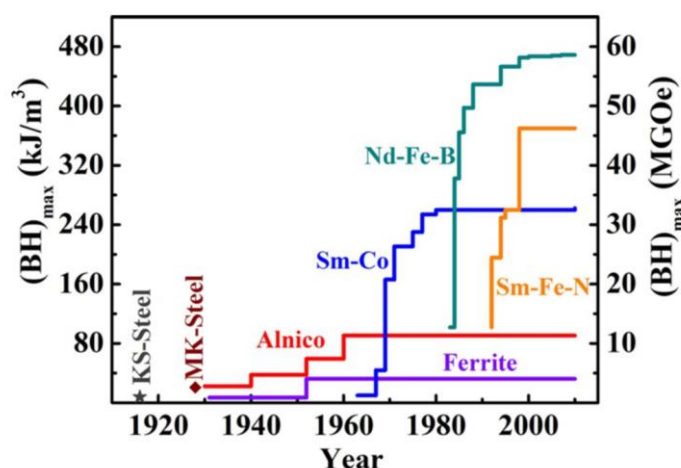


Рисунок 1 – Изменение энергетического произведения для магнитотвердых материалов за последние 100 лет [3]

Постоянные магниты $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ обладают самым высоким энергетическим произведением вплоть до 477,5 кДж/м³. По сравнению с $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, постоянные магниты на основе SmCo обладают высокой температурой Кюри (до 800 °C) и средним энергетическим произведением 238,7 кДж/м³. Эти два типа редкоземельных постоянных магнитов широко используются в настоящее время. Однако редкоземельные элементы, включая Nd, Sm, Dy, и Tb (тяжелые редкоземельные элементы Dy и Tb используются главным образом для улучшения термической стабильности магнитов Nd-Fe-B) являются дорогими и имеют высокий риск снижения поставок, что было отмечено Министерством энергетики США отчете 2011 года «Стратегия Критических Материалов» и, впоследствии, другими странами. Исследователи во всем мире сосредоточили внимание на возможных решениях, одним из которых являются использование постоянных магнитов не содержащих критических элементов (например, редкоземельных металлов) [3].

Актуальность темы исследования

Таким образом, актуальность работы обуславливается спросом на замещающие материалы для производства высокоэнергетических магнитов, необходимость в которых растет, и в последнее время дополнительно поддерживается распространением ветровых

турбин и гибридных/электрических транспортных средств. Однако поиск замещающих материалов требует создания и изучения новых подходов для формирования экстремальных магнитных свойств.

Во всем мире задача создания замещающих материалов для преобразования энергии, с уменьшенным содержанием критических элементов, является, с одной стороны, исключительно важной с точки зрения промышленной и государственной безопасности, а с другой стороны, чрезвычайно интересной физической задачей создания новых материалов с заданными свойствами.

В течение нескольких последних лет интенсивные и хорошо финансируемые исследования не привели к появлению новых конкурентных постоянных магнитов. Поэтому разработка конкурентоспособных магнитов на основе 4f-3d элементов, с уменьшенным содержанием редкоземельных металлов, наряду с материалами, содержащими некритические редкоземельные элементы (такие как Ce, Sm) все еще остается первоочередной задачей для ученых во всех развитых странах мира [4].

3d-переходные металлы являются одними из наиболее важных элементов, используемых при разработке безредкоземельных постоянных магнитов [5]. Например, из-за распространенности, низкой цены и высокого магнитного момента, железо часто использовалось при разработке магнитных материалов, от первых стальных магнитов до самого распространенного типа магнитов в настоящее время – неодимовых ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Как и железо, кобальт обладает высокой намагниченностью насыщения (M_s) и высокой температурой Кюри (T_C). Однако, кобальт обладает большим значением константы магнитокристаллической анизотропии, по сравнению с железом. Поэтому Co можно использовать для получения высококоэрцитивных магнитных материалов как в чистом виде, так и в виде сплавов и соединений (например, SmCo_5). Высокую анизотропию 3d переходных металлов можно дополнительно увеличить за счёт использования, например анизотропии формы [6].

При этом нанокомпозиты на основе магнитомягких и магнитотвердых фаз (или магнитотвердых и антиферромагнитных фаз) могут достичь, или даже превзойти свойства постоянных магнитов на основе неодима [7]. Особенностью данных магнитов является возможность получения «суперпозиции» высокой намагниченности магнитомягкой фазы и коэрцитивности магнитотвердой фазы. При наличии обменной связи между фазами, спины магнитомягкой будут вращаться когерентно со спинами магнитотвердой фазы, что и приводит к увеличению коэрцитивной силы в таких композитах. При использовании ферромагнитных и антиферромагнитных фаз и наличии обменной связи между ними, изменение магнитных свойств будет проявляться в смещении петли гистерезиса [8].

Актуальность работы также подтверждается её выполнением в соответствии с тематическими планами университета на НИР и ОКР по следующим проектам:

– государственное задание (код проекта 0718-2020-0037) при поддержке Минобрнауки России.

– грант РФФИ № 20-33-90154 «Разработка высокоэнергетических постоянных магнитов на основе обменносвязанных фаз» (2022–2022).

– грант РНФ № 18-72-10161 «Разработка постоянных магнитов нового поколения на основе материалов с обменносвязанными фазами: исследование механизмов формирования высококоэрцитивного состояния, оптимизация технологического процесса производства» (2018–2021).

– грант НИТУ «МИСиС» № 8217301 «Исследование воздействия электрического тока на процесс формирования метастабильных высокоанизотропных магнитных фаз» (2016–2018).

– грант НИТУ «МИСиС» № K4-2015-013 «Создание принципиально нового поколения постоянных магнитов, не содержащих критических элементов» (2015–2017).

Цели работы и задачи исследования

Целью работы стало изучение подходов для формирования высокоанизотропного состояния в магнитных материалах на основе 3d переходных металлов.

Для достижения поставленной цели были выдвинуты следующие задачи:

– Синтезировать фазу FeNi с тетрагональной упорядоченной структурой $L1_0$ (тетратаенит) методами циклирования окислительно-восстановительных реакций и азотирования с последующей топотактической экстракцией.

– Исследовать влияние тетрагонализации кристаллической структуры фазы оболочки на магнитные свойства наночастиц CuAu/FeNi со структурой «ядро-оболочка» с использованием наномодификаторов CuAu с тетрагональной решеткой $L1_0$.

– Методами микромагнитного моделирования исследовать влияние кристаллографической текстуры и морфологии на магнитные свойства анизотропных обменно-связанных ферро-/ферромагнитных и ферро-/антиферромагнитных нанокompозитов. Синтезировать образцы обменно-связанных композитов на основе массива наностержней с оптимизированной структурой.

Научная новизна

– Установлен механизм тетрагонализации кристаллической решетки фазы оболочки при синтезе наночастиц CuAu/FeNi со структурой «ядро-оболочка» с использованием наномодификаторов CuAu с тетрагональной решеткой $L1_0$.

– По результатам микромагнитного моделирования и экспериментальных исследований предложены подходы для получения обменно-связанных нанокompозитов и максимизации их магнитных свойств за счёт формирования текстуры и оптимизации морфологических характеристик.

– Впервые экспериментально исследовано влияние текстуры в обменно-связанных нанокompозитах состава $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$ на их магнитные свойства и величину однонаправленной обменной анизотропии.

Практическая значимость

– Показано, что для максимизации содержания фазы тетраэенита в наночастицах FeNi после обработки методом циклирования окислительно-восстановительных реакций необходимо увеличивать в них долю поверхности.

– Определены факторы, лимитирующие процесс получения монокристаллов тетрагональной фазы FeNi $L1_0$ методом азотирования и топотактической экстракции.

– Разработаны методики синтеза наночастиц CuAu/FeNi со структурой «ядро-оболочка» путем одновременного восстановления из раствора при помощи этиленгликоля и боразана, которые обладают различной восстановительной способностью.

Положения, выносимые на защиту

– Использование метода циклирования окислительно-восстановительных реакций на наночастицах FeNi , полученных методом химического со-осаждения, позволяет стабилизировать в них фазу тетраэенита с тетрагональной структурой. При этом содержание фазы тетраэенита определяется долей приповерхностных атомов, так как процессы окисления и восстановления в данном методе происходят преимущественно на поверхности частицы.

– Фактором, лимитирующим процесс стабилизации фазы тетраэенита в монокристаллах FeNi методом азотирования и топотактической экстракции является синтез промежуточной фазы нитрида FeNiN . Для получения необходимого нитрида при азотировании в атмосфере аммиака элементный состав монокристаллов должен быть близок к эквивалентному, размер монокристаллов должен быть менее 20 мкм, а их форма близка к сферической.

– Основным механизмом тетрагонализации фазы FeNi в наночастицах «ядро-оболочка» CuAu/FeNi , полученных при использовании наномодификаторов со структурой $L1_0$ является не эпитаксиальный рост фазы, а увеличение параметра кристаллической решетки оболочки в одном направлении за счёт её искажения.

– Для максимизации магнитных свойств обменно-связанных композитов на основе массива анизотропных наночастиц со структурой «ядро-оболочка» необходимо либо

увеличивать количество обменно-связанных спинов на поверхности раздела фаз и уменьшать расстояние между элементами массива, или магнитно изолировать каждый элемент, при этом оптимизируя расстояния между ними для увеличения анизотропных свойств массива наностержней за счёт вклада от анизотропии формы каждого элемента.

– Наличие текстуры в анизотропных обменно-связанных нанокompозитах на основе ферромагнитных и антиферромагнитных фаз увеличивает значение поля обменного смещения. В свою очередь, отсутствие текстуры приводит к увеличению коэрцитивной силы, что объясняется влиянием текстуры на доминирующий механизм перемангничивания.

Личный вклад автора

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных по теме исследования, проведении экспериментальной работы, обработке данных измерений, а также написании публикаций по результатам работы.

Апробация результатов

Степень достоверности результатов подтверждается выступлением на различных международных конференциях:

1. XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва, Россия, 10.04.2017–14.04.2017.
2. 3-я Международная конференции «Физика и технология наноматериалов и структур». Курск, Россия, 23.05.2017–25.05.2017.
3. Moscow International Symposium on Magnetism “MISM 2017”. Moscow, Russia, 01.07.2017–05.07.2017.
4. International Baltic Conference on Magnetism “IBCM 2017”. Svetlogorsk, Russia, 20.08.2017–24.08.2017.
5. Международная конференция со школой и мастер - классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов». Москва, Россия, 30.11.2017–01.12.2017.
6. XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва, Россия, 09.04.2018–13.04.2018.
7. XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Москва, Россия, 08.04.2019–12.04.2019.
8. International Baltic Conference on Magnetism “IBCM 2019”. Svetlogorsk, Russia, 18.08.2019–22.08.2019.
9. The IEEE 2022 Around-the-Clock Around-the-Globe Magnetism Conference (AtC-AtG), 31.08.2022.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в журналах, проиндексированных в базе данных Web of Science/Scopus, 11 тезисов докладов в сборниках трудов конференций и 1 патент РФ.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 130 страницах машинописного текста, состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, включающего 122 наименования. Работа иллюстрирована 6 таблицами и 83 рисунками.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

1.1 Основы теории магнетизма

Основные параметры магнитных материалов

Петля гистерезиса представляет собой кривую зависимости отклика магнитного материала (в единицах намагниченности M или магнитной индукции B) на приложенное к нему магнитное поле (в единицах напряженности магнитного поля H или магнитной индукции B). Идеальные петли гистерезиса в координатах $M(H)$ и $B(H)$ представлены на рисунке 1.1 [1].

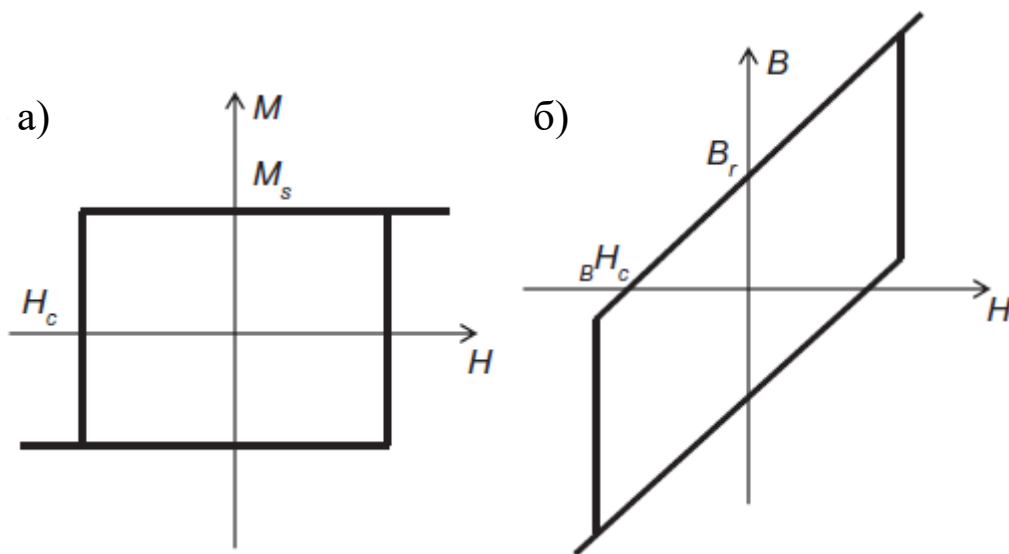


Рисунок 1.1 – Идеальные петли гистерезиса для постоянных магнитов в различных координатах. а) $M(H)$; б) $B(H)$ [1]

Обычно для измерения магнитного поля используют величину магнитной индукции B , а не напряженности магнитного поля H , которые в вакууме связаны между собой соотношением $B = \mu_0 H$. При этом, внутри магнитного материала уравнение преобразуется в $B = \mu_0(H + M)$. Таким образом, петли, изображенные на рисунках 1а и 1б соответствуют друг другу.

Максимально энергетическое произведение $|BH|_{\text{MAX}}$ представляет собой область наибольшего квадрата, который можно вписать во второй сектор петли гистерезиса ($H < 0$, $M > 0$). Видно, что для максимизации энергетического произведения необходимо, чтобы петля гистерезиса была как можно ближе к квадратной. Мерой квадратности петли является отношение остаточной намагниченности к намагниченности насыщения – M_R/M_S .

Промышленные постоянные магниты должны иметь возможность производиться в любых формах. Работой постоянного магнита является создание магнитного поля вне его объёма, такое поле называют полем рассеяния или размагничивающим полем (H_d). Магнит не должен размагничивать сам себя, поэтому должно соблюдаться условие, что коэрцитивность магнита больше его намагниченности насыщения $H_c > M_s$. Ещё одним параметром, который определяет способность магнита сопротивляться размагничиванию в собственном поле рассеяния является параметр магнитной «жесткости» [9]. То есть, для промышленного постоянного магнита должно соблюдаться условие $\kappa > 1$.

$$\kappa = \sqrt{K_1/(\mu_0 M_s^2)} \quad (1.1)$$

Энергия, хранимая в полях рассеяния, создаваемых магнитом, эквивалентна интегралу $|BH|$ по объёму магнита. Максимум $|BH|$ достигается при значении размагничивающего фактора $N = 1/2$, и равен $1/4\mu_0 M_s^2$. Формой магнита, который имеет значение размагничивающего фактора $N = 1/2$, является цилиндр, у которого высота примерно эквивалентна радиусу (современные магниты часто имеют такую форму). Если кривая намагничивания отклоняется от идеальной квадратной петли, изображённой на рисунке 1а, то значение максимально достигаемого энергетического произведения $|BH|_{\max}$ становится меньше. Для множества применений магнитов, показателем, который определяет «мощность» магнита, является именно значение $|BH|_{\max}$.

Внутренние параметры

С точки зрения структуры, магнитный гистерезис постоянных магнитов можно отнести к наличию доменов в магнитных материалах. Формирование доменов в ферромагнитном материале главным образом связано с обменной (спин-спин взаимодействие), магнитокристаллической (спин-орбитальное взаимодействие), и магнитостатической энергиями.

Квантово-механическим источником обменного взаимодействия является электростатическое взаимодействие между электронными орбитами, которое следует принципу исключения Паули, согласно которому две или более частицы с полуцелым спинами не могут одновременно находиться в одном и том же квантовом состоянии в квантовой системе. Спин-спиновое взаимодействие можно выразить в виде гамильтониана Гейзенберга:

$$H_{ex} = \sum_{i<j} J_{ij} s_i s_j \quad (1.2)$$

где s_i и s_j – спины взаимодействующих атомов;
 J_{ij} – обменный параметр.

Обменный параметр тесно связан с перекрытием атомных орбиталей. В ферромагнитных материалах обменный параметр принимает положительное значение и приводит к предпочтительному параллельному расположению атомных моментов. Если увеличивать температуру среды, то в определенный момент тепловая энергия ($\sim k_B T$) преодолет обменную энергию ($\sim J s^2$), и ферромагнитное упорядочение исчезнет. Соответствующая температура называется температурой Кюри (T_C). Обменное взаимодействие между спинами атомов в формуле (1.2) является изотропным. Однако, так как электронные орбитали взаимодействуют с потенциальной энергией кристаллической решетки, изотропия нарушается. В результате спины ориентируются вдоль некоторых предпочтительных кристаллографических осей, а связанная с ними энергия называется энергией магнитокристаллической анизотропии (МКА). Тогда формулу (1.2) можно записать как:

$$H_A = \sum_{i<j} J_{ij} s_i s_j - K_1 \sum_i (S_{zi})^2 \quad (1.3)$$

где K_1 – константа анизотропии материала с одноосной анизотропией.

Второе слагаемое представляет энергию МКА одноосной кубической системы, в которой спин-орбитальное взаимодействие ориентирует спины вдоль предпочтительной кристаллографической оси (вдоль оси z). Постоянная магнитокристаллической анизотропии K_1 определяет направление и «стабильность» намагниченности внутри кристалла. Магнитные материалы, которые являются перспективными для производства на их основе постоянных магнитов, обычно обладают одноосной кристаллической симметрией (тетрагональной, гексагональной или ромбоэдрической) [3]

Наличие как обменного, так и спин-орбитального взаимодействия между спинами приводит к их параллельной ориентировке относительно друг друга. Однако, при этом увеличивается магнитостатическая энергия, которая определяется как:

$$E_m = 1/2 \mu_0 N_d M_s^2 \quad (1.4)$$

где μ_0 – магнитная постоянная;
 N_d – размагничивающий фактор.

Для уменьшения магнитостатической энергии магнитный материал разбивается на некоторое количество областей (доменов), вектор намагниченности внутри которых лежит в одном направлении. Из-за того, что направление векторов намагниченности доменов друг относительно друга может быть разным, между ними в материале образуются доменные стенки. Наличие большого количества «неупорядоченных» друг относительно друга доменов приводит к тому, что общая намагниченность массивного материала может быть равна нулю. Спины атомов внутри доменной стенки не направлены вдоль легкой оси, и соответственно находятся в состоянии с большей энергией. Энергия доменной стенки является внутренним свойством материала и зависит от магнитокристаллической анизотропии, а также от обменного взаимодействия. Толщина доменной стенки уменьшается с ростом энергии МКА, и увеличивается с ростом обменного взаимодействия.

Магнитный гистерезис может быть описан путем рассмотрения движения доменных стенок при приложении внешнего магнитного поля. Размеры доменов с моментами, параллельными приложенному магнитному полю, будут расти по отношению к другим доменам, что приведет к увеличению намагниченности образца в направлении приложенного поля. Так как этот процесс не является обратимым, наблюдается остаточная намагниченность в отсутствии приложенного поля. Магнитные материалы с высокой остаточной намагниченностью важны в получении высокопроизводительных постоянных магнитов.

В зависимости от энергии магнитокристаллической анизотропии, магнитостатической энергии и приложенного магнитного поля, можно выделить некоторые характеристические размеры магнитного материала:

$$l_K = \sqrt{J/K} \quad (1.5)$$

$$l_H = \sqrt{2J/HM_S} \quad (1.6)$$

$$l_S = \sqrt{J/2\pi M_S^2} \quad (1.7)$$

где l_K – характеристическая длина магнитокристаллической анизотропии;

l_H – характеристическая длина приложенного поля;

l_S – характеристическая длина магнитостатической энергии.

Если в материале присутствует более одного типа энергетического барьера, магнитные свойства материала определяются наименьшей характеристической длиной с самым меньшим значением. Рассмотренные выше магнитные параметры (M_S , обменное

взаимодействие и магнитокристаллическая анизотропия) являются внутренними параметрами и играют важную роль в определении перспективности использования того или иного магнитного материала в качестве постоянного магнита. Однако, именно микроструктура магнита определяет, можно ли использовать эти магнитные характеристики для получения высокопроизводительного постоянного магнита. Микроструктурные особенности материала, такие как размер зерен и их относительное направление магнитного момента влияют на получаемую петлю гистерезиса. В частности, в идеальном постоянном магните должна наблюдаться большая остаточная магнитная индукция (B_R) в отсутствие поля, и большая коэрцитивность (H_C). Оба параметра приводят к увеличению прямоугольности и уширению петли гистерезиса, что влияет на энергетическое произведение – $|BH|_{\text{MAX}}$ [3].

Внешние параметры

Физическим источником коэрцитивной силы является поле магнитокристаллической анизотропии (H_A). Это значение устанавливает верхний предел коэрцитивности H_C , которая может быть получена в материале. Увеличение коэрцитивной силы в ферромагнитном материале достигается в том числе за счёт уменьшения размеров его частиц (или зерен). При уменьшении размера частиц может быть реализовано однодоменное состояние, когда каждой частице соответствует один домен с одним направлением вектора намагниченности. Соответственно, когда происходит перемагничивание однодоменной частицы за счет когерентного поворота магнитного вектора от одной легкой оси к другой против действия магнитокристаллической анизотропии, реализуется максимальная коэрцитивность, которую можно определить как:

$$H_C^{\text{max}} = 2K_1/\mu_0 M_S \quad (1.8)$$

Однако в системах в однодоменном состоянии получаемая коэрцитивность обычно всегда ниже, чем поле анизотропии материала из-за сложного процесса перемагничивания, который чрезвычайно чувствителен к микроструктуре образца. Тогда H_C можно определить как:

$$H_C = \alpha H_A - N_{\text{eff}} M_S \quad (1.9)$$

где α – параметр, который лежит в диапазоне от 0 до 1 и зависит от дефектов и ориентации зерен;

N_{eff} – эффективный коэффициент размагничивания, обусловленный микроструктурой;

Помимо когерентного вращения вектора намагниченности, за коэрцитивность в постоянном магните отвечают образование доменов (зародышеобразование) обратного знака и движение доменных стенок. В постоянных магнитах с предпочтительным зародышеобразованием доменов размагничивающее поле зависит от поля зародышеобразования (H_N), при котором происходит создание в материале областей с обратным направлением вектора намагниченности. В таком типе магнитов намагниченность насыщения достигается при малых прикладываемых полях. В магнитах «пиннингового» типа структурные и магнитные неоднородности микроструктуры препятствуют движению доменных стенок, что приводит к увеличению поля, необходимого для полного намагничивания материала.

Согласно модели Стонера–Вольфарта, когда процесс перемагничивания в частице происходит через вращение вектора намагниченности, остаточная индукция B_R будет равна половине M_S ($B_R = \mu_0 M_S / 2$). Остаточную индукцию в материале можно увеличить за счёт упорядочения направлений осей легкого намагничивания, а также увеличением межкубическим взаимодействием. Эти подходы используются для увеличения магнитных свойств наноструктурированных постоянных магнитов.

Ещё одним подходом к увеличению коэрцитивности в наноматериалах является увеличение магнитной анизотропии за счёт анизотропии формы. Анизотропия формы связана с полем размагничивания, которое индуцируется наличием магнитных полюсов на поверхности намагниченной частицы. В однородно намагниченных эллипсоидах, если намагниченность лежит вдоль главной оси, размагничивающее поле определяется как: $H_d = N_d M$, Каждая ось имеет свой коэффициент размагничивания, связанный между собой выражением $N_x + N_y + N_z = 1$. Для полностью намагниченной эллипсоидной частицы с длинной осью z (легкой осью), и двумя «короткими» осями x и y , константа анизотропии формы K_d может быть выражена как:

$$K_d = 1/2 \mu_0 M_S^2 [N_x - N_z] \cos^2 \theta \quad (1.10)$$

где θ – угол между легкой осью и намагниченностью.

В бесконечно длинном эллипсоиде ($z \gg x$) $N_z \rightarrow 0$, а $N_x \rightarrow 1/2$. Для сферы $N_x = N_y = N_z = 1/3$ и никакой анизотропии формы наблюдаться не будет [3].

Наноразмерные эффекты

Ферромагнитная частица в размер меньше критического диаметра (D_S) называется однодоменной. При этом критический размер однодоменности домена зависит от баланса обменной энергии, энергии анизотропии и магнитостатической энергии внутри материала. В сферической однодоменной частице все магнитные моменты расположены вдоль оси анизотропии, а вклад в свободную энергию от обменного взаимодействия и анизотропии равен нулю. Магнитостатическая энергия примерно равна половине энергии одного домена, поэтому образование доменной стенки благоприятно для частиц, размер которых превышает критический размер однодоменности, который определяется как:

$$D_S = \frac{72\sqrt{A_{ex}M_S}}{\mu_0 M_S^2} \quad (1.11)$$

где A_{ex} – параметр «обменной жесткости».

Для разных материалов величина D_S варьируется в диапазоне от нескольких нанометров до 1 мкм. Из-за отсутствия доменной стенки процесс перемангничивания материала в однодоменном состоянии идет согласно теории Стонера-Вольфарта путем когерентного вращения вектора намагниченности. Оптимальные значения коэрцитивности могут быть получены в однодоменных магнитах с размерами частиц, близким к D_S , потому что при дальнейшем уменьшении размера может быть достигнут другой характеристический размер, называемый критическим диаметром суперпарамагнетизма D_{spm} . Магнитные моменты в однодоменных частицах с малым размером склонны к изменениям направления их вектора намагниченности из-за того, что их тепловая энергия становится больше энергии магнитной анизотропии. Коэрцитивность наноразмерных ферромагнитных частиц может превышать коэрцитивность объемных материалов почти на два порядка.

1.2 Кризис редкоземельных элементов и стратегия поиска новых магнитных материалов

В настоящее время выбор магнитного материала для определённого применения основан на соотношении между его ценой и производительностью. Несмотря на то, что гексаферритные магниты намного слабее редкоземельных, они составляют около 85 % всех продаваемых постоянных магнитов благодаря их меньшей цене. Тем не менее, меньший вес и размер устройств, основанных на редкоземельных материалах, делает

семейство магнитов Nd-Fe-B более предпочтительным. Неодимовые магниты составляют более 50 % от мировых продаж магнитов на долларовой основе [1]. Однако, из-за изменения экспортной политики Китая, цены на редкоземельные металлы в 2011 году сильно выросли. Несмотря на то, что на данный момент цены почти вернулись на прежние значения, в 2017 году также наблюдалось несколько пиков повышения цены на неодим. Аналитики связывают это с перспективой использования неодимовых магнитов в производстве двигателей для электротранспорта и применении в ветряных турбинах из-за повышенного интереса к возобновляемым источникам энергии. Данная ситуация всё же заставляет обратить внимание на возможности замены неодимовых магнитов, уменьшения затрат на их получение, а также переработку.

В основном, исследуются три подхода:

- уменьшение содержания тяжелых редкоземельных элементов (ТРЭ) в Nd-Fe-B магнитах, с сохранением их высокотемпературной производительности. Тяжёлые редкоземельные Dy или Tb необходимы для сохранения коэрцитивной силы материала с увеличением температуры до 200 °C;

- поиск новых ультра-высокопроизводительных материалов для замены редкоземельных магнитов;

- поиск новых, дешёвых материалов с максимальным энергетическим производением, которое лежит между ферритом и редкоземельными магнитами.

Значительный прогресс достигнут в первом подходе. Путём оптимизированной обработки и гранично-зерновой инженерии можно уменьшить содержание РЗМ в три раза с текущего уровня, доходящего до 10 вес. %.

Второй же подход проблематичен, так как $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ это магнит с производительностью близкой к идеальной, который обладает очень высоким значением энергетического произведения – 500 кДж/м³. Основным компонентом неодимового магнита является железо – дешёвый и распространённый ферромагнитный элемент с высокой намагниченностью насыщения. Большая константа анизотропии неодимового магнита в основном обеспечена лёгким редкоземельным элементом – неодимом Nd, момент которого расположен параллельно моменту железа. Небольшое количество третьего элемента – бора, необходимо, чтобы стабилизировать структуру с одноосной анизотропией.

Прошлый опыт с новыми материалами для постоянных магнитов указывает, что обычно необходимы годы оптимизации, чтобы достичь коэрцитивности, которая составляет только четверть от поля анизотропии (которое определяет максимальный предел коэрцитивности). Большие значение константы анизотропии достигаются за счёт

спин-орбитального взаимодействия. Сильная спин-орбитальная связь требует присутствия тяжёлых элементов, таких как 4d, 4f или 5d группы, которые являются дорогими. Поэтому неодимовые магниты очень непросто превзойти.

Эффективный поиск новых и привлекательных с точки зрения цены магнитных материалов требует осмысленного определения подходящих элементных комбинаций (систем). Четыре переходных металла Fe, Co, Ni и Mn могут быть выбраны в качестве основных элементов, так как они обладают высокими магнитными свойствами с точки зрения магнитного момента и температуры Кюри. Новые сплавы с большим содержанием переходных металлов (ПМ) и ферромагнитным упорядочением могут обладать высоким значением намагниченности насыщения. Из четырёх основных элементов можно выделить железо из-за его наибольшего магнитного момента, низкой цены и доступности. Стабилизация ферромагнитных структур переходных металлов может быть достигнута путём добавления предпочтительно немагнитных элементов, которые могут также улучшить магнитные свойства уже известных магнитотвёрдых сплавов. Это может быть достигнуто внедрением дополнительных примесных атомов в существующую структуру, или же замещением уже имеющихся атомов более подходящими. В любом случае, внедрённый примесный атом может влиять на расстояние между переходными металлами (ПМ–ПМ) кристаллической структуры сплава, увеличивая обменное взаимодействие, намагниченность насыщения и температуру Кюри. В итоге, можно рассмотреть следующее количество элементов: четыре элемента в качестве основы (Fe, Co, Ni, Mn) и 41 элемент в качестве примесных добавок для систем без редкоземельных элементов – с дополнительными семью элементами для систем, содержащих редкоземельные элементы.

На рисунке 1.2 представлено количество возможных элементных комбинаций, рассчитанных для двойных, тройных, четверных и пятерных систем (отдельно для комбинаций с редкоземельными элементами и без них) путем использования вычислительной комбинаторики. Видно, что количество возможных элементных комбинаций резко увеличивается при переходе на системы, содержащие больше элементов в составе.

Соответственно, существует примерно 4700 уникальных тройных систем, но это число увеличивается до 76000 для четырёхкомпонентных систем и достигает почти одного 1000000 уникальных пятикомпонентных систем. Очевидно, что такое количество возможных систем не может быть исследовано в разумный промежуток времени и поэтому необходимо идентифицировать наиболее перспективные системы для дальнейшего исследования.

Поэтому люди исследуют третий подход, в котором ищут новые перспективные магнитные материалы, которые хотя бы могли занять нишу между неодимовыми магнитами и ферритами [1].

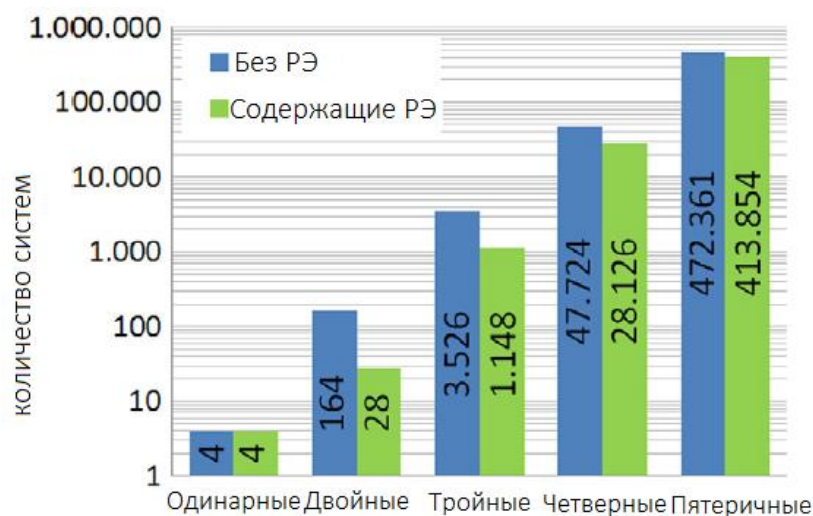


Рисунок 1.2 – Количество возможных систем [10]

1.3 Перспективные магнитотвердые материалы на основе 3d-переходных металлов со структурой типа $L1_0$

Тетрагональная химически упорядоченная фаза $L1_0$ образуется в некоторых соединениях на основе железа и имеет большие перспективы для магнитных запоминающих устройств или постоянных магнитов из-за высокой анизотропии и большой коэрцитивности. Источником ферромагнитных свойств является высокое значение M_s благодаря наличию Fe, а также наличие преимущественного направления намагниченности, обусловленного симметрией кристаллической структуры $L1_0$, так как она тетрагональна [11].

FePt

Начиная с 1935 года стало известно о том, что сплавы $L1_0$ FePt обладают высокой коэрцитивностью из-за высокой МКА ($K_1 = 6,6 \text{ МДж/м}^3$), но высокая цена помешала широкому применению этих сплавов. Тем не менее, явным преимуществом FePt над редкоземельными магнитами является то, что они очень пластичны, химически инертны и обладают высокой коэрцитивностью даже при размерах менее 10 нм [3].

При высокой температуре FePt представляет собой твердый раствор с ГЦК структурой типа A1. При этом ниже 1573 К (и до 973 К) сплавы состава 35–55 ат. % Pt

претерпевают переход типа порядок-беспорядок, в ходе которого начинает формироваться упорядоченная фаза $L1_0$. Поэтому традиционным способом получения упорядоченной фазы FePt $L1_0$ является отжиг разупорядоченной фазы FePt типа A1. В литературе было показано, что отжиг в случае FePt может приводить к увеличению коэрцитивности с 0,5 кЭ до 10 кЭ при температуре отжига 500 °C и 700 °C, соответственно. Однако, это также приводит к увеличению размеров частиц почти в 2 раза [12]. Известно, что отжиг при высоких температурах вызывает деградацию свойств наночастиц из-за их агрегирования и спекания [13]. В результате наночастицы могут терять однородность размеров и формы, что важно для их применений как в качестве магнитных материалов.

Поэтому разрабатывались различные методики, которые позволили бы снизить необходимую температуру отжига для превращения решетки из типа A1 в $L1_0$ [3]. Одним из таких методов является введение висмута даже в небольших концентрациях с его последующим выщелачиванием при помощи серной кислоты. Согласно авторам, добавки висмута распределяются по поверхности частиц в результате поверхностной сегрегации. Эта сегрегация приводит к появлению вакансий, которые в свою очередь увеличивают подвижность атомов Fe и Pt, позволяя им перестроиться в структуру $L1_0$. Такая методика позволила получать наночастицы FePt $L1_0$ с коэрцитивностью до 15,2 кЭ. [14].

Описанная выше необходимость высоких температур для отжига наночастиц, а также тот факт, что половина материала представляет собой достаточно дорогой элемент – Pt, является недостатками данного материала и ограничивает его применение в качестве материала для производства постоянных магнитов.

CoPt

Как и в случае системы $L1_0$ -FePt, сплавы CoPt с $L1_0$ упорядоченной ГЦТ структурой также долгое время рассматривались в качестве перспективного кандидата для магнитной записи сверхвысокой плотности из-за их высокой МКА ($K_1 = 4,9$ МДж/м³), химической стабильности и коррозионной стойкости. Однако, значения коэрцитивности у данного сплава сравнительно ниже, по сравнению со значениями для систем $L1_0$ -FePt. Это расхождение в основном связано с трудностями, связанными с получением образцов с однородным составом около 50:50 путем химического синтеза. Отклонение даже на 5 % от эквиатомного состава может привести к наличию в образце большой доли ГЦК фазы CoPt, и образцы будут проявлять магнитомягкие свойства даже после длительной высокотемпературной обработки [3]. В других работах было показано, что из-за того, что упорядоченные зерна CoPt $L1_0$ равномерно распределены в неупорядоченной ГЦК-матрице, они могут быть изолированы. Соответственно, перемагничивание

изолированных зерен CoPt будет происходить посредством когерентного вращения вектора намагниченности, что позволяет увеличить коэрцитивную силу образцов до 6,8 кЭ [6].

Наночастицы CoPt также были успешно синтезированы с помощью одностадийного жидкофазного химического синтеза в присутствии висмута [15], как и в случае с FePt [14]. Наличие висмута усиливало структурную упорядоченность, морфологию частиц и подавляло спекание наночастиц при последующем отжиге. Было показано, что такие наночастицы после термического отжига при 700 °С в течение 1 ч обладали коэрцитивностью около 14,6 кЭ. Однако, как и в случае с FePt, промышленное применение CoPt ограничивается высокой стоимостью не только платины, но и кобальта, так как он дороже железа.

Новый метод получения наночастиц MePt со структурой L1₀

В одной из недавних работ авторам удалось разработать легко масштабируемую стратегию синтеза, которую они называли восстановлением упорядоченных прекурсоров, и которую можно применять для синтеза высокоупорядоченных наночастиц со структурой L1₀ состава MePt (Me = Co, Ni, Pt) в более мягких условиях, чем обычные процессы, с точки зрения температуры и времени обработки. Это достигается благодаря упорядоченной структуре солей-прекурсоров $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6\text{PtCl}_6$, которая играет ключевую роль в придании системам определенной исходной степени химической упорядоченности, способствующей образованию упорядоченной фазы L1₀ после синтеза. Результаты показывают, что данная стратегия, которая раньше применялась только к системе FePt, является эффективным и универсальным методом синтеза для получения наночастиц сплава L1₀, включая системы, низкая температура упорядочения которых затрудняет или даже препятствует образованию тетрагональной фазы традиционными термическими обработками (например, FeNi) [16].

FeCo

В литературе было предсказано, что FeCo со структурой L1₀ должен обладать гигантской одноосной магнитокристаллической анизотропией вплоть до 10 МДж/м³ и высокой намагниченностью насыщения [17]. Однако, несмотря на благоприятные свойства и отсутствие дорогих элементов в составе, в настоящий момент так и не удалось получить массивный материал на основе FeCo L1₀. Сообщалось только об увеличении тетрагональности за счёт добавления третьих элементов в сплав, таких как B, N и V. Также тетрагональность этого сплава была увеличена за счёт использования

эпитаксиального роста как пленок, так и наночастиц [18]. Увеличение тетрагональности решетки не говорит о том, что в образце удалось стабилизировать упорядоченную тетрагональную структуру типа $L1_0$, поэтому нельзя говорить об успешном получении фазы $FeCo$ $L1_0$. Однако, тетрагонализация решеток также является перспективным методом увеличения анизотропии образцов и, соответственно, их магнитных свойств, поэтому данному методу в дальнейшем будет посвящен отдельный подраздел.

FeNi

Ещё одним перспективным материалом для производства на его основе постоянных магнитов является фаза $FeNi$ с тетрагональной структурой $L1_0$. Среди других материалов эта фаза состоит из дешевых и распространенных элементов – Fe и Ni , и действительно наблюдалась в природе, в отличие от $FeCo$. Поэтому, $FeNi$ $L1_0$ будет уделено повышенное внимание в данном обзоре.

Большинство ранее опубликованных фазовых диаграмм не указывали на существование фазы $Fe-Ni$ со структурой $L1_0$. Обычно в системе $Fe-Ni$ образуются твёрдые растворы или химически разупорядоченные сплавы с кубической структурой типа $A1$ (ГЦК), малой магнитокристаллической анизотропией, но высокой намагниченностью и температурой Кюри порядка 800 К. На рисунке 1.3 приведена кристаллическая структура данной фазы, которая представляет собой упорядоченный сплав, в котором атомные слои Fe и Ni уложены друг на друга вдоль оси с кристаллической структуры ГЦК, которой соответствует ось легкого намагничивания. Константа одноосной магнитной анизотропии данной фазы сильно коррелирует с параметром дальнего порядка S , который определяет степень упорядочения кристаллической решетки [19].

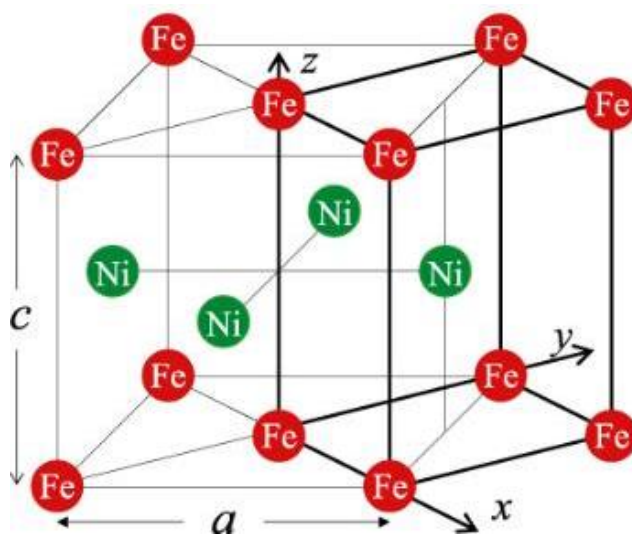


Рисунок 1.3 – Кристаллическая решетка фазы $FeNi$ со структурой $L1_0$ (справа) [19]

Сплавы FeNi известны как магнитомягкие материалы. Получение структуры L1₀ в системе FeNi существенно важно из-за тетрагонального искажения, которое сопутствует химическому упорядочению в этой структуре, что порождает ощутимую магнитокристаллическую анизотропию. FeNi такого типа наблюдался в каменных, каменно-железных и железных метеоритах [20].

Одной из первых работ, в котором сообщалось об увеличении коэрцитивной силы в поликристаллическом образце эквиатомного FeNi бомбардированного нейтронами в магнитном поле с константой анизотропии $K_1 = 0,32 \text{ МДж/м}^3$) [21]. Согласно Неелю, образование сверхструктуры было связано с «увеличением количества вакансий в решётке кристалла и сопутствующему увеличению диффузии и скорости упорядочения атомов. Облучение электронами даёт похожий эффект».

После этой публикации, учёные обнаружили FeNi L1₀ фазу в большом количестве метеоритов. Обычные скорости охлаждения метеоритов лежат в области 0,2–2000 К за миллион лет, что способствует большой дальности химического упорядочения при низких температурах (менее 600 К), при которых формируется фаза тетратаенита.

В дальнейшем исследователями были предприняты попытки получения данной фазы в лаборатории различными методами, которые бы увеличивали диффузию при низких температурах [22–26]. Например, работы, посвященные влиянию термических обработок на формирование тетрагональной фазы L1₀ в аморфных лентах FeNi, полученных методом ультражесткой пластической деформации [26] и быстрой закалки [25] показали, что путем длительного отжига (вплоть до 1200 часов) при температуре менее 400 °С можно стабилизировать фазу L1₀, хоть и в малых объемах. Как было отмечено выше, данная проблема обуславливается низкой степенью диффузии атомов при данной температуре.

В случае массивных порошковых образцов можно выделить две методики получения фазы тетратаенита. В первой работе был исследован низкотемпературный циклический процесс окисления-восстановления FeNi. В экспериментах микронные порошки железа, покрытые никелем, подвергались последовательному окислению в атмосфере 90 %/10 % Ar/O₂ и восстановлению в атмосфере чистого водорода при 623 К. Методом Мёссбауэровской спектроскопии было показано, что в образцах присутствует 19 вес. % фазы тетратаенита. Авторы отмечали, что обработка циклированием позволяет увеличить поверхностную диффузию в образцах, что в свою очередь приводит к получению фазы тетратаенита [27].

Еще одним методом, который позволяет синтезировать фазу тетратаенита, является метод азотирования и последующего деазотирования (или топотактической экстракции),

предложенный в одной из работ [28]. Методика заключается в формировании нитридов FeNi при помощи термической обработки в атмосфере аммиака. Согласно работе, после обработки в течение 10 ч и 50 ч в образце формируются нитридные фазы $\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$ и FeNiN, соответственно. После деазотирования упорядоченного нитрида FeNiN в атмосфере водорода его упорядоченная структура сохраняется, что позволяет получать образцы с упорядоченной структурой на основе FeNi, или тетраатаенита. На рисунке 1.4 представлены результаты исследования образцов методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ).

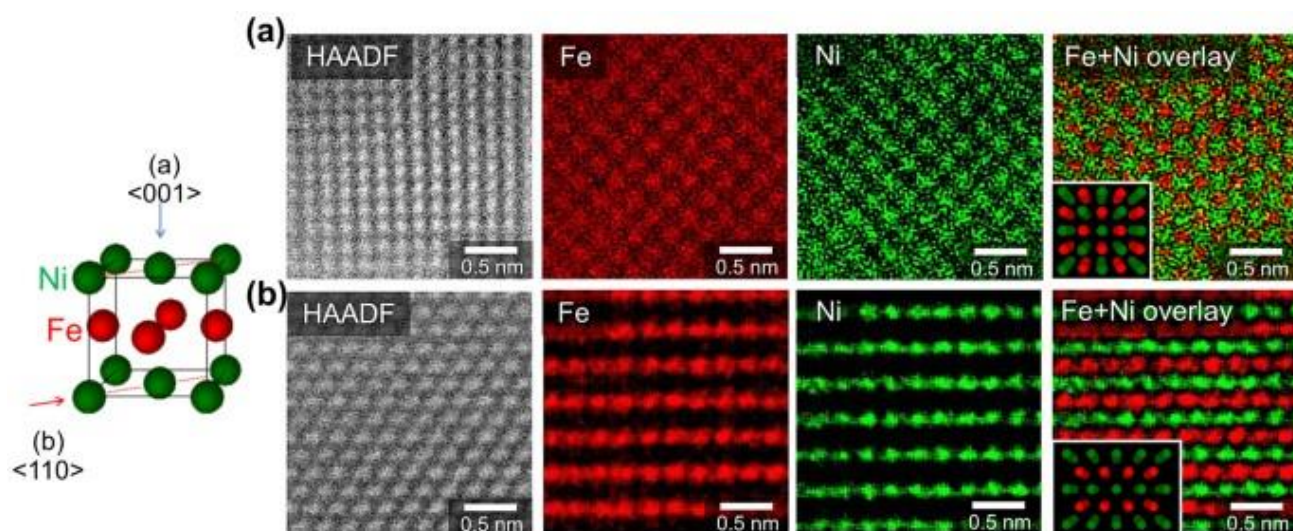


Рисунок 1.4 – Результаты исследования образцов методом СПЭМ после обработки методом азотирования с последующей топотактической экстракцией [28]

На рисунке видно, что в образце наблюдается упорядоченное расположение атомов, которое должно наблюдаться при формировании фазы тетраатаенита. Согласно авторам, данная методика позволяет получить в лаборатории однофазный порошковый образец фазы FeNi L_{10} с параметром порядка 0,71, что является одним из самых высоких значений параметра в литературе. Это позволило им увеличить коэрцитивность с 0,2 кЭ для неупорядоченного образца до 1,8 кЭ для упорядоченного. Впоследствии авторы выпустили еще несколько работ, в которых исследовали свойства получаемых данной методикой нитридов [29,30]. В недавней работе авторы исследовали механизм образования фазы FeNiN, которая и является прекурсором для получения фазы тетраатаенита, в наночастицах FeNi в процессе азотирования. Они обнаружили, что области азотированного FeNi, которые имели искаженную решетку, выступали предпочтительными зародышами для образования фазы FeNiN. Эти результаты, согласно авторам, позволяют в дальнейшем оптимизировать процесс получения фазы тетраатаенита

методом азотирования и последующей топотактической экстракции [31]. Также данным методом были получены тонкие пленки, содержащие фазу тетраэенита [32]. Авторы показали, что им удалось достичь изолирования зерен фазы FeNi L1₀, что позволило им получить высокую коэрцитивность в 2,5 кЭ, которая упала лишь на 15 % при нагреве образца до 600 К. Однако, кроме этой научной группы никто в литературе не сообщал ни об успешном формировании фазы тетраэенита методом азотирования, ни о каких-либо дополнительных исследованиях данного метода.

Термодинамические и кинетические параметры образования фазы FeNi L1₀ были исследованы на образце метеорита NWA 6259 с высоким содержанием тетраэенита [33]. На рисунке 1.5 представлены результаты, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии ДСК.

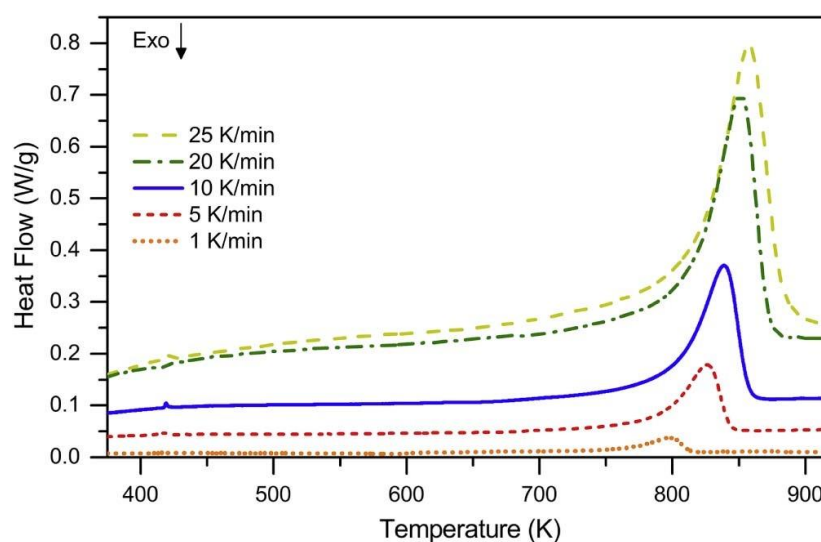


Рисунок 1.5 – ДСК кривые образцов метеорита для разных скоростей нагрева [33]

На рисунке видно, что в зависимости от скорости нагрева, меняется положение эндотермического пика, соответствующего разупорядочению фазы тетраэенита. По полученным данным авторы посчитали энтальпию разупорядочения фазы L1₀, которая составила $4,0 \pm 0,2$ кДж/моль. Затем авторы провели расчёт энтальпии образования данной фазы, и она составила $-4,4 \pm 0,6$ кДж/моль.

Исходя из полученных результатов, авторы предложили следующие способы увеличения скорости образования фазы L1₀:

- необходимо увеличение движущей силы фазового превращения, что возможно при добавлении соединений, образующих тройные сплавы, которые могут улучшить стабильность фазы L1₀;

– использовать методы синтеза, увеличивающие концентрацию вакансий, что возможно при наноструктурировании при низких температурах для обеспечения большого количества границ зёрен, которые способствуют перестройке решетки [33].

Таким образом, как уже было отмечено выше, фаза тетратаенита является наиболее перспективной среди упорядоченных фаз со структурой $L1_0$ для производства на её основе постоянных магнитов. В литературе и в настоящее время появляются работы, которые бы исследовали, какими дополнительными методами можно способствовать формированию упорядоченной фазы FeNi. Более того, теоретические работы показывали, что путем получения сплавов типа $\text{FeNi}_{1-x}\text{Co}_x$ со структурой $L1_0$ можно дополнительно увеличить магнитокристаллическую анизотропию в сплавах в 4,5 раза по сравнению с образцом без добавления Co [34].

1.4 Увеличение магнитокристаллической анизотропии за счёт тетрагонализации кристаллической решетки

Тетрагонализация решеток также может привести к увеличению магнитной анизотропии в материалах. В прошлом подразделе тоже описывались перспективные материалы с тетрагональной решеткой, но их особенностью была именно упорядоченность расположения атомов в этой тетрагональной решетке. В данном подразделе речь пойдет про тетрагонализацию решеток путем «внешних» воздействий.

Как уже было отмечено выше, после предсказания высоких значений МКА и намагниченности в FeCo с тетрагональной структурой были предприняты попытки формирования в нем упорядоченной тетрагональной структуры $L1_0$, которые не увенчались успехом. Однако, в литературе были описаны методы тетрагонализации его решетки различными методами: введением легирующих элементов в сплавы и эпитаксиальным ростом на «подложке» с иным параметром решетки.

Добавление третьих элементов

В этом методе ожидается, что небольшие атомы (например, B, C, N) при их внедрении в структуру FeCo могут растянуть ось c и стабилизировать гранцентрированную тетрагональную (ОЦТ) решетку. В литературе действительно показывалось, что путём добавления V и N в решетку FeCo можно способствовать превращению ГЦК структуры в ОЦТ. Легированием удалось достичь значений соотношения параметров решеток c/a вплоть до 1,25, что позволило достичь значения $K_1 = 10^6$ Дж/м³. При этом тетрагональное искажение сохранялось и при толщине пленки

около 100 нм, что в какой-то мере является даже массивным образцом [35]. Однако, образцы обладали очень малой коэрцитивностью, что затрудняет использование таких материалов для производства постоянных магнитов, так как коэрцитивность определяет энергетическое произведение магнита [18].

Эпитаксиальный рост

В данном случае ожидается, что при эпитаксиальном росте FeCo на подложке с меньшей постоянной решетки, решетка FeCo будет сжиматься вдоль оси a , и при сохранении объема решетки, увеличивать постоянную c , что должно привести к получению ОЦТ структуры с параметром c/a до 1,4. В литературе сообщалось об увеличении тетрагональности FeCo данным методом путем использования Pt [36,37], Pd [38], Ir и Rh [39] в качестве подложек для эпитаксиального роста, что приводило к увеличению констант анизотропии до 10^6 Дж/м³. Однако, как и в случае с первым методом, коэрцитивность таких пленок была мала. Другой проблемой данного метода стал тот факт, что наведенная тетрагональность сохранялась только на некоторое число слоев FeCo, что не позволяло делать массивные образцы, ограничивая толщину пленок до 5 нм [18].

Исследования проводились не только на тонких пленках, но и на порошковых материалах, которые представляют больший интерес для постоянных магнитов из-за того, что позволяют производить на их основе массивные магнитные материалы. Например, эксперименты в наноструктурах типа «ядро-оболочка» $L1_0$ -AuCu/FeCo [40] показали, что возможно увеличение анизотропии наночастиц FeCo. Авторы сообщали, что отжиг полученных наночастиц «ядро-оболочка» приводит к фазовому переходу AuCu из ГЦК структуры в структуру $L1_0$, что в свою очередь приводит к тетрагональным искажениям решетки FeCo. Это позволило авторам увеличить коэрцитивность образца с 50 Э до 800 Э.

На рисунке рисунке 1.6а представлена зависимость коэрцитивности образцов от толщины оболочки и соотношения Fe:Co в образцах. Видно, что они значительно влияют на значение коэрцитивности оболочки.

На рисунке видно, что выше критической толщины оболочки (3,17 нм) тетрагональность структуры уменьшается, и оболочка FeCo возвращается к ОЦК-структуре. Соответственно, при дальнейшем увеличении толщины значение H_C оболочки FeCo уменьшается.

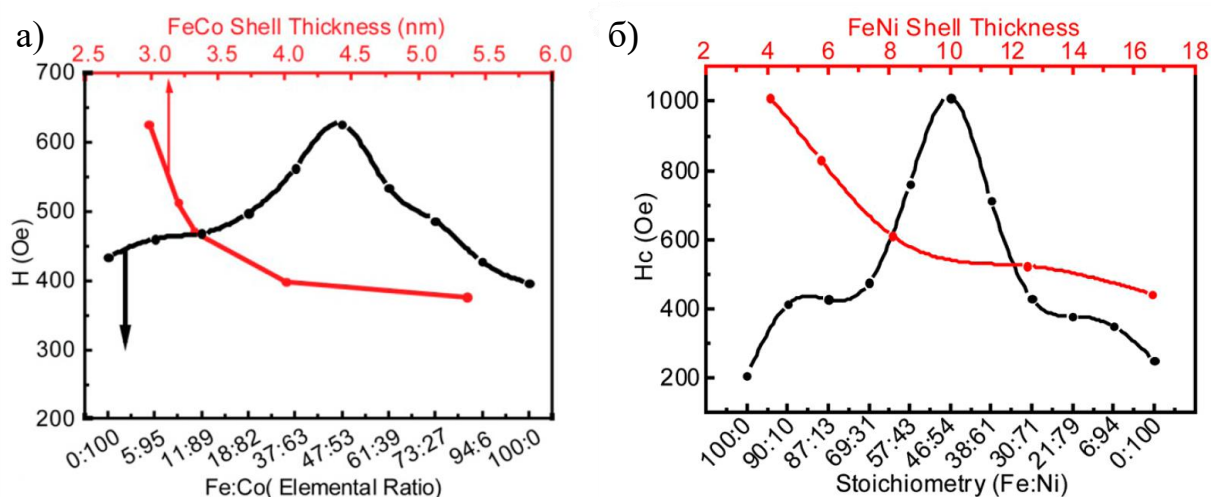


Рисунок 1.6 – Графики зависимости коэрцитивности от толщины оболочки и составов образцов для наночастиц «ядро-оболочка». а) AuCu L1₀/FeCo [40]; б) AuCu L1₀/FeNi [41]

На ПЭМ микрофотографиях в работе было показано, что толщина наночастиц CuAu составляет около 10 нм. Таким образом, при толщине тетрагонально-искаженного FeCo всего около 3 нм, доля магнитного материала в таких наночастицах мала, что приведёт к низкой объёмной намагниченности образца, так как большую долю занимает немагнитная частица CuAu.

Такой же подход авторы затем использовали для получения тетрагонально-искаженной решетки FeNi [41]. На рисунке 1.6б тоже представлена зависимость коэрцитивности от состава и толщины оболочки. Авторы сообщают об увеличении коэрцитивности до 720 Э и 1 кЭ для сферических и анизотропных наночастиц, соответственно.

Увеличение тетрагональности путём эпитаксиального роста действительно является перспективным методом увеличения анизотропии и коэрцитивности магнитных материалов. Однако, необходимы дополнительные исследования в области данного метода, чтобы увеличить критическую толщину, выше которой структура релаксирует и тетрагональное искажение пропадает. Также необходимо получение более однородных образцов, чтобы увеличение анизотропии приводило к увеличению их коэрцитивности.

1.5 Дополнительный вклад от анизотропии формы

Магнитные свойства образцов также можно оптимизировать за счёт изменения их морфологии. Например, при получении анизотропных частиц можно получить

дополнительный вклад от анизотропии формы, что приведет к увеличению магнитных свойств образцов.

Например, гексагональный (ГЦП) Со обладает высокой магнитокристаллической анизотропией, которую можно увеличить за счёт анизотропии формы. На рисунке 1.7 представлено развитие анизотропии в ГЦП Со при его получении в виде наночастиц и наностержней.

Ось легкой намагниченности кобальта лежит вдоль оси c решетки. При этом верхний предел поля анизотропии для наночастиц составляет 7,6 кЭ. Соответственно, при получении наностержней Со, в которых ось анизотропии формы и ось МКА будут совпадать, верхний предел поля анизотропии составит около 16,5 кЭ [6].

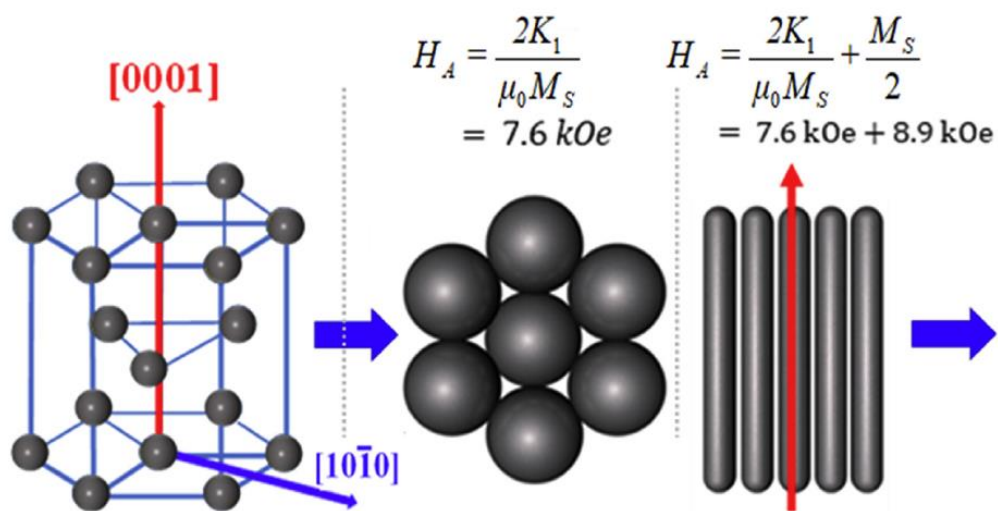


Рисунок 1.7 – Изменение анизотропии в ГЦП кобальте [6]

На рисунке 1.8а представлены результаты микромагнитного моделирования наностержней с различным диаметром и соотношением сторон. Полученные результаты свидетельствуют о том, что коэрцитивное поле увеличивается с увеличением соотношения сторон до значения 10, после чего коэрцитивное поле практически не изменяется. Также видно, что при увеличении диаметра наблюдается уменьшение коэрцитивности. Сравнение значений H_C , рассчитанных для соотношения сторон 8, и экспериментальных значений H_C , измеренных для образцов со средним соотношением размеров от 6 до 9, представлено на рисунке 1.8б. Видно, что расчётные значения H_C сравнимы с экспериментальными.

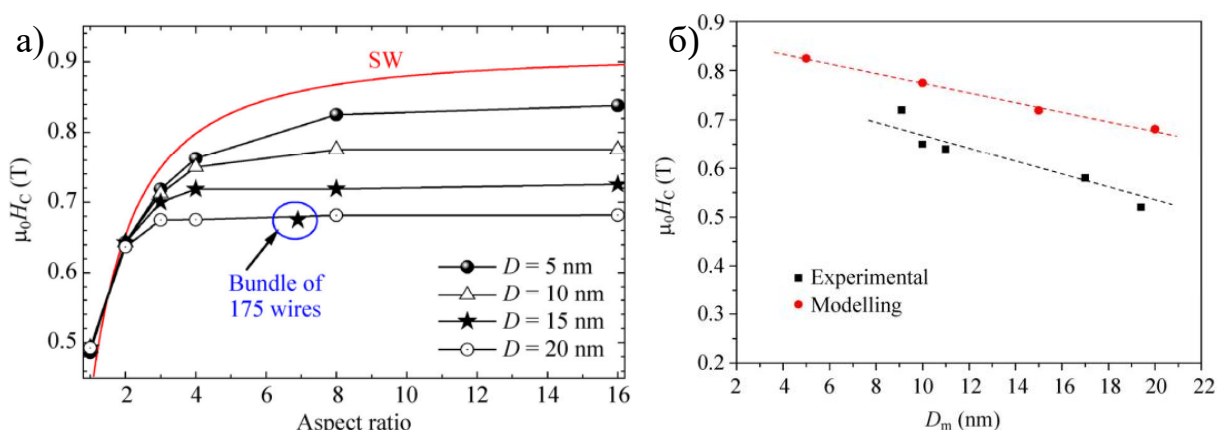


Рисунок 1.8 – Результаты микромагнитных моделирований и экспериментов для различных наностержней Co. а) график зависимости коэрцитивности от диаметра наностержней и их соотношения сторон; б) теоретические и экспериментальные значения коэрцитивности для наностержней различного диаметра [42]

В другой работе авторам удалось получить коэрцитивность 7 кЭ для разупорядоченного массива наностержней диаметром 15 нм. Как было отмечено выше, так как направления оси магнитокристаллической анизотропии и оси анизотропии формы совпадают, путём упорядочения ГЦП наностержней Co были достигнуты значения коэрцитивности 10,6 кЭ и 12,5 кЭ при комнатной температуре, что выше поля анизотропии только от МКА. Это позволило получить значения энергетического произведения 350 кДж/м³. Также авторы показали, что распределения длин наностержней очень важно для конечных свойств материала, так как их разнородность может привести к падению $|BH|_{\text{MAX}}$ на величину до 25 % [43,44].

В случае использования наностержней для максимизации энергетического произведения постоянных магнитов на их основе необходимо найти оптимальное значение плотности упаковки, при которой: 1) ещё будет иметь место вклад от анизотропии формы, увеличивающий коэрцитивность образцов, 2) будет наблюдаться высокая доля магнитной фазы в образцах и, следовательно, высокая объемная намагниченность образцов (проблема компактирования постоянных магнитов на основе наностержней также будет описана далее в работе).

1.6 Обменно-связанные композиты

Обменное взаимодействие между наночастицами также является эффективным способом управления магнитными свойствами материалов. В 1991 году Kneller и Hawig предложили новый тип магнитных материалов – обменно-связанных, в которых

намагниченность магнитотвердой фазы можно увеличить за счёт добавления магнитомягкой с высоким значением M_s . Однако, необходимо чтобы фазы были обменно-связаны на наномасштабном уровне на границе раздела фаз [45].

Схематическое представление эффекта от получения обменно-связанных композитов представлено на рисунке 1.9.

Exchange-spring

Обменно-связанные композиты на основе магнитотвердых и магнитомягких фаз в английской литературе называют “exchange-spring magnets”. В данном случае обменная связь на границе раздела фаз позволяет получать композитную систему, в которой магнитотвердая фаза обеспечивает высокую анизотропию и, соответственно, высокую коэрцитивную силу, в то время как магнитомягкая фаза обеспечивает большую намагниченность насыщения. Теоретические работы предсказывали, что энергетическое произведение таких магнитов может значительно превосходить энергетическое произведение составляющих фаз по отдельности. Однако, достижение максимальной мощности в таких магнитах затрудняется из-за неоднородности фазового состава, качества границы раздела и текстуры [19].

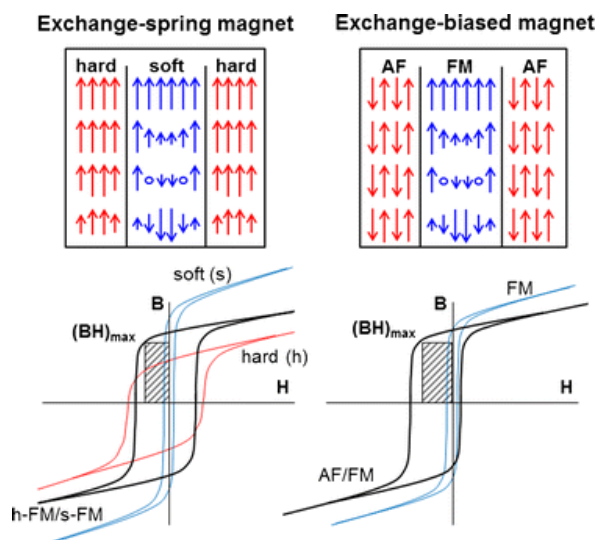


Рисунок 1.9 – Схема обменно-связанных композитов разного типа и соответствующие им петли гистерезиса [19]

Exchange-bias

Второй тип обменно-связанных композитов, “exchange-bias magnets” состоит из магнитотвердых и антиферромагнитных фаз. Поскольку характеристическая длина магнитного обменного взаимодействия очень мала, необходимо, чтобы контакт

ферромагнитной и антиферромагнитной фаз на поверхности раздела был максимален. Тогда антиферромагнитный материал будет обеспечивать дополнительный вклад в общую анизотропию образца, который будет приводить к сдвигу петли гистерезиса, что в свою очередь приведет к увеличению коэрцитивности и остаточной намагниченности образца. Также в данных системах необходимо, чтобы температура Нееля T_N (при которой происходит переход из антиферромагнитного в парамагнитное состояние) антиферромагнитной фазы, была ниже, чем температура Кюри T_C (при которой происходит переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние) ферромагнитной фазы. Это нужно, чтобы при охлаждении образца в магнитном поле, антиферромагнитная фаза проходила температуру Нееля в ферромагнитном состоянии магнитотвердой фазы, что позволит получить предпочтительную ориентировку спинов в первой [19].

Текущие проблемы в получении обменно-связанных композитов

В настоящее время для использования обменно-связанных композитов для производства постоянных магнитов необходимо найти решение проблемам, которые возникают на различных этапах получения таких постоянных магнитов: компактирование, текстурирование, масштабирование производства [46]. Сначала рассмотрим две самые важные проблемы, которые определяют мощность постоянного магнита.

Компактирование

Опишем важность процесса компактирования на свойства получаемых постоянных магнитов на основе наностержней. В литературе были описаны несколько методов получения таких постоянных магнитов: холодное [47,48] и горячее [48] прессования, которые проводили при комнатной и повышенной температурах (180 °C), соответственно.

В первой работе [47] авторы показали, что магнитные свойства спрессованных наностержней Co сильно зависят от плотности упаковки и диаметра наностержней. При увеличении диаметра наностержней происходит падение их коэрцитивности, что согласуется с результатами моделирования (см. рисунок 1.8a). При этом для всех диаметров наностержней наблюдается уменьшение коэрцитивности при достижении определенной плотности их упаковки. Авторы связывают это с уменьшением поля образования доменов обратного знака из-за увеличения взаимодействия между наностержнями при уменьшении расстояния между ними, что приводит к уменьшению вклада от анизотропии формы.

В другой работе авторы сначала показали, что компактированные образцы на основе наностержней обладают петлей гистерезиса с малой прямоугольностью

($M_R/M_S = 0,61$). Для производства постоянных магнитов это достаточно малое значение, поэтому на следующем этапе наностержни высушивались в магнитном поле. Прямоугольность петли для полученных образцов в виде гранул, состоящих из упорядоченных наностержней, была близка к 1. На рисунке 1.10 представлен второй квадрант петли гистерезиса для образцов, которые были спрессованы из наностержней разного диаметра и при разном давлении.

На полученных кривых видно, что образцы, спрессованные из наностержней малого диаметра, обладают малой намагниченностью, что авторы связывают с большей долей оксидной фазы и органических продуктов реакции на таких наностержнях. Уменьшение коэрцитивности при увеличении диаметра авторы объясняют уменьшением вклада от анизотропии формы для таких образцов, а также разрушением наностержней при их обработке высоким давлением. Максимального значения энергетического произведения в 65 кДж/м^3 удалось достичь для образцов, спрессованных из наностержней большего диаметра, несмотря на их меньшую коэрцитивность, что объясняется большей долей магнитной фазы и более высокой общей намагниченностью [48].

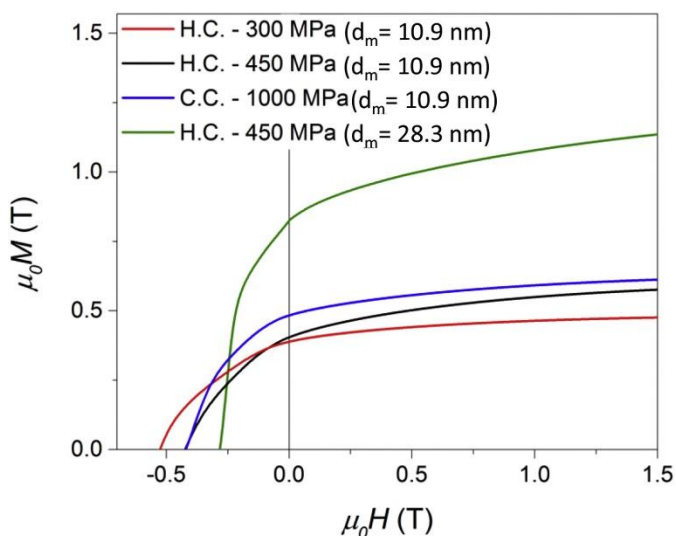


Рисунок 1.10 – Второй квадрант петли гистерезиса для образцов, спрессованных при различных параметрах и их наностержней S_o разного диаметра [48]

Таким образом, плотность образцов, степень упорядочения и значения коэрцитивной силы, достигаемые в нанокompозитных магнитах, зависят от используемого процесса уплотнения из-за его воздействия на конечную структуру композитов. В случае получения нанокompозитов из порошковых материалов важным моментом является предотвращение роста частиц или зерен, которое может привести к разрушению обменной связи между фазами композита, так как обменное взаимодействие – близкодействующее.

Например, высокотемпературное спекание, которое в настоящее время используется для изготовления спрессованных магнитов металлургическими способами, не может быть использовано для получения постоянных магнитов на основе обменно-связанных композитов. В литературе отмечались новые способы уплотнения объемных наноструктурированных постоянных магнитов: проводимые или при низких температурах (вплоть до комнатной); в течение малого времени воздействия (до микросекунд); или использующие высокое давление (до десятков ГПа). Это позволит проводить более тщательный контроль параметров обработки, что будет способствовать уменьшению роста зерен, а в некоторых случаях и уменьшению их размеров [46].

Текстурирование

Как уже было отмечено ранее, наноструктурирование магнитотвердых и магнитомягких материалов важно с точки зрения получения новых безредкоземельных постоянных магнитов. Однако в полученных нанокompозитах часто отсутствует предпочтительная кристаллографическая ориентировка и гомогенность размеров зерен, что приводит к ухудшению магнитных свойств таких композитов.

Важность текстурирования была показана в одной из работ [49]. В этом исследовании было описано получение анизотропного объемного нанокompозита путем многоступенчатой деформации. Композит при этом состоял из ориентированных стержнеобразных зерен SmCo магнитотвердой фазы и равноосных зерен Fe(Co) магнитомягкой фазы (≈ 28 вес. %), а также малым размером (≈ 10 нм). На рисунке 1.11 представлено сравнение энергетического произведения для отдельных составляющих композита, а также для изотропного и анизотропного обменно-связанного композита.

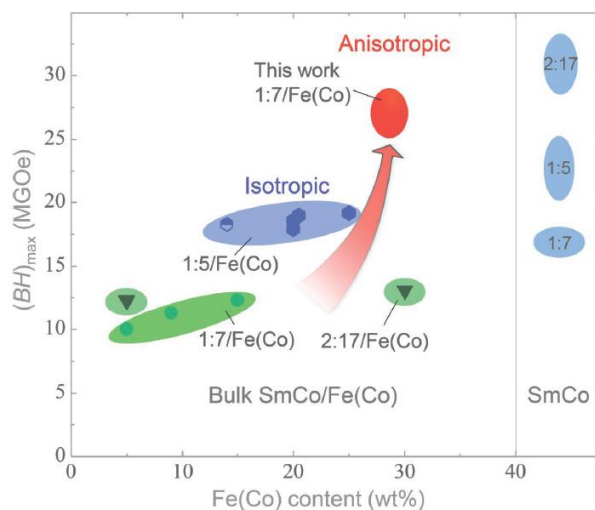


Рисунок 1.11 – Сравнение энергетического произведения для различных систем [49]

На картинке видно, что авторам удалось увеличить энергетическое произведение путем текстурирования на 50 % по сравнению с изотропным композитом (160 и 240 кДж/м³, соответственно), а также удалось превзойти значение для индивидуального компонента композита – SmCo₇ на 58 %. Также авторы отмечают, что их образцы обладают энергетическим произведением, сравнимым со значением для коммерческих однофазных анизотропных магнитов на основе SmCo₅ и Sm₂Co₁₇, в которых на 39 и 18 вес. % большее содержание редкоземельного элемента Sm [49].

В другой работе эффект от получения текстурированных образцов был исследован для массива наностержней Co/CoO [50]. На рисунке 1.12 представлены полученные авторами зависимости коэрцитивности H_c и поля обменного смещения H_{EB} для текстурированных и нетекстурированных образцов.

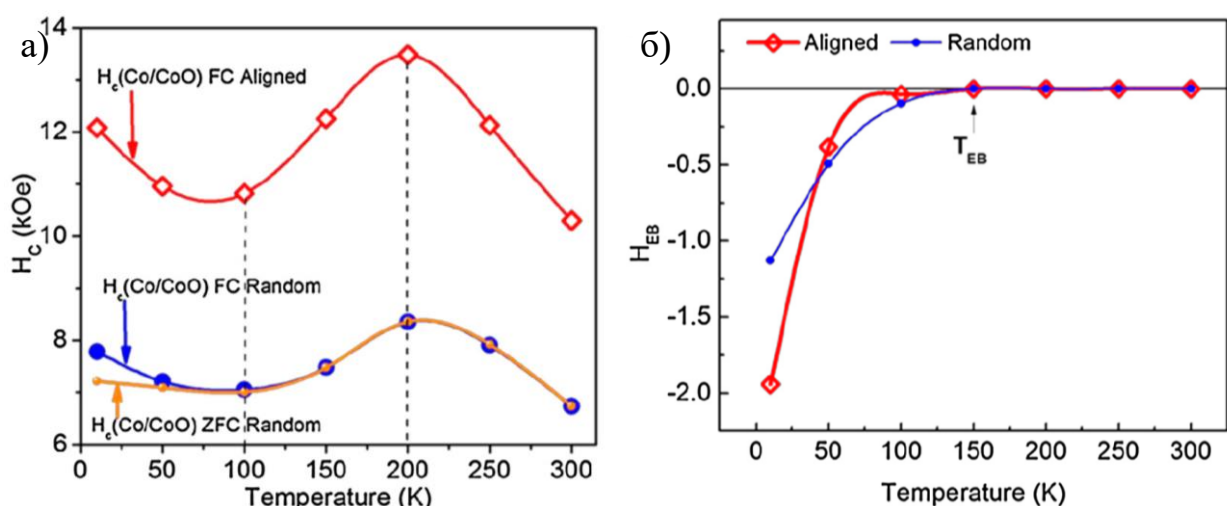


Рисунок 1.12 – Влияния текстурирования на магнитные свойства обменно-связанных композитов. а) температурная зависимость коэрцитивности; б) температурная зависимость поля обменного смещения [50]

На графиках видно, что для упорядоченных наностержней наблюдается не только увеличенная коэрцитивность, но и увеличенное поле обменного смещения. При этом для температурной зависимости коэрцитивности в обоих случаях наблюдается пик при температуре 200 K, который авторы связывают с конкурирующими вкладами от спинов ферромагнитной и антиферромагнитной фаз. Также видно, что поле обменного смещения для упорядоченных наностержней было выше почти в 2 раза по сравнению с изотропными образцами [50].

Другими авторами были проведены моделирования наностержней с ферромагнитным ядром и антиферромагнитной оболочкой Co/CoO [51]. Авторы показали, что обменная связь ферромагнитного ядра с антиферромагнитной оболочкой приводит к

возникновению слабого поля обменного смещения и уменьшению коэрцитивной силы по сравнению с отдельным ферромагнитным стержнем в случае, если и ядро и оболочка монокристалличны. При этом поликристалличность оболочки позволяет получать значения коэрцитивной силы, сравнимые с непокрытым стержнем, но при этом наблюдается уменьшение поля обменного смещения [51,52].

Результаты приведенных выше работ показывают, что путем создания анизотропности как частиц, так и зерен составляющих нанокompозит можно не только увеличивать коэрцитивность образцов, но и изменять результирующие магнитные свойства таких нанокompозитов. Влияние текстуры ядра Co на магнитные свойства получаемых композитов Co/CoO пока не было исследовано в литературе ни теоретически, ни экспериментально.

Масштабирование

После получения постоянного магнита на основе обменно-связанного композита с высоким энергетическим произведением путем формирования в нем нужной микроструктуры (в том числе анизотропной), а также прессования при условиях, которые бы не приводили к деградации его структуры, остаётся вопрос масштабируемости лабораторных образцов до промышленных постоянных магнитов. Ожидается, что масштабирование будет влиять на конечные свойства промышленно производимых постоянных магнитов, так как условия получения и обработки нанокompозитов необходимо будет повторно оптимизировать. Также необходимо будет учесть переработку прекурсоров, растворителей, восстановителей и других компонентов, чтобы ограничить стоимость и потенциальное воздействие на окружающую среду промышленного синтеза нанокompозитных постоянных магнитов [46].

Выводы по литературному обзору и постановка целей диссертации

В настоящее время одними из самых высокопроизводительных магнитов являются постоянные магниты на основе редкоземельных элементов, например, неодимовые магниты. Однако, из-за изменения экспортной политики Китая, цены на редкоземельные металлы сильно выросли в 2011 году. Несмотря на то, что на данный момент цены вернулись почти на прежние значения, в 2017 году также наблюдалось несколько пиков повышения цены на неодим. Аналитики связывают это с перспективой использования неодимовых магнитов в производстве двигателей для электротранспорта и применении в ветряных турбинах из-за повышенного интереса к возобновляемым источникам энергии. Данная ситуация всё же заставляет обратить внимание на возможности замены неодимовых магнитов, уменьшения затрат на их получение, а также переработку.

В основном, исследовались три подхода:

– Уменьшение содержания редкоземельных элементов в редкоземельных магнитах.

В данном подходе уже был достигнут определенный прогресс.

– Поиск новых высокопроизводительных постоянных магнитов для замены редкоземельных. Этот подход проблематичен, так как с точки зрения магнитных свойств неодимовые магниты очень тяжело превзойти.

– Поиск новых, дешёвых материалов с максимальным энергетическим производением, которое лежит между ферритом и редкоземельными магнитами. Данный подход является более реалистичным, поэтому в литературе в настоящее время исследуется, каким образом можно увеличить энергетическое производение уже известных материалов.

Можно выделить следующие методы увеличения свойств известных магнитотвердых материалов:

– *Получение тетрагональных упорядоченных сплавов.* Тетрагональная химически упорядоченная фаза $L1_0$ образуется в некоторых соединениях на основе железа и имеет большие перспективы для магнитных запоминающих устройств или постоянных магнитов из-за высокой анизотропии и большой коэрцитивности. Источником ферромагнитных свойств является высокое значение M_s благодаря наличию Fe, а также наличие преимущественного направления намагниченности, обусловленного симметрией кристаллической структуры $L1_0$, так как она тетрагональна. Известны следующие соединения с данной структурой: FePt, CoPt, FeCo и FeNi. Применение первых двух фаз проблематично из-за наличия в составе дорогого элемента – платины и необходимости высокотемпературных обработок для формирования тетрагональной фазы, что приводит к

деградации свойств. В настоящее время исследуются пути, которые позволят уменьшить необходимую температуру обработки материалов этого состава. Если говорить про фазы без платины, то в литературе давно было предсказано, что FeCo L1₀ должен обладать очень высокими значениями магнитокристаллической анизотропии. Однако, на данный момент так и не удалось сформировать упорядоченную тетрагональную фазу FeCo, а только тетрагонально исказить разупорядоченную решетку. В свою очередь, FeNi L1₀ (тетратаенит) обнаруживали в метеоритах, в которых процессы диффузии шли миллионы лет, что позволило произойти превращению из неупорядоченной структуры в упорядоченную. В дальнейшем в лаборатории были предприняты различные попытки, которые бы позволили увеличить диффузию при низких температурах и, соответственно, способствовали бы переходу «беспорядок-порядок», лимитирующему процесс формирования структуры L1₀. Однако, обычно сообщалось только о небольшом наличии тетрагонально упорядоченной фазы в образцах. Для получения порошковых образцов тетратаенита в литературе использовали обработку циклированием реакций окисления и восстановления микронных порошков железа, покрытые никелем. Сообщалось, что такая обработка позволяет увеличить поверхностную диффузию и способствовать процессу упорядочения, что привело к стабилизации 20 вес. % фазы тетратаенита. В другой работе авторы сообщали о получении однофазных образцов тетратаенита методом азотирования и последующей топотактической экстракции, но никакими другими авторами их результат подтвержден не был.

– *Увеличение тетрагональности решетки.* Увеличение тетрагональности путём эпитаксиального роста действительно является перспективным методом увеличения анизотропии и коэрцитивности магнитных материалов. В литературе было описано, что можно увеличивать тетрагональность за счёт добавления третьих элементов, и тетрагональность сохраняется вплоть до 100 нм (что можно отнести к объемным материалам), но коэрцитивность таких материалов была мала. Второй метод – эпитаксиальный рост на подложках с подходящей постоянной решетки также позволяет увеличивать тетрагональность образцов. Работы проводились как на тонких пленках, так и на нанопорошках. Однако, тетрагональность удавалось сохранять только до небольшой толщины в 5 нм, выше которой происходила релаксация решетки.

– *Использование анизотропии формы.* Использование анизотропии формы также показало, что можно увеличивать коэрцитивность образцов за счёт дополнительного вклада от анизотропии формы. Однако, в данном случае необходимо найти оптимальную плотность упаковки таких образцов для баланса между наличием достаточной доли магнитной фазы в образцах (которая уменьшается при уменьшении плотности упаковки,

так как растёт доля немагнитной фазы) и высокой коэрцитивностью (которая уменьшается при увеличении плотности упаковки из-за большего взаимодействия между анизотропными частицами, и, соответственно, уменьшением вклада от анизотропии формы)

– *Получение обменно-связанных композитов.* Обменное взаимодействие между наночастицами также является эффективным способом управления магнитными свойствами материалов. В литературе описываются два типа таких композитов, на основе магнитотвердых и магнитомягких ферромагнитных фаз и на основе ферромагнитных и антиферромагнитных фаз. Однако, для использования обоих типов композитов в качестве постоянных магнитов, необходимо решить некоторые связанные с ними проблемы. Первой проблемой является компактирование для получения объемных материалов, так как оно может влиять как на плотность упаковки, так и на анизотропию частиц и разрушение обменной связи между фазами. Все это негативно сказывается на магнитных свойствах таких материалов. В литературе было показано, что получение текстуры в образцах действительно приводит к увеличению магнитных свойств таких материалов за счёт большего энергетического произведения. Также было показано, что за счёт анизотропии самих зерен компонентов композита можно контролировать результирующие свойства обменно-связанных композитов.

На основе проведенного литературного обзора была поставлена цель данной диссертации, которая заключалась в исследовании способов увеличения анизотропии в различных материалах на основе 3d-переходных металлов. В частности:

– Будут предприняты попытки формирования тетрагональной фазы тетратаенита методом циклирования окислительно-восстановительных реакций. При этом в качестве прекурсоров будут использоваться наноструктурированные порошки FeNi, которые обладают увеличенной долей поверхностных атомов, что должно привести к получению большей доли тетратенита в образцах. Также будет исследована возможность формирования тетратаенита в порошковых образцах методом азотирования и последующей топотактической экстракции. В случае подтверждения успешности методики планируется использовать данный метод для формирования тетратаенита в монокристаллических образцах FeNi, что позволило бы более полно исследовать её свойства с точки зрения перспективности для применения в качестве постоянного магнита.

– Также будут разработаны методики получения наночастиц со структурой «ядро-оболочка» состава CuAu/FeNi. Для данной методики необходимо проведение дополнительных исследований с целью определения влияния текстуры «ядер» CuAu на

свойства «оболочки» FeNi после отжига, а также увеличение доли магнитной тетрагонально-искаженной фазы. Для этого будет проводиться восстановление из соответствующих солей при помощи двух различных восстановителей с разной восстановительной способностью.

– Последней целью диссертации станет получение обменно-связанных композитов на основе антиферромагнитных и ферромагнитных фаз. Для этого будут использоваться ориентированные массивы наностержней состава Co/CoO, так как оксиды кобальта антиферромагнитны. Для композитов будет исследовано влияние текстуры на результирующие магнитные свойства образцов. Ожидается, что путем изменения текстуры ядра и оболочки можно будет контролировать свойства композитов, получая либо увеличенную коэрцитивность, либо увеличенное поле обменного смещения.

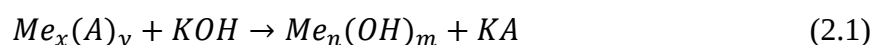
Глава 2. Материалы и методы исследования

2.1 Методы получения тетрагональной фазы FeNi со структурой L1₀

2.1.1 Метод циклирования окислительно восстановительных реакций

Получение исходных нанопорошков

Получение нанопорошков необходимых металлов и их композиций в работе проводилось путем восстановления гидроксидов соответствующего состава. Гидроксиды были получены методом химического со-осаждения, который можно описать реакцией:



где A – анионы NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} ;

K – катионы Na^+ , NH_4^+ ;

Me – катионы Fe^{+3} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} ;

x, y, n, m – коэффициенты.

Схема установки для получения необходимых гидроксидов методом химического осаждения представлена на рисунке 2.1.

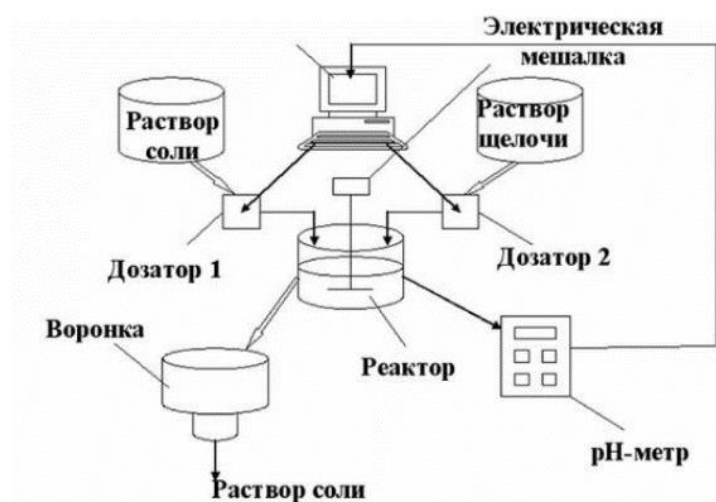


Рисунок 2.1 – Схема установки для получения гидроксидов методом осаждения [13]

Методика заключается в следующем:

– На первом этапе были получены исходные растворы. *Раствором соли* выступал смешанный раствор солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 10 вес. %. *Раствором щелочи* – NaOH с такой же концентрацией.

– На следующем этапе при помощи *электрической мешалки* в *реакторе* смешивались исходные растворы.

– Скорость подачи раствором в реактор регулировалась *дозаторами* таким образом, чтобы водородный показатель pH в растворе был постоянным, в диапазоне 9–11. Для контроля водородного показателя использовался *pH-метр*.

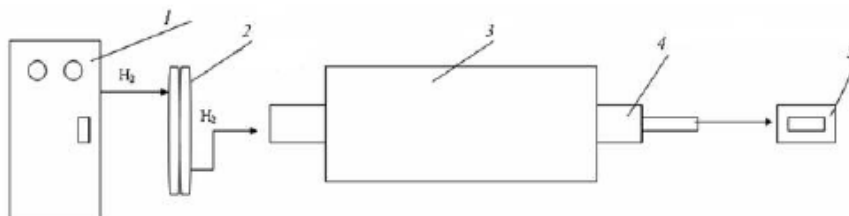
– Нерастворимый осадок, полученный в результате реакции, фильтровали при помощи *воронки Бюхнера*.

– Путем декантации в несколько этапов осадок отмывался от продуктов реакции. Степень отмывки контролировалась путем измерения pH раствора.

– Отмытый осадок, состоящий из смеси необходимых гидроксидов, высушивали в муфельной печи при температуре 50 °C (323 K) в течение 24 часов.

– Высушенный осадок был помолот до порошкообразного состояния.

Полученный помолотый порошок на следующем этапе был металлизирован путем восстановления в атмосфере водорода, согласно рисунку 2.2



1 – генератор водорода; 2 – система осушки водорода; 3 – печь сопротивления; 4 – кварцевая трубка; 5 – анализатор влажности

Рисунок 2.2 – Схема установки для восстановления гидроксидов

Методика заключалась в следующем:

– Порошок гидроксида в корундовой лодочке помещался *кварцевую трубку*, которая, в свою очередь, помещалась в *печь сопротивления*.

– Газообразный водород, необходимый для восстановления гидроксида, был получен при помощи *генератора водорода*. Затем газ проходил через *систему осушки водорода* с целью удаления из него влаги.

– Печь нагревалась до необходимой температуры в потоке водорода.

– Степень реакции контролировалась путем *анализатора влажности*. Когда показания анализатора были сопоставимы с показаниями для чистого водорода, реакция прекращалась.

– Перед извлечением порошка из трубки, необходима была его обработка пассивированием, так как известно, что нанопорошки обладают пирофорностью. Пассивация проводилась при комнатной температуре в атмосфере технического газообразного азота 1 сорта, в котором содержится кислород [53].

– После пассивации нанопорошок извлекался с целью дальнейших исследований и обработок.

Циклирование окислительно-восстановительных реакций

В своей работе E. Lima Jr. и V. Drago [27] отмечают, что процесс обработки циклированием окислительно-восстановительных реакций значительно увеличивает поверхностную диффузию, позволяя синтезировать сплавы Fe–Ni при более низких температурах. Авторы сообщали, что при температуре 250 °C (623 K) была получена фаза тетраэенита состава Fe₅₀Ni₅₀. Исходными образцами были порошки железа микронного размера, покрытые никелем при помощи метода химического никелирования. Методом Мёссбауэровской спектроскопии было показано, что в образцах присутствует 19 вес. % фазы тетраэенита. Авторы отмечали, что обработка циклированием позволяет увеличить поверхностную диффузию в образцах, что в свою очередь приводит к получению фазы тетраэенита.

В данной диссертационной работе в качестве исходных образцов будут использованы нанопорошки. Одной из особенностей нанопорошков является увеличенная в них доля поверхности [13]. Поэтому ожидается, что доля фазы тетраэенита в образцах после обработки должна быть больше, по сравнению с образцами, полученными авторами в своей работе [27].

Таким образом, синтезированный методом химического осаждения нанопорошок FeNi был подвергнут обработке циклированием окислительно-восстановительных реакций, которая проводилась в трубчатой печи электросопротивления при 320 °C (593 K). Обработка состояла из: окисления в течение 20 мин в атмосфере технического азота [53], и восстановления в течение 40 мин в атмосфере водорода. Таким образом, время одного цикла составляло 1 час. Перед извлечением порошка он также был подвергнут процессу пассивации.

2.1.2 Метод азотирования и последующей топотактической экстракции

Формирование фазы тетратаенита методом азотирования и топотактической экстракции

В качестве дополнительной обработки образцов для формирования в них фазы тетратаенита также можно использовать метод азотирования и последующего деазотирования (или топотактической экстракции), предложенный в одной из работ [28]. Данный метод был описан в главе 1.3. На рисунке 2.3 схематически представлено формирование фазы тетратаенита данным методом. В нашем случае обработка заключалась в выдержке образцов при различном времени обработки при температуре 620 К в потоке аммиака 27 л/ч.

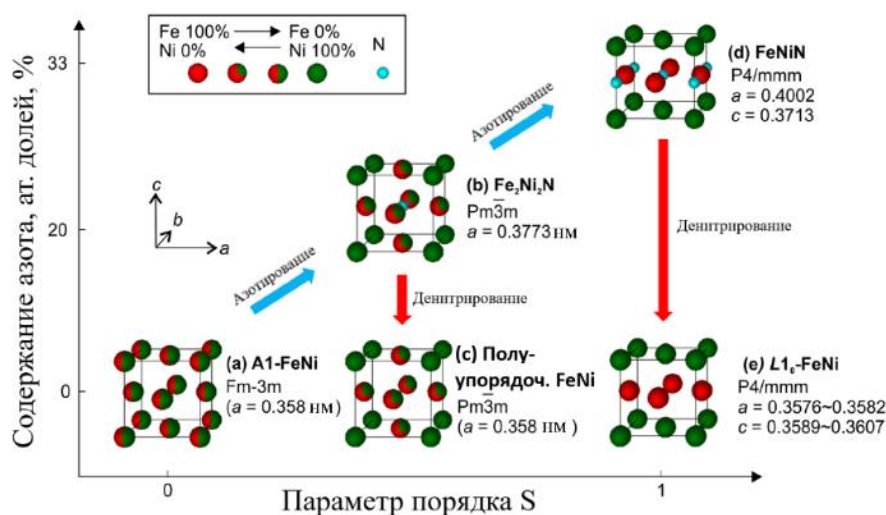


Рисунок 2.3 – Схема формирования фазы тетратаенита методом азотирования с последующей топотактической экстракцией

Получение монокристаллов FeNi методом флюсов

В данной работе в качестве метода для получения монокристаллов FeNi предполагается использовать метод флюсов.

Обычно получение монокристаллов методом флюсов проводят следующим образом:

- Исходные компоненты выращиваемого кристалла растворяются в низкоплавкой смеси (флюсе) до насыщения при температуре, превышающей температуру плавления чистой смеси.

- Раствор выдерживается при этой температуре в течение нескольких часов для достижения однородности расплава.

– Затем начинают медленное охлаждение раствора, вследствие чего в расплаве создается пересыщение и происходит кристаллизация растворенных компонентов растущего кристалла.

При этом существуют требования к материалу флюса (растворителю):

– Растворитель и растворяемые вещества в жидком состоянии должны обладать полной смешиваемостью и не должны образовывать твердых растворов. Неполная смешиваемость и образование твердых растворов могут привести к нарушениям химического состава и параметров структуры растущего кристалла вследствие включений побочных фаз.

– Растворитель не должен влиять на свойства выращиваемого кристалла.

– Солевая смесь должна обладать малой вязкостью. Это облегчает диффузию компонентов раствора и ускоряет выравнивание концентрации в расплаве.

– Давление паров компонентов солевой смеси должно быть по возможности малым, так как в результате испарения какого-либо компонента будет меняться состав расплава и, следовательно, его свойства (температура плавления, вязкость, растворимость).

– Температура плавления расплава должна быть значительно ниже температуры плавления кристаллизующего вещества для того, чтобы рабочая температура сохранялась низкой.

– Желательно, чтобы оставшийся расплав легко отделялся от выращенного кристалла простыми методами (например, растворением в воде или кислоте) [54].

В данной работе предлагается использовать висмут в качестве растворителя. Температура обработки в данном случае должна быть выше 640 °C (913 K) для того, чтобы предотвратить образование интерметаллидов (согласно фазовой диаграмме, представленной на рисунке 2.4). Так как обработка проводится выше температуры стабильности фазы тетратаенита – 320 °C, для данного растворителя потребуется дополнительная обработка полученных монокристаллов для формирования в них фазы тетратаенита, например, методом азотирования и последующего деазотирования [33].

Получение образцов методом флюсов проводилось следующим образом:

– Методом индукционного нагрева навеска Fe и Ni расплавлялась и отливалась в медную изложницу.

– Из полученного слитка вытачивался тигель с крышкой.

– В тигель помещался необходимый флюс.

– Крышка тигля герметично заваривалась по контуру для того, чтобы избежать вытекания флюса.

- Полученный тигель с флюсом помещался в печь электросопротивления и выдерживался при определенной температуре в течение необходимого времени.
- После обработки тигель вскрывался и висмут растворялся в азотной кислоте.
- Полученные монокристаллы FeNi извлекались для дальнейших исследований.

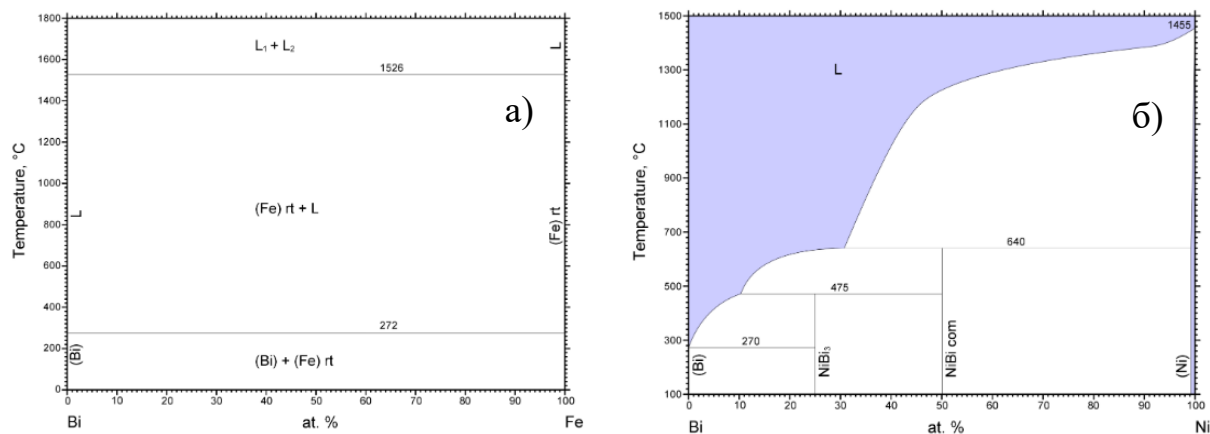


Рисунок 2.4 – Фазовые диаграммы. а) Fe–Bi [55]; б) Ni–Bi [56]

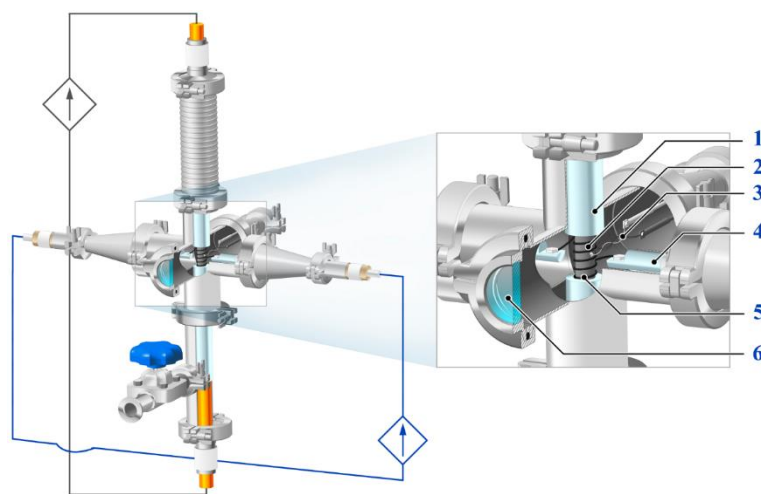
Получение монокристаллов FeNi модифицированным методом флюсов

Также в данной работе использовался модифицированный метод флюсов, целью использования которого было увеличение скорости диффузии, выхода монокристаллов и уменьшения времени обработки.

При приложении электрического тока вводят понятие электродиффузии – процесса, в ходе которого атомы твердого вещества в металлических проводниках переносятся от отрицательного контакта к положительному под действием тока повышенной плотности. Процесс электродиффузии описывается двумя компонентами, а именно $F^{(C)} = ZE$ – кулоновская сила, действующая на ион с зарядом Z в присутствии электрического поля E и $F^{(ew)}$ – сила «электронного ветра». Вторым механизмом увеличения скорости диффузии при приложении электрического тока является эффект «локального нагрева», который в свою очередь является результатом увеличенного рассеяния электронов на дефектах, что приводит к возникновению областей с большими атомными колебаниями, или «хотспотов» (то есть областей с увеличенным нагревом от Джоулева тепла) [57,58].

Для проведения термообработок в присутствии электрического тока использовалась установка, представленная на рисунке 2.5. Эта установка позволяет проводить обработки токами большой плотности в вакууме или защитной атмосфере аргона при контролируемой температуре.

Получение исходных образцов проводилось аналогично традиционному методу флюса, но нагрев осуществлялся не за счет температуры, а за счет приложения электрического тока.



1 – защитная чашка из нержавеющей стали с медными токопроводами; 2 – образец цилиндрической формы (тигель); 3 – термопара; 4 – дополнительные токопроводы для нагревателя; 5 – змеевик нагревателя; 6 – кварцевый экран.

Рисунок 2.5 – Схема установки для проведения обработок электрическим током

В модифицированном методе флюсов также требовалась дополнительная обработка полученных монокристаллов для формирования в них фазы тетратаенита.

2.2 Метод тетрагонализации решеток при получении наночастиц со структурой «ядро-оболочка»

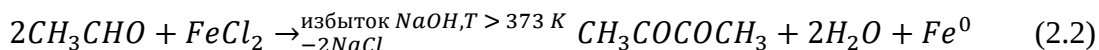
Как было отмечено в литературном обзоре, при отжиге наночастиц «ядро-оболочка» состава CuAu/FeNi возможно изменение структуры CuAu с типа A1 на тип L1₀. Это изменение влечет за собой «тетрагонализацию» оболочки FeNi, что приводит к увеличению анизотропии и коэрцитивности в слое оболочки. Однако, этот эффект сохраняется лишь до некоторой «критической» толщины оболочки, выше которой происходит релаксация искаженной структуры FeNi [41].

В данной работе предлагается получать наночастицы FeNi с использованием различных восстановителей, а также отжига полученных наночастиц после синтеза. В работе использовалось два восстановителя с разной восстановительной способностью, этиленгликоль и боразан.

2.2.1 Химическое восстановление из раствора этиленгликолем

Восстановление этиленгликолем относится к так называемому «полиольному методу». Это процесс, используемый для синтеза наночастиц металлов и сплавов с использованием многоатомных спиртов в качестве восстановителей [59]. Его использование для получения частиц со структурой «ядро-оболочка» обусловлено тем, что полиолы являются «мягкими» восстановителями. Предполагается, что это будет способствовать гетерофазному восстановлению солей Fe и Ni на затравочных частицах CuAu. В литературе данным методом были получены, например, частицы «ядро-оболочка» на основе Au–Ni [60].

В полиольном синтезе происходит образование комплексов на основе прекурсоров металлов, затем образуются алкоксиды или гидроксиды, которые растворяются и, наконец, происходит восстановление ионов металлов. Побочными продуктами этого процесса являются ацетальдегид и диацетил. В литературе было показано, что при более высокой концентрации гидроксил-группы происходит увеличение образования ацетальдегида, и, соответственно увеличение выхода восстановленного полиолом металла [59]. Помимо этого, оценить склонность иона металла к восстановлению можно по значению стандартного восстановительного потенциала. Реакцию можно записать следующим образом:



Однако, так как «скорость» восстановления зависит от стандартного восстановительного потенциала, при получении сплавов требуется также подбор таких параметров, как тип используемой соли и соотношение между ними в растворе. В одной из первых работ 1996 года по полиольному синтезу сплавов на основе 3d-переходных металлов сообщалось, что этим методом возможно получение нанопорошков на основе FeNi только с содержанием железа не более 30 ат. % [61]. Данную проблему так и не удалось решить, что подтверждается одной из недавних работ [62]. На рисунке 2.6 представлена схема, которая показывает, какие структуры наблюдаются для различного соотношения между Fe и Ni в равновесном состоянии после полиольного синтеза и последующего отжига при 700 °C (973 K).

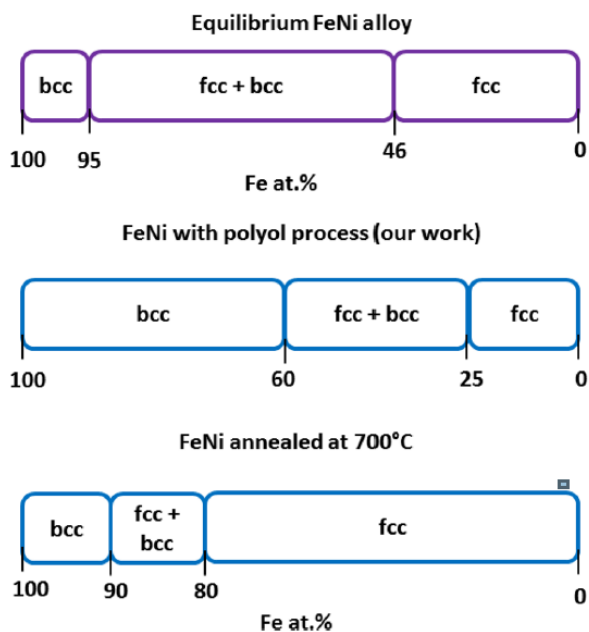


Рисунок 2.6 – Сравнение фаз, получаемых в равновесном состоянии, а также полиольном синтезе без и с дополнительным отжигом [62]

Видно, что без дополнительного отжига не удастся получать однофазные образцы на основе FeNi эквиатомного состава. Такой высокотемпературный отжиг приведет к увеличению среднего размера частиц в образце, что может негативно сказаться на исследуемых свойствах [13].

Поэтому, в данной работе получение образцов $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$ осуществлялось изменением методик, представленных в литературе [62,63]. На первом этапе подбирались соотношения солей в растворе для получения образцов заданного состава. Затем, были предприняты попытки уменьшения температуры обработки после синтеза для того, чтобы не допустить деградации свойств вследствие спекания частиц.

Получение Fe–Ni полиольным методом осуществлялось следующим образом:

- Взвешивалось определенное количество соли для получения заданной концентрации 0,1 М в растворе. В качестве прекурсоров использовались соли $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Экспериментально подобранное соотношение между мольными долями солей для получения эквиатомного состава образцов составило Fe : Ni = 5,8.

- 10 мл этиленгликоля в колбе продувались азотом в течение 10 мин для удаления кислорода из раствора с целью предотвращения окисления образцов.

- Глицериновая баня нагревалась до температуры более 200 °C (473 К), затем в нее помещалась колба с этиленгликолем, которая всё еще продувалась азотом. Температура в колбе контролировалась при помощи термопары.

– После достижения необходимой температуры в колбе, которая составляла 190 °С (463 K), соли присыпались в раствор. Добавление солей металлов именно при температуре реакции позволяет уменьшить окисление ионов железа в растворе. При получении образцов со структурой «ядро-оболочка» на основе CuAu/FeNi вместе с солями металлов в колбу также добавлялось по 2 мл 0,01 М растворов H₂AuCl₄ и (CH₃COO)₂Cu.

– Через 10 секунд после добавления солей в раствор, в течение которых происходило перемешивание солей как за счёт продувки, так и за счёт кипения этиленгликоля, в раствор добавлялись гранулы NaOH в избытке (FeNi : NaOH = 1 : 20).

– Через 30 секунд реакции колба извлекалась из ванны и далее охлаждалась до комнатной температуры.

– При помощи обработки в ультразвуковой ванне в течение 3 мин частицы редиспергировались в этиленгликоле.

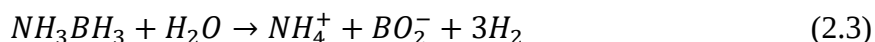
– Последующее центрифугирование дисперсии проводилось в несколько этапов (10 мин при скорости 6000 об/мин, 3 раза в течение 2 мин при скорости 6000 об/мин) в этиловом спирте. Полученные наночастицы редиспергировались в 5 мл этилового спирта для хранения.

– Порошок высушивался в вакуумной печи при комнатной температуре в течение 10 ч.

2.2.2 Химическое восстановление из раствора боразаном

Боразан является ещё более «мягким» восстановителем, по сравнению с этиленгликолем. Поэтому, в данном случае разница стандартных водородных потенциалов будет играть ещё большую роль.

В одной из работ был описан одностадийный метод синтеза трехслойных наночастиц со структурой «ядро-оболочка» Au/Co/Fe [64]. Реакцию восстановления боразаном можно написать следующим образом:



Разница восстановительных потенциалов разных ионов позволяет формировать наночастицы Au спустя несколько секунд после начала реакции, которые затем служат зародышами для гетерофазного восстановления Fe и Co. Сообщается, что образование наночастиц Au приводит к медленному выделению H₂, что в свою очередь способствует восстановлению ионов Co, а затем и Fe.

На рисунке 2.7 (слева) представлено изменение цвета раствора после добавления в него боразана. Также на рисунке справа представлены микрофотографии полученных частиц на ПЭМ.

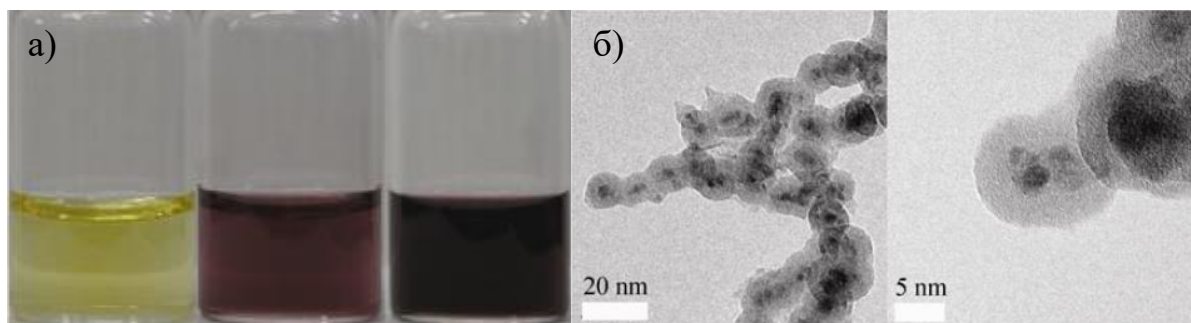


Рисунок 2.7 – Результаты восстановления наночастиц Au/Co/Fe. а) изменение цвета раствора в процессе восстановления; б) ПЭМ микрофотографии образца [64]

Видно, что раствор меняет цвет с изначального желтого сначала на красноватый, что говорит о восстановлении Au, а затем на черный, что связано с восстановлением ионов Co и Fe. ПЭМ микрофотографии показывают, что образец действительно представляет собой структуру «ядро-оболочка».

Соответственно, на этом этапе работы были предприняты попытки получения структуры «ядро-оболочка» состава CuAu/FeNi с использованием боразана в качестве восстановителя. Для получения наночастиц данным методом адаптировалась методика, представленная в одной из работ [65].

Получение Fe–Ni методом восстановления боразаном осуществлялось следующим образом:

- Взвешивалось определенное количество соли для получения заданной концентрации в растворе (0,02 М). В качестве прекурсоров использовались соли $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Соотношение солей в растворе составляло Fe : Ni = 1.

- 10 мл воды с растворенным 100 мг PVP продувались азотом в течение 10 мин для удаления кислорода из раствора, с целью предотвращения окисления образцов.

- После этого, в раствор добавлялись соли металлов. При получении образцов со структурой «ядро-оболочка» на основе CuAu/FeNi вместе с солями металлов в колбу также добавляли по 0,5 мл 0,01 М растворов HAuCl_4 и $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$.

- Через 5 минут перемешивания при помощи ультразвука и продувки, в раствор присыпался боразан в избытке ($\text{FeNi} : \text{NH}_3\text{BH}_3 = 1 : 10$). Цвет раствора изменялся на черный, что свидетельствовало о формировании наночастиц FeNi. Через 1 мин реакции отделение металлических частиц от раствора проводилось путем центрифугирования в

этиловом спирте в течение 3 мин при скорости 3500 об/мин с последующим редиспергированием в 10 мл этилового спирта.

– Часть порошка была высушена в вакуумной печи в течение 10 ч.

2.3 Получение обменно-связанных композитов на основе наностержней

2.3.1 Микромагнитное моделирование композитов

Микромагнитные моделирования в работе проводились для исследования свойств обменно-связанных композитов. Для моделирования использовалась среда Muth3, которая использует графический процессор для вычислений. В программе рассчитывается изменение намагниченности в пространстве и времени с использованием конечно-разностной дискретизации [66]. Для расчета используется уравнение Ландау-Лившица:

$$\vec{\tau}_{LL} = \frac{d\vec{m}}{dt} = \gamma_{LL} \frac{1}{1+\alpha^2} \left(\vec{m} \times \vec{B}_{eff} + \alpha \left(\vec{m} \times (\vec{m} \times \vec{B}_{eff}) \right) \right) \quad (2.4)$$

где m – вектор намагниченности единичной длины;

τ_{LL} – вращающий момент Ландау-Лившица;

B_{eff} – эффективное магнитное поле;

α – безразмерный параметр затухания колебаний.

В качестве основной фазы была выбрана фаза тетраэенита, так как она является одной из перспективных замещающих фаз для производства постоянных магнитов. Второй фазой был выбран SmCo_5 , так как он обладает высокой константой анизотропии. Свойства фаз, использованные для моделирования, представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Свойства компонентов

Фаза	Намагниченность насыщения M_s , кА м ⁻¹	Константа анизотропии K_u , МДж м ⁻³	Параметр обменного интеграла A_{ex} , пДж м ⁻¹
L1 ₀ -FeNi [67]	1280	0,32	11,2
SmCo ₅ [68]	860	17	12,0

Размер ячейки составлял 2 нм. Структура была разбита на зерна размером 10 нм при помощи алгоритма Вороного. В моделировании использовалось случайное распределение значений констант анизотропии в зернах с максимальным отклонением 10 %. Векторы намагниченности и оси анизотропии фазы SmCo_5 были параллельны

направлению $\langle 001 \rangle$. Для фазы FeNi L_{10} использовались случайные отклонения векторов от направления $\langle 001 \rangle$ с различным максимальным значением. Также в моделировании использовался разный процент обменно-связанных спинов ε – 10 и 20 %, так как в реальных образцах только часть спинов компонентов композита является обменно-связанной. Диаметр наностержней менялся в диапазоне от 40 до 100 нм, но длина была постоянна и составляла 1 мкм. Наностержни были покрыты фазой SmCo_5 толщиной 4 нм. В моделировании использовались периодические граничные условия, чтобы массив представлял собой 120 x 120 взаимодействующих наностержней.

2.3.2 Получение обменно-связанных композитов

Получение наностержней электроосаждением в поликарбонатные мембраны

Одним из методов, позволяющих получить наностержни является их электрохимическое осаждение в поликарбонатные мембраны [69]. Для этого используются мембраны Изопор производства Merck Millipore. В данной работе использовались две модификации мембран с порами диаметром 0,1 и 0,2 мкм. Однако, возможно уменьшение диаметра наностержней после получения, например, выщелачиванием [70]. Длина пор составляла 20–25 мкм. Для создания электрического контакта на одну из сторон мембраны напыляется тонкий слой меди. Далее используется гальванический метод с двухэлектродной схемой. Покрытая медью мембрана выступает в роли рабочего электрода и помещается напротив графитового противоиэлектрода.

Микрофотография поверхности используемой мембраны Изопор представлена на рисунке 2.8.

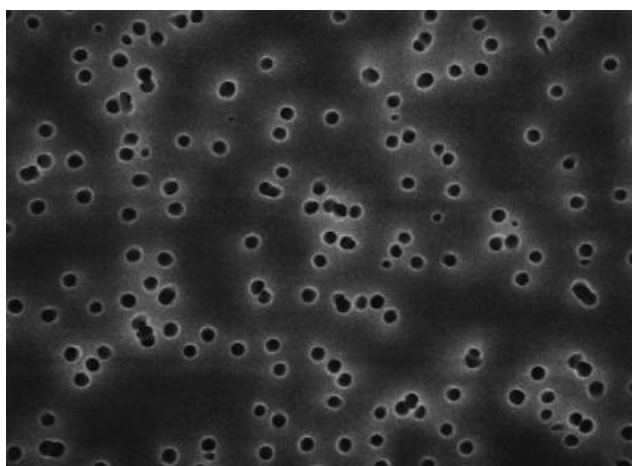


Рисунок 2.8 – Микрофотография мембраны Изопор [71]

Согласно литературе, путем изменения параметров электроосаждения можно получать наностержни кобальта с разной текстурой. Это позволяет улучшать магнитные свойства образцов, так как при получении предпочтительной текстуры (002) в образце наблюдается повышение коэрцитивности и анизотропии в образцах [72].

Состав электролита для осаждения наностержней кобальта: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 84,33 г/л, H_3BO_3 – 45 г/л, $\text{pH} = 6$ (регулировался при помощи NaOH). Осаждение проводилось при постоянном токе разной плотности, 2 и 4 mA/cm^2 . Длительность процесса составила 30 и 15 мин, соответственно.

Формирование композитов на основе ферро-/антиферромагнитных фаз

Методика получения обменно-связанных композитов на основе наностержней кобальта заключается в окислении его поверхности, так как известно, что оксиды кобальта являются антиферромагнитными [50]. В одной из работ было показано, что в зависимости от степени окисления поверхности наночастиц кобальта со средним размером 7,8 нм наблюдаются различные магнитные свойства. Для исходных образцов с толщиной оксидного слоя в 1 нм отсутствует эффект от обменной связи. Для частично окисленных образцов с толщиной оксидного слоя 3,2 нм такой эффект уже наблюдается. Полностью же окисленные наночастицы обладают антиферромагнитными свойствами [73].

Известно, что для оксидов кобальта CoO и Co_3O_4 температура Нееля, при которой происходит переход из антиферромагнитного упорядочения в парамагнитное, составляет 290 К и 50 К, соответственно [74,75]. Поэтому, в зависимости от типа оксидной фазы будет меняться температура, выше которой не будет наблюдаться эффекта от обменной связи.

Как было отмечено выше, текстуру в наностержнях кобальта можно регулировать за счет параметров осаждения. Эту особенность можно использовать при получении обменно-связанных композитов. В одной из теоретических работ методом Монте-Карло было рассчитано, что в анизотропных частицах типа «ядро-оболочка» состава Co/CoO при поликристаллической оболочке CoO , но монокристаллическом ядре Co должно наблюдаться увеличение коэрцитивности в образце, но уменьшение эффекта от обменной связи (или обменного смещения в случае антиферромагнитных материалов) При этом для монокристаллической оболочки наоборот, наблюдается увеличение эффекта от обменного смещения, но уменьшение коэрцитивности [51].

Таким образом, ожидается, что наличие текстуры в наностержнях позволит дополнительно увеличить эффект от создания обменно-связанных композитов на их основе.

2.4 Методы исследования

Измерение магнитных свойств

VSM

Магнитные свойства образцов были измерены на вибрационном магнитометре (Vibrating-sample magnetometer или VSM) Lake Shore 7407 и VSM 130. Внешний вид магнитометра Lake Shore которого и общая схема представлены на рисунке 2.9

Краткий принцип работы VSM состоит в том, что *образец* помещается в специальный штوك и намагничивается однородным магнитным полем, создаваемым между полюсами *электромагнитов*. Намагничиваясь, *образец* начинает генерировать свое собственное магнитное поле. При помощи *электродинамического вибратора* образец начинает периодически перемещаться в вертикальном положении (вибрировать). Это, в свою очередь, приводит к генерации в *измерительных катушках* электрического тока, измеряя который можно определить магнитный момент образца. При этом возможно измерение как при комнатной, так и при пониженных (до 77 К) и повышенных (до 1273 К) температурах. Максимальное поле, которое могут генерировать электромагниты, составляет 1,5 Тл (15 кЭ).



1 – образец; 2 – электромагнит; 3 – электродинамический вибратор; 4 – измерительные катушки

Рисунок 2.9 – Вибрационный магнитометр Lake Shore 7407. а) внешний вид установки [76]; б) принципиальная схема [77]

PPMS

Магнитные свойства образцов при низких температурах проводилось на установке Quantum Design PPMS-9. Установка представляет собой автоматизированный комплекс

для измерения физических свойств, таких как: теплоемкость, магнитные свойства, электропроводность и т.д. Схема измерений в данном случае аналогична методу VSM (см. рисунок 2.96) [78].

Морфология и элементный состав

SEM

Исследование морфологии образцов и их элементного состава проводилось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN Vega 3 SB с приставкой EDX. Внешний вид установки и схема съёмки представлены на рисунке 2.10.

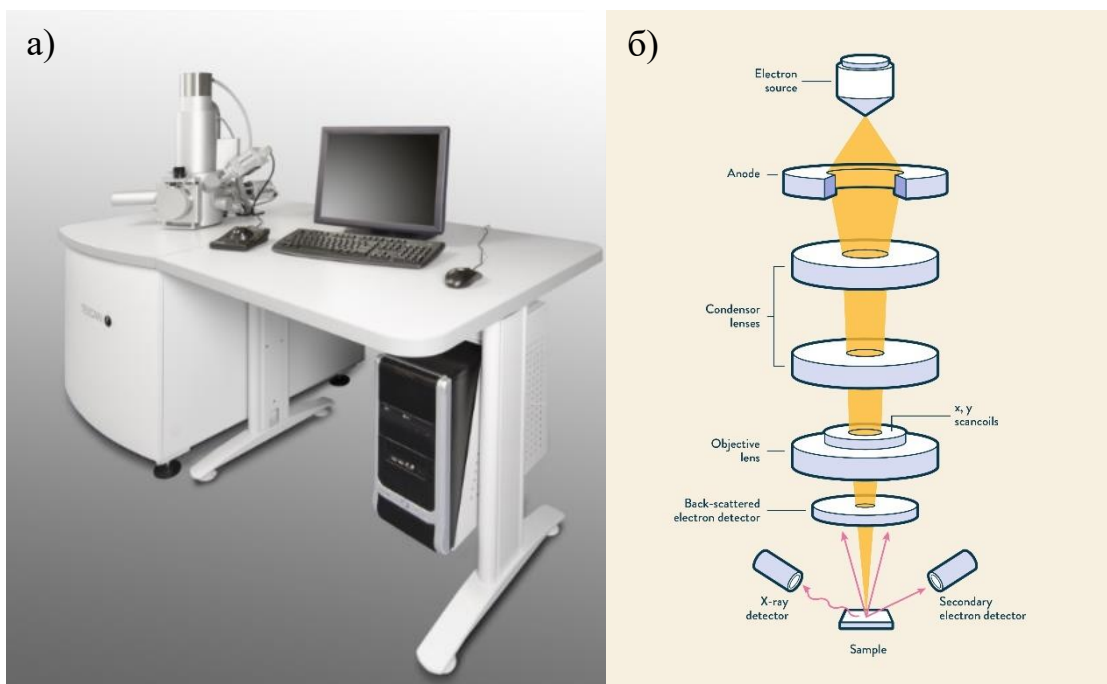


Рисунок 2.10 – Сканирующий электронный микроскоп TESCAN Vega 3 SB. а) внешний вид [79]; б) принципиальная схема [80]

В сканирующей электронной микроскопии на первом этапе электроны генерируются *электронной пушкой* в верхней части колонны за счет процесса термоэмиссии в вольфрамовом катоде. Полученные электроны ускоряются положительно заряженным *анодом*, затем фокусируются при помощи *конденсорной линзы*, которая вместе с *апертурой* также изменяет размер пучка. Сканирование поверхности *образца* происходит за счёт *сканирующих катушек*. При помощи *объективной линзы* пучок электронов уже фокусируют непосредственно на образце [81].

Взаимодействие электронов с образцом генерирует различные типов электронов, фотонов или других излучений. Детектирование обратно отраженных (BSE) электронов

позволяет наблюдать композиционный контраст образца, из-за разницы рассеяния электронов областями с разным атомным номером. Вторичные электроны (SE) несут информацию топографическом контрасте, так как выбиваются с поверхности образца. Также возможно проведение элементного анализа образца за счёт детектирования рентгеновского излучения при помощи приставки для энерго-дисперсионного рентгено-дисперсионного анализа (EDX).

TEM

Также морфология образцов была исследована на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ или ТЭМ) JEM 1400 и JEM 2100, внешний вид JEM 1400 и схема съёмки которого представлены на рисунке 2.11.

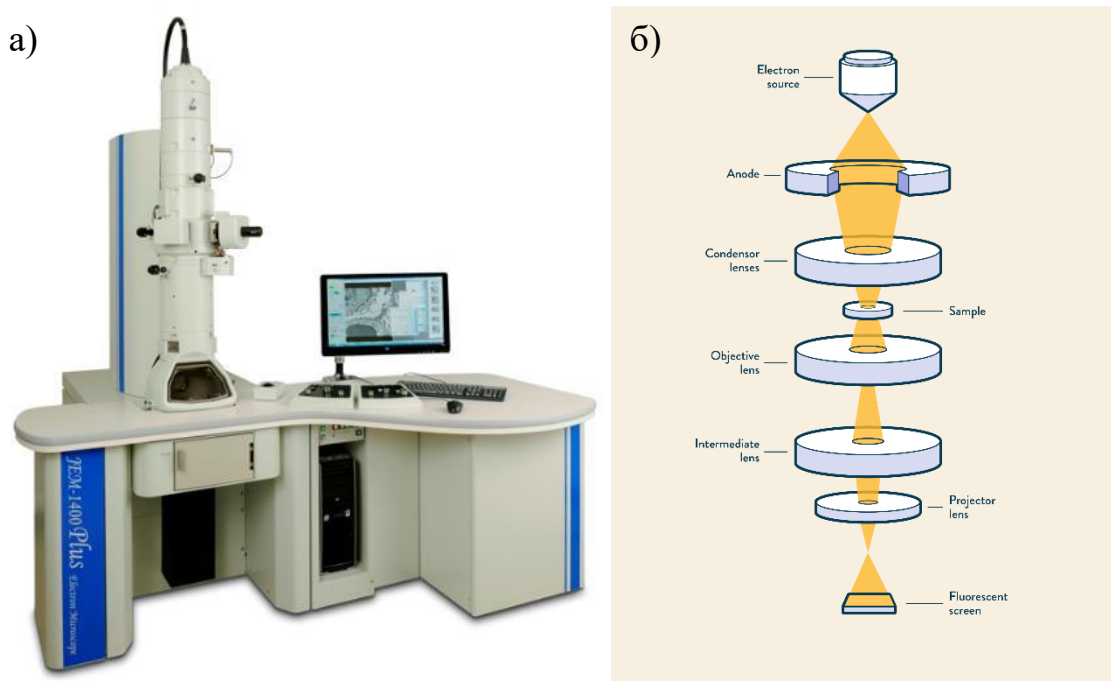


Рисунок 2.11 – Просвечивающий электронный микроскоп JEM 1400. а) внешний вид [82];

б) принципиальная схема [80]

Если в СЭМ детектируются отраженные или вторичные электроны, то в случае ТЭМ для получения информации об образце используют электроны, которые прошли через образец. Поэтому, схемы расположения образца и линз в методах несколько различаются.

Первоначальное изображение *образца* в ТЭМ формируется уже на *объективной линзе*. Если между ней и *промежуточной линзой* поместить *объективную апертуру* и выбрать только прямой электронный пучок, то на выходе будет образовываться светлпольное изображение (BF). Этот тип сигнала является самым распространенным в

ТЭМ и дает информацию размерах и форме образца, а также обладает небольшим фазовым контрастом. Если же переместить апертуру, чтобы детектировать дифрагированный пучок, то на выходе получают темнопольное изображение (DF). Этот тип сигнала позволяет выделить на получаемом изображении только те области, которые отклонили этот пучок. Таким образом можно получить, например, кристаллографический контраст на изображении. Если же поменять режим работы промежуточной линзы и использовать еще одну апертуру (SAED), на экране появится дифракционная картина образца – электронограмма. Проиндицировав полученную электронограмму можно определять кристаллографическую структуру области образца, отделенной апертурой [83].

Фазовый и кристаллографический анализ

ТЭМ

Этот метод можно использовать не только для получения изображений образца, но и для фазового анализа. Если провести индицирование электронограмм, полученных в дифракционном режиме работы, то можно идентифицировать те или иные фазы, присутствующие в образце [83]. Обработка микрофотографий ТЭМ высокого разрешения производилась в ПО Gatan DigitalMicrograph 3 [84].

XRD

Одним из приборов, который использовался в работе для рентгенофазового анализа, был дифрактометр Bruker D8 Discover с медной рентгеновской трубкой, внешний вид которого и суть метода представлены на рисунке 2.13.

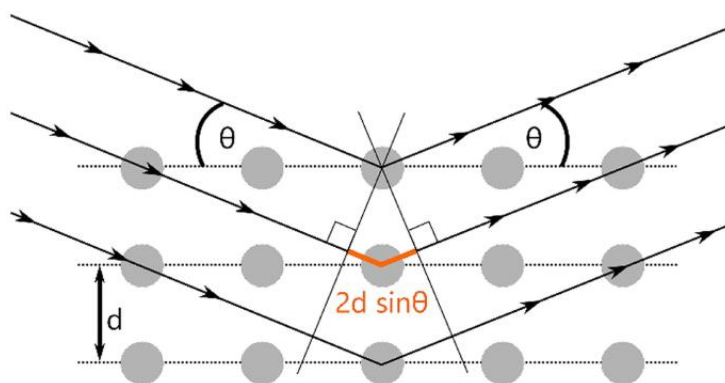


Рисунок 2.12 – Суть метода рентгеновской дифракции [85]

Суть метода рентгеновской дифракции визуализирована на рисунке рисунке 2.12. Рентгеновский пучок с длиной волны λ падает под углом θ на образец, который можно

представить в виде ряда атомных плоскостей, отделенных друг от друга расстоянием d (межплоскостное расстояние). Рентгеновский пучок рассеивается (дифрагирует) от плоскостей под углом, равным углу падения. При этом сдвиг фазы между пучками, рассеянными от первой и второй плоскости равен расстоянию, отмеченному оранжевым цветом на рисунке. Соответственно, в зависимости от межплоскостного расстояния для определенных углов будет иметь место конструктивная интерференция, и на соответствующих углах будут наблюдаться пики дифракции:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_B \quad (2.5)$$

где n – порядок отражения;

λ – длина волны излучения, Å.

d_{hkl} – межплоскостное расстояние для плоскости hkl , Å.

θ_B – угол дифракции, °.

Дифрактометром, который был использован в работе, был Дифрей 401 с хромовой рентгеновской трубкой, внешний вид которого и схема съемки представлены на рисунке 2.13.

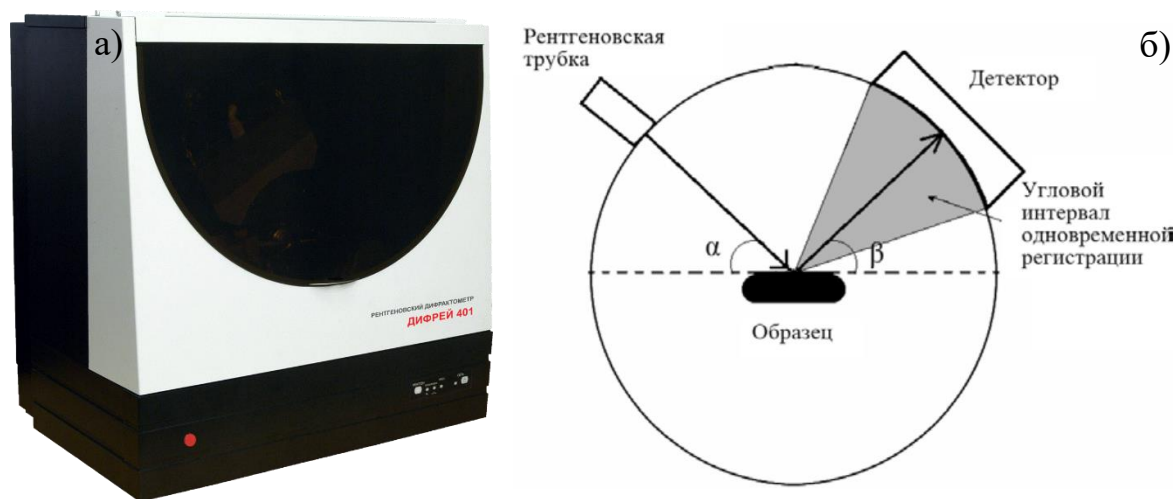


Рисунок 2.13 – Рентгеновский дифрактометр Дифрей 401. а) внешний вид [86]; б) схема съёмки [87]

Преимуществами данного прибора является его компактность и простота эксплуатации. Однако, его главная особенность – быстрота проведения съемки. В обычных дифрактометрах для получения дифракционной картины необходимо перемещать детектор по всем интересующим углам, так как он регистрирует дифрагированный пучок только в одной точке. В дифрактометре Дифрей 401 установлен

координатно-чувствительный детектор, который позволяет регистрировать дифрагированный пучок сразу в диапазоне 50° . Это значительно сокращает время съемки и позволяет получать быструю обратную связь при проведении экспериментальной работы.

Фазовый анализ полученных дифрактограмм проводился в программном обеспечении Match! 3 [88] с использованием баз данных Crystallography Open Database [89]. Для определения параметров кристаллической решетки и проведения количественного фазового анализа использовался метод Ритвельда [90]. Для теоретического описания экспериментальных дифракционных спектров этим методом использовалось ПО FullProf [91].

Другие виды исследований

DSC/TGA

Исследования методами дифференциальной-сканирующей калориметрии и термогравиметрии проводилась на установке NETZSCH STA 449F1 Jupiter. Внешний вид и схема установки представлены на рисунке 2.14.

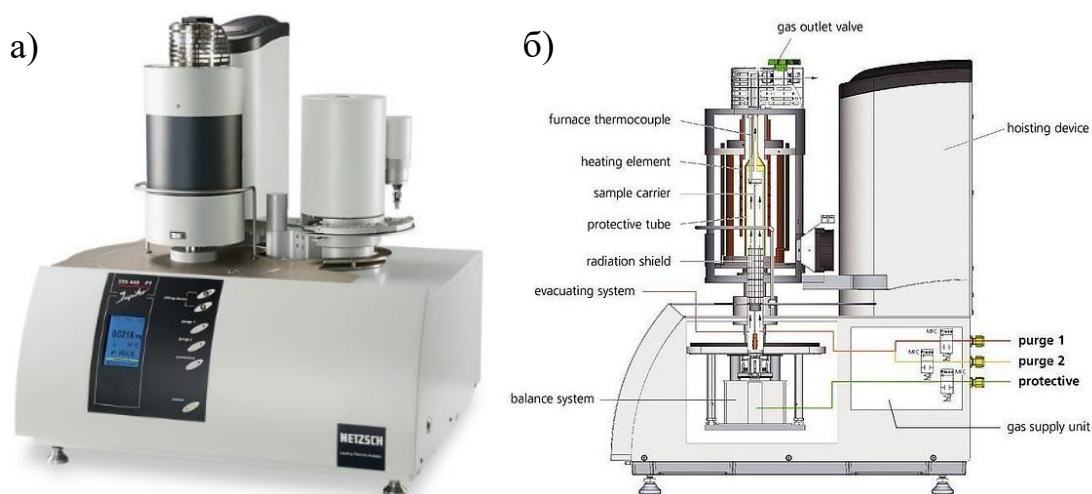


Рисунок 2.14 – NETZSCH STA 449F1. а) внешний вид; б) схема установки [92]

Путем контролируемого нагрева образца в различной атмосфере можно анализировать термическую стабильность, фазовые переходы и другие процессы, которые происходят в образцах и сопровождаются выделением тепла или изменением массы.

Raman spectroscopy

Спектры комбинационного рамановского рассеяния в работе были получены на микроскопе Thermo Scientific DXR 3 Raman Microscope, внешний вид которого и суть метода представлен на рисунке 2.15.

Данный метод основан на комбинационном рассеянии света, который заключается в неупругом рассеянии фононов при их взаимодействии с молекулярными колебаниями, фононами и другими возбуждениями в системе. Соответственно, в методе детектируется сдвиг энергии падающего излучения, по которому можно получить информацию о колебательных модах в системе и определить наличие тех или иных связей в системе [93].

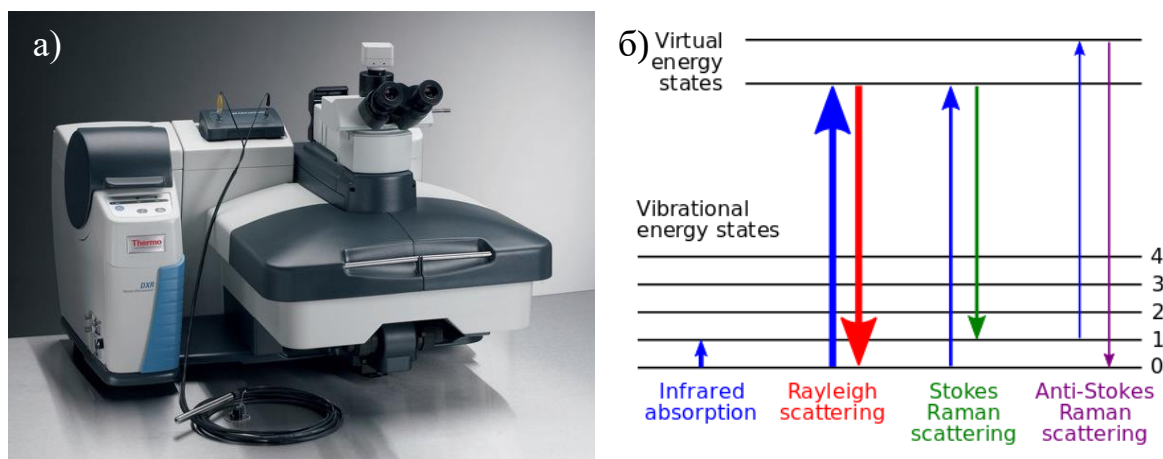


Рисунок 2.15 – Thermo Scientific DXR 3 Raman Microscope. а) внешний вид [94]; б) суть метода [93]

Spyder

Данное ПО использовалось как интегрированная среда разработки (IDE) для языка Python, на котором проводилась предобработка результатов экспериментов, обработка данных и построение графиков [95].

Глава 3. Синтез фаз с тетрагональной структурой

3.1 Получение нанопорошков FeNi L1₀ методом циклирования окислительно-восстановительных реакций

Методика циклирования окислительно-восстановительных реакций описана в главе 2.1.1. В качестве исходных образцов для данной методики использовались порошки гидроксида, полученные методом химического осаждения. Перед восстановлением порошков было проведено их исследование методом термогравиметрии (ТГ) с целью определения температуры протекания процесса. Исследование проводилось в потоке Ar/H₂ в соотношении 9:1 и скоростью нагрева 10 °С/мин. На рисунке 3.1 представлены полученные результаты.

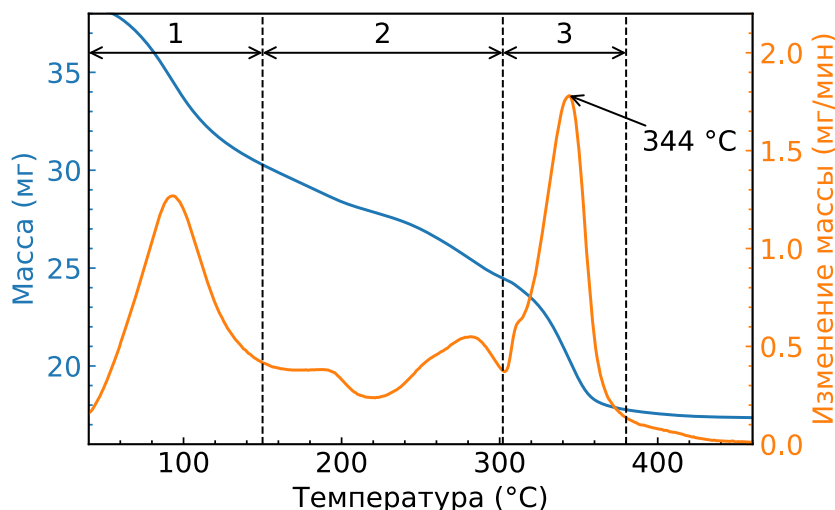


Рисунок 3.1 – Результаты исследования методом термогравиметрии исходных гидроксидов FeNi

График скорости изменения массы от температуры можно разделить на три области, отмеченные на рисунке. Пусть образец перед исследованием представляет собой смесь гидроксидов и некоторого количества влаги, то есть фазовый состав образца можно записать как $(x \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3 + y \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2 + z \cdot \text{H}_2\text{O})$. Тогда области на графике соответствуют следующим процессам [96]:

1. Первая область кривой (до 150 °С) соответствует удалению адсорбированной воды, то есть фазовый состав образца меняется на $(x \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3 + y \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2)$.
2. Так как в нашем случае образец состоит из смеси гидроксидов, то во второй области (от 150 до 300 °С) могут происходить различные процессы, например, удаление

структурной воды, при котором гидроксид железа претерпевает превращения $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$, а гидроксид никеля $\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiO}$. Фазовый состав образца можно представить как $(x \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + y \cdot \text{NiO})$.

3. Третий же этап (от 300 до 390 °C) соответствует процессу восстановления оксидов до металла. В данном случае также могут идти разные процессы, например, оксид железа может восстанавливаться по следующей схеме: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$. Оксид никеля: $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}$. При этом максимальная скорость восстановления достигается при температуре 344 °C (617 K). Таким образом, фазовый состав образца после финальной стадии: $(x \cdot \text{Fe} + y \cdot \text{Ni})$.

Соответственно, восстановление гидроксидов проводилось при температуре, близкой к температуре с максимальной скоростью – 350 °C (623 K) в атмосфере водорода со скоростью потока 27 л/ч в течение 4 ч. На рисунке 3.2 представлены микрофотографии, полученные на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Vega 3 с приставкой для элементного анализа (EDX) образцов после восстановления.

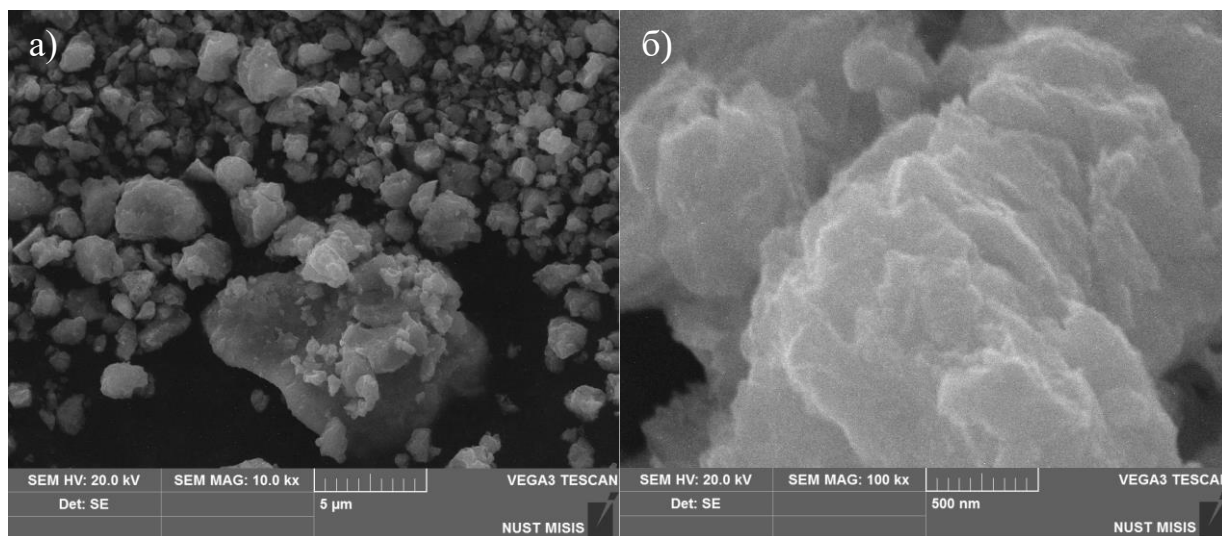


Рисунок 3.2 – СЭМ микрофотографии образца после восстановления. а) увеличение 10kx; б) увеличение 100kx

На микрофотографиях видно, что образцы представляют собой агрегаты частиц. Спекание частиц может привести к уменьшению доли поверхности в образцах, что может негативно сказаться результатах эксперимента, в котором планировалось увеличить долю поверхности для увеличения выхода фазы тетраэенита в результате обработки. Однако, спекание наночастиц неизбежно в процессе восстановления, так как образцы подвергаются обработке при высоких температурах [13]. Но для данного образца температура восстановления была выбрана максимально низкой, при которой процесс

идет максимально быстро, поэтому дополнительное снижение температуры обработки может привести к тому, что образцы будет необходимо восстанавливать в течение большего времени, что также может привести к большему спеканию частиц после обработки.

На следующем этапе было проведено 5 и 10 циклов обработки порошков методом циклирования реакций окисления-восстановления. На рисунке 3.3 представлены результаты рентгенофазового анализа на дифрактометре Дифрей 401 для образцов до и после циклирования.

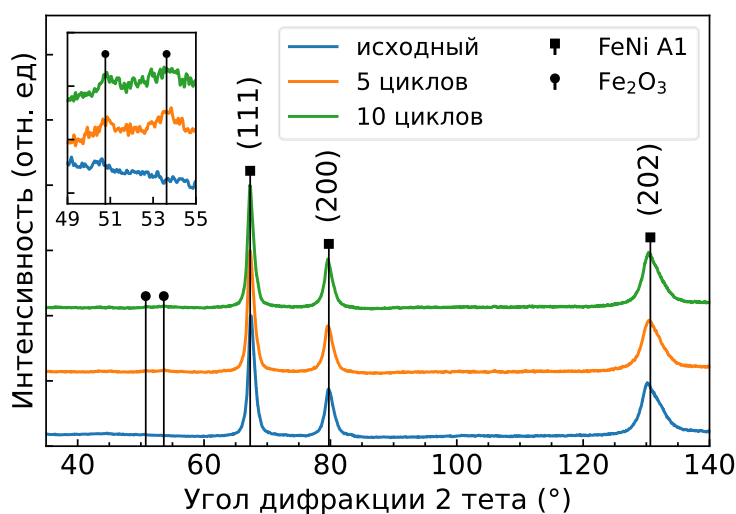


Рисунок 3.3 – Дифрактограммы образцов до и после обработки циклированием

Результаты рентгенофазового анализа показали, что в результате обработки не наблюдается значимого изменения состава или параметров решетки, так как основной фазой в образце остаётся FeNi A1. Вставка на графике представляет собой увеличенную область дифрактограммы для углов 49–55 °, на которых видно пики, соответствующие фазе оксида железа. Эта фаза могла образоваться как в результате цикла окисления, так и в результате пассивирования образца после обработки.

В литературе отмечалось, что фаза FeNi L1₀ является сверхструктурной. Интенсивность самого сильного пика (001) сверхструктурной фазы составляет всего 0,3 % от интенсивности основного пика (111), что делает проблемным идентификацию фазы L1₀ методом традиционного рентгенофазового анализа [20]. Одним из методов, позволяющим удостовериться в образовании фазы L1₀ является метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), так как в литературе было показано, что для образцов, содержащих тетратаенит, в зависимости от скорости нагрева в области температур от 550 до 700 °С можно наблюдать эндотермический пик, который соответствует разупорядочению фазы

L1₀ [33]. Поэтому для всех образцов были проведены ДСК исследования на установке NETZSCH STA 449F1 Jupiter. На рисунке 3.4 представлены полученные результаты.

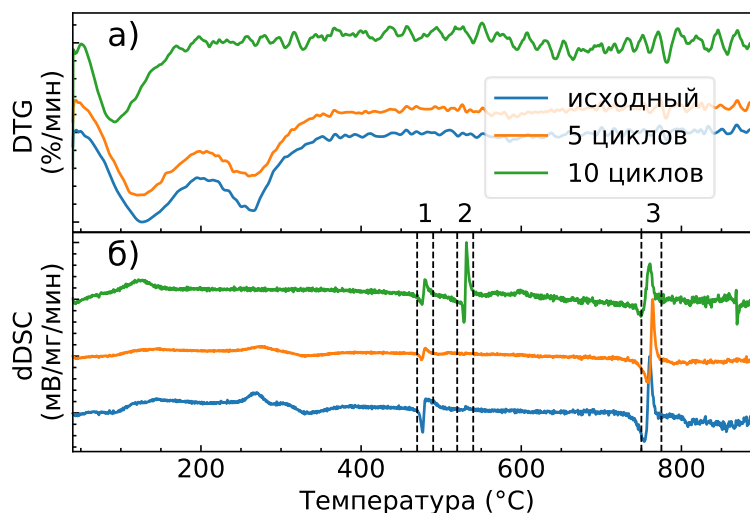


Рисунок 3.4 – Результаты исследования образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии: а) скорость изменения массы (DTG); б) скорости изменения теплового потока (мВ/мг/мин) образцов до и после обработки циклированием

На графике зависимости DTG от температуры видно, что для образцов наблюдается пик в области до 200 °С, который, предположительно, соответствует удалению адсорбированной влаги с образца. Второй пик, в области 200–300 °С соответствует восстановлению поверхностного оксида в образце. Больше никаких превращений с изменением массы в образце не наблюдается.

На графике скорости изменения теплового потока dDSC в образцах видно, что на кривых также присутствуют пики, которые говорят о тепловых эффектах в образцах при тех же температурах, при которых на верхнем графике изменяется масса образца. Однако, в образцах также присутствуют дополнительные пики, которые не сопровождаются изменениям массы:

1. Первый пик (470–490 °С) может быть связан с магнитным фазовым превращением из ферромагнитного состояния в парамагнитное (температура Кюри) для сплава Fe_{0.5}Ni_{0.5} [97].

2. Температурная область второго пика (520–540 °С) соответствует области разупорядочения фазы FeNi L1₀.

3. Третий пик (750–770 °С) может соответствовать температуре, при которой начинаются взаимодействия между корундовым тиглем и исследуемым образцом.

Таким образом, результаты исследования ДСК методом показали в образце после 10 циклов обработки наличие эндотермического пика с максимумом при температуре 530 °С (803 К). Данный пик лежит в области температур, соответствующих разупорядочению фазы тетраэенита. Согласно литературе, энтальпия химического разупорядочения FeNi L1₀ составляет 4 кДж/моль [33]. Энтальпию превращения для образца после 10 циклов была вычислена по площади пика на ДСК кривой и составила 0,4 кДж/моль. Это значение на порядок меньше по сравнению со значением для метеорита, состоящего почти из чистого тетраэенита (≈ 92 %). То есть, массовая доля фазы тетраэенита в нашем образце составляет около 10 вес. %.

На следующем этапе были проведены магнитные измерения образцов на магнетометре VSM 130. Для оценки поля анизотропии каждый образец порошка был текстурирован во внешнем магнитном поле и залит в эпоксидную смолу. Полученные образцы представляли собой цилиндры с отношением радиуса к высоте, равным 1. Такое соотношение соответствует размагничивающему фактору 1/2. На рисунке 3.5 представлены полученные петли гистерезиса для всех образцов в легкой и в трудной осях намагничивания.

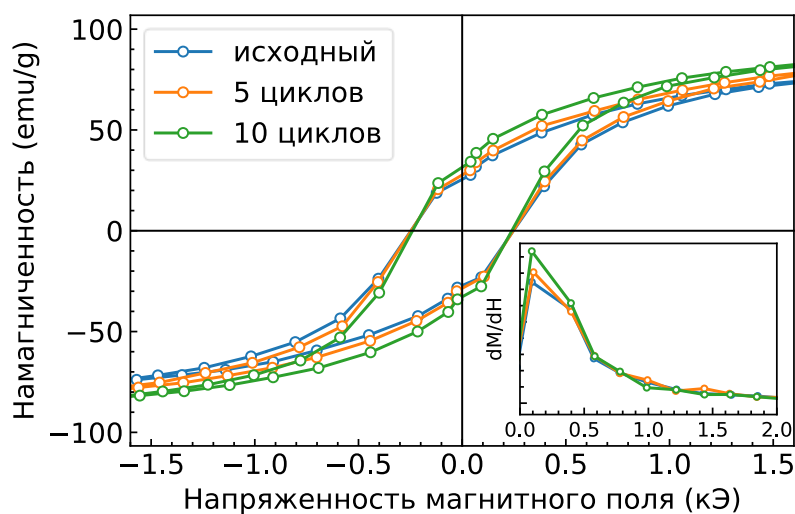


Рисунок 3.5 – Петли гистерезиса образцов до и после циклирования

На полученных петлях гистерезиса при приложении поля вдоль оси легкого намагничивания видно, что для образца после 10 циклов обработки наблюдается небольшое увеличение анизотропии, что может быть связано с формированием в образце фазы тетраэенита, которая обладает большей константой анизотропии по сравнению с разупорядоченным FeNi. На вставке представлены петли гистерезиса при приложении поля вдоль трудной оси. В данном случае не наблюдается сильного изменения свойств для

образца после 10 циклов обработки, поэтому оценить поле анизотропии фазы тетраэенита затруднительно.

Для решения этой проблемы и оценки поля анизотропии было предложено использовать метод Singular Point Detection (SPD) [98], который позволяет изучать анизотропию в поликристаллических образцах. Согласно модели, в образце всегда присутствуют кристаллиты, ориентация осей трудного намагничивания которых параллельна направлению приложения поля. И, путем последовательного дифференцирования изменения намагниченности образца от поля $M(H)$, можно определять положения «особых точек», соответствующих полям анизотропии H_A . В этой точке происходит соединение двух функций зависимости $M(H)$. Ниже поля анизотропии M зависит от H , а выше – намагниченность постоянна. На рисунке 3.6 представлены SPD кривые, полученные двойным дифференцированием кривых намагничивания $M(H)$ для всех образцов.

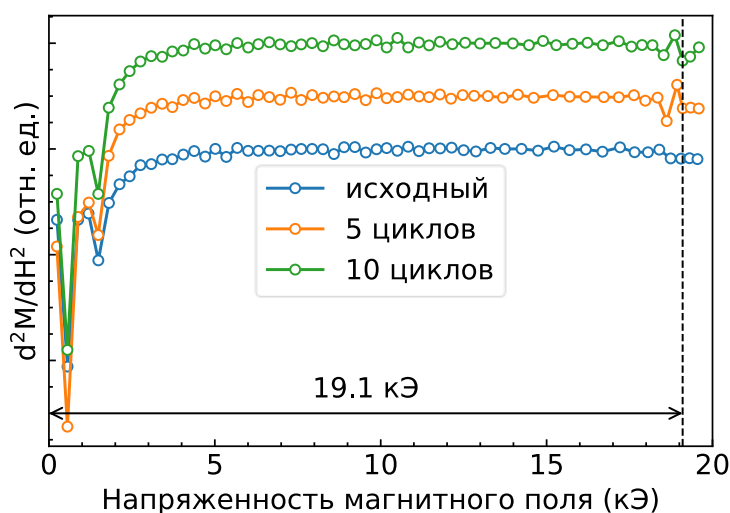


Рисунок 3.6 – SPD кривые для всех образцов

На кривых видно, что в области 19,1 кЭ для образцов после обработки циклированием наблюдаются особые точки, в которых производные отклоняются. Полученное значение хорошо согласуется с литературным значением поля анизотропии для фазы тетраэенита [20], что также косвенно подтверждает ее наличие в образце. Однако, данный пик наблюдается и для образца после 5 циклов, но выражен он меньше, чем в образце после 10 циклов. То есть, в образце после 5 циклов обработки также может присутствовать фаза тетраэенита. Отсутствие для этого образца эндотермического пика, соответствующего разупорядочению фазы на рисунке 3.4 может быть связано с тем, что ее

содержание в образце меньше, чем для образца после 10 циклов, и чувствительности прибора не хватило на то, чтобы обнаружить тепловой эффект от ее разупорядочения.

Таким образом, в образце FeNi, полученного методом химического осаждения, после 10 циклов обработки методом циклирования окислительно-восстановительных реакций было подтверждено наличие фазы тетратаенита методами ДСК и магнитными измерениями. Также было оценено содержание фазы тетратаенита в образце после обработки по величине эндотермического пика, соответствующего разупорядочению фазы.

Как было отмечено ранее, целью проведения данного этапа работы было совершенствование методики, которая была представлена в литературе [27]. Авторы использовали микрометровые порошки железа, покрытые тонким слоем никеля. Использование нанопорошков должно было позволить увеличить содержание фазы в образце после обработки, так как известно, что доля поверхности в них больше, чем в микрометровых порошках [13].

Поэтому на следующем этапе было решено оценить фазовый состав образцов после каждого цикла обработки. Для этого был проведен один цикл окисления в течение 20 мин при температуре 320 °С в техническом азоте, при этом образец нагревался в атмосфере водорода, а остывал в атмосфере того же технического азота, но с меньшей скоростью потока. На рисунке 3.7 представлены результаты обчёта методом Ритвельда дифрактограмм образца после одного цикла окисления.

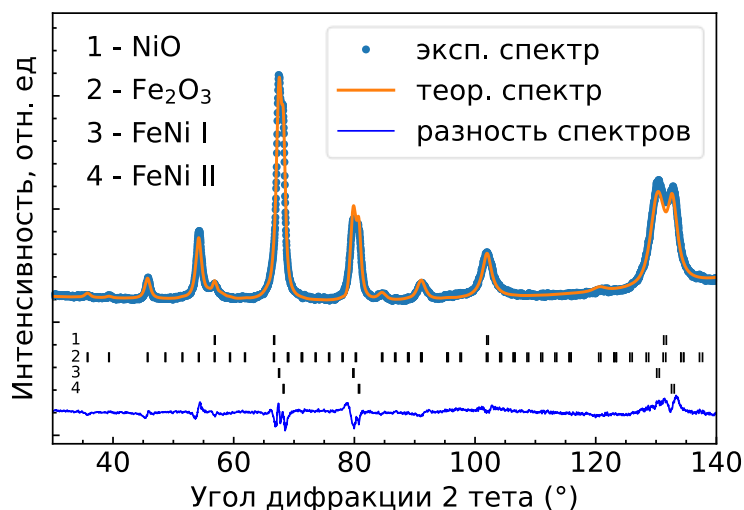


Рисунок 3.7 – Результаты анализа дифрактограмм образца методом Ритвельда после одного цикла окисления

Количественный фазовый анализ образца показал следующий состав: 22 (0,5) % NiO, 14 (0,2) % Fe₂O₃ (магемит), 34 (0,5) % и 30 (0,35) % FeNi с разными параметрами решетки, отмеченные на графике как I и II, соответственно.

По полученным результатам можно предположить, что в процессе цикла окисления сначала образуется либо шпинель типа NiFe₂O₄ (так как соотношение между оксидами в образце примерно соответствует их соотношению в шпинели), либо смесь оксидов никеля и железа. Согласно литературе, магемит образуется из магнетита Fe₃O₄ в результате его низкотемпературного окисления [99].

Присутствие фаз FeNi с двумя параметрами решетки можно объяснить тем, что при выделении феррита никеля NiFe₂O₄ в образце возникает область, которая обеднена железом, что приводит к уменьшению её параметра решетки. Известно, что FeNi является твердым раствором. Рассчитанный параметр решетки исходного образца составлял 3,57 Å, а образец после одного цикла окисления имеет две фазы FeNi с параметрами решетки 3,57 Å и 3,54 Å.

На рисунке 3.8 представлены результаты обчёта экспериментальных дифрактограмм методом Ритвельда образца после одного цикла восстановления. Количественный фазовый анализ образца показал следующий состав: 46 (1,2) % и 46 (1,2) % FeNi с разными параметрами решетки, которые отмечены на графике как I и II, соответственно, 5 (0,2) % Fe₂O₃ (магемит), 3 (0,3) % α-Fe.

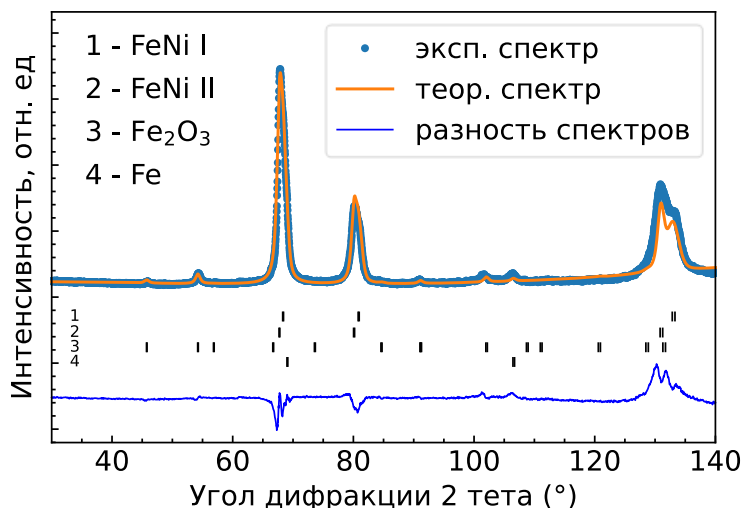


Рисунок 3.8 – Результаты анализа дифрактограмм образца методом Ритвельда после одного цикла восстановления

После цикла восстановления образец также содержит фазы FeNi с двумя параметрами решетки, которые были рассчитаны и составили 3,56 Å и 3,53 Å. Можно

предположить, что оксидная фаза магемита Fe_2O_3 восстанавливается до чистого железа, а фаза оксида никеля восстанавливается до чистого никеля, который затем образует твердый раствор FeNi с периодом решетки $3,56 \text{ \AA}$.

Таким образом, в процессе одного цикла окисления и одного цикла восстановления не весь образец участвует в реакции, а только его треть, что было рассчитано по дифрактограмме, представленной на рисунке 3.7. По всей видимости, агрегация частиц, которую видно на рисунке 3.2, привела к уменьшению общей доли поверхности в образце и не позволила получить фазу тетраэенита в образце после обработки в большем количестве, чем 10 вес. %.

3.2 Получение монокристаллов FeNi $L1_0$ методом азотирования и последующей топотактической экстракции

3.2.1 Получение монокристаллов традиционным методом флюсов

Получение монокристаллов традиционным методом флюсов описано в главе 2.1.2. Эксперименты с висмутом проводилось при температуре 1073 K в течение 7 дней для того, чтобы увеличить количество получаемых монокристаллов. На рисунке 3.9 представлены СЭМ микрофотографии монокристаллов, а также результаты рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре Дифрей 401 одного из полученных монокристаллов.

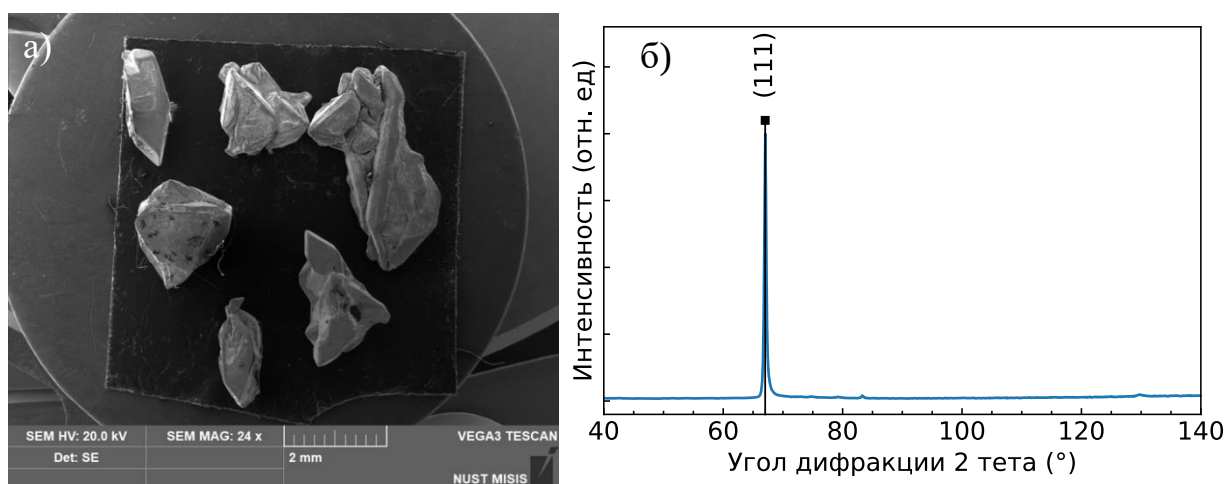


Рисунок 3.9 – Результаты исследования монокристаллов FeNi , полученных традиционным методом флюсов. а) СЭМ микрофотографии; б) дифрактограмма одного из монокристаллов

На СЭМ фотографиях видно, что монокристаллы имеют размер 2–3 мм, и некоторые из них состоят из нескольких монокристаллов меньшего размера. При этом на дифрактограмме наблюдается только один пик, соответствующий плоскости (111) для ГЦК фазы FeNi, что подтверждает монокристалличность образца.

На следующем этапе было проведено азотирование монокристалла с целью стабилизации искомой фазы. Методика азотирования описана в главе 2.1.2. Обработка проводилась при температуре 623 К в протоке аммиака со скоростью 27 л/ч в течение 10 часов. Однако, никаких изменений фазового состава в образце не произошло. Возможно, это было связано с большими линейными размерами образца, так как что потенциал азотирования может зависеть от размера азотируемых частиц [100]. Поэтому для определения критического размера частиц, позволяющего получать фазу нитрида FeNiN, был изготовлен порошковый образец состава Fe₅₀Ni₅₀ путем размолва в вибрационной мельнице SPEX SamplePrep 8000M со следующим режимом: размольные тела – стальные шары, соотношение массы порошка к массе размольных тел 1:10, время помола – 12 часов. Далее порошок был разделен на различные фракции, чтобы определить, при каком размере возможно протекание реакции. На рисунке 3.10 представлены дифрактограммы образцов после азотирования при том же режиме.

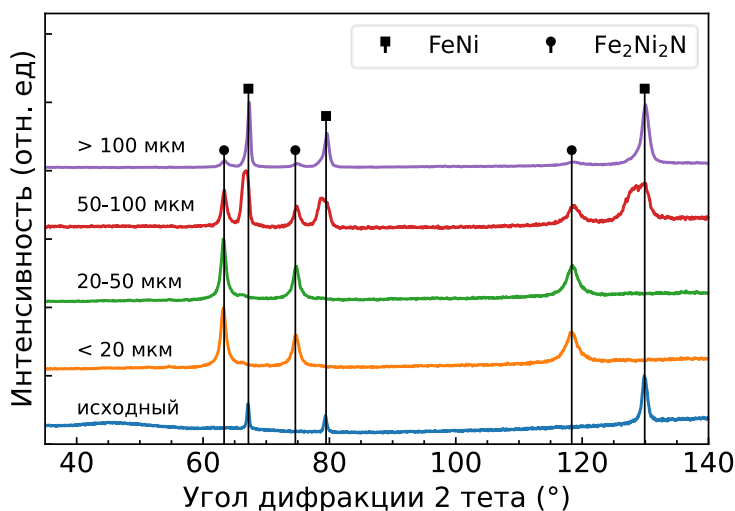


Рисунок 3.10 – Дифрактограммы порошков разной фракции после азотирования

Видно, что за время обработки полностью проазотировались только образцы размером менее 50 мкм. Для дальнейших экспериментов была отделена наименьшая фракция (менее 20 мкм), СЭМ микрофотографии которой представлены на рисунке 3.11. Видно, что после помола в планетарной мельнице образцы представляют собой тонкие

пластинки толщиной менее 1 мкм и диаметром меньше 20 мкм. Предположительно, образование такой формы частиц обусловлено высокой ковкостью сплавов FeNi.

На следующем этапе был продолжен процесс азотирования для данной фракции при таком же режиме. Дифрактограммы образцов после различного времени обработки представлены на рисунке 3.12.

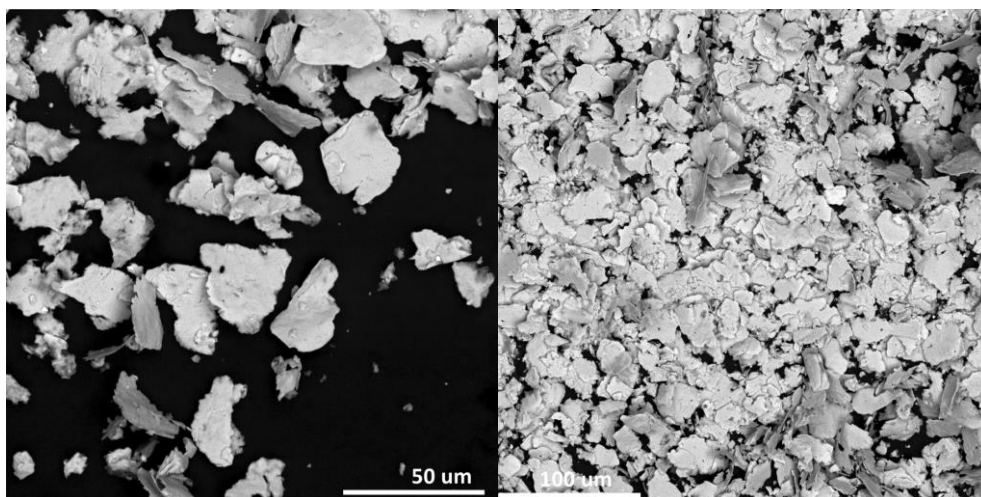


Рисунок 3.11 – СЭМ микрофотографии порошка фракции менее 20 мкм

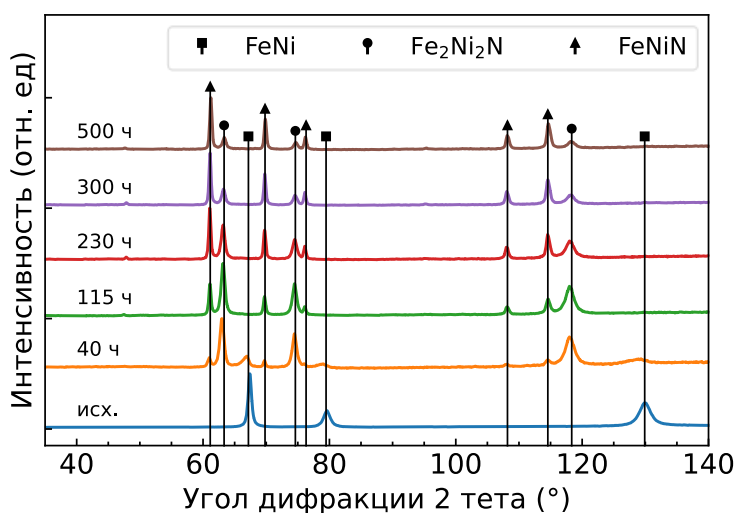


Рисунок 3.12 – Дифрактограммы образцов FeNi фракции менее 20 мкм при различном времени обработки

На полученных дифрактограммах видно, что исходный образец представляет собой фазу FeNi. Затем, в процессе азотирования, количество исходной фазы становится меньше и появляются фазы нитридов FeNiN и Fe₂Ni₂N. Затем, доля нитрида FeNiN растет с увеличением времени обработки. Однако, даже после 500 часов обработки в образце все еще присутствует фаза Fe₂Ni₂N, хотя в литературе отмечалось о полном прохождении

реакции после 50 часов обработки нанопорошков FeNi [28]. Для более подробного описания был проведен количественный фазовый анализ образцов методом Ритвельда. Результаты представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Фазовый анализ полученных образцов

Содержание фазы, %	Время обработки, ч				
	40	115	230	370	500
FeNi	20,7(0,4)	-	-	-	-
FeNiN	8,4(0,2)	31,8(0,5)	53,6(0,6)	72,8(0,6)	79,4(0,6)
Fe ₂ Ni ₂ N	70,9(0,6)	68,2(0,6)	46,4(0,5)	27,2(0,3)	20,6(0,3)

Графическая репрезентация полученной таблицы представлена на рисунке 3.13.

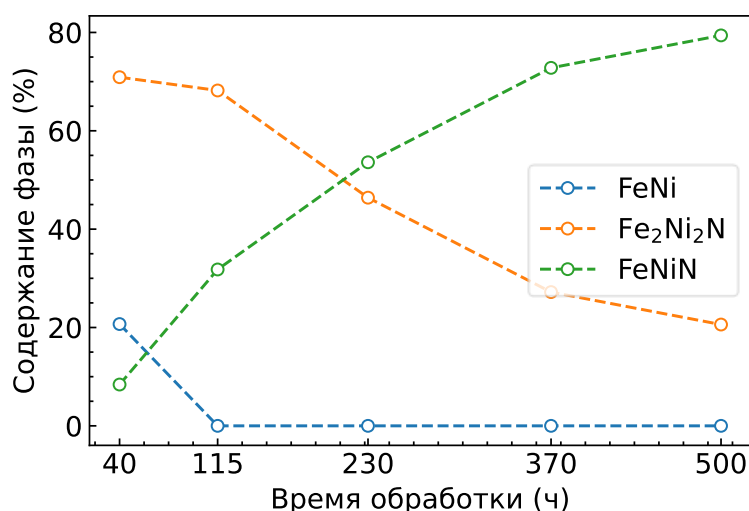


Рисунок 3.13 – Содержание фаз в образце при различном времени обработки

По полученным результатам видно, что содержание фазы FeNiN растет вплоть до 370 часов обработки практически линейно. Однако, после дополнительных 130 часов обработки изменение количества необходимой фазы FeNiN было незначительно. То есть, наблюдается тенденция к насыщению содержания нитридной фазы в образце. Возможной причиной могли быть большие линейные размеры азотируемых частиц по сравнению с нанопорошками, которые использовались в литературе [28].

С целью определения причин подобного характера временной зависимости содержания фазы нитрида было проведено исследование образца методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения. Полученные фотографии представлены на рисунке 3.14. Электронограммы выделенных на фотографиях областей представлены на рисунке 3.15.

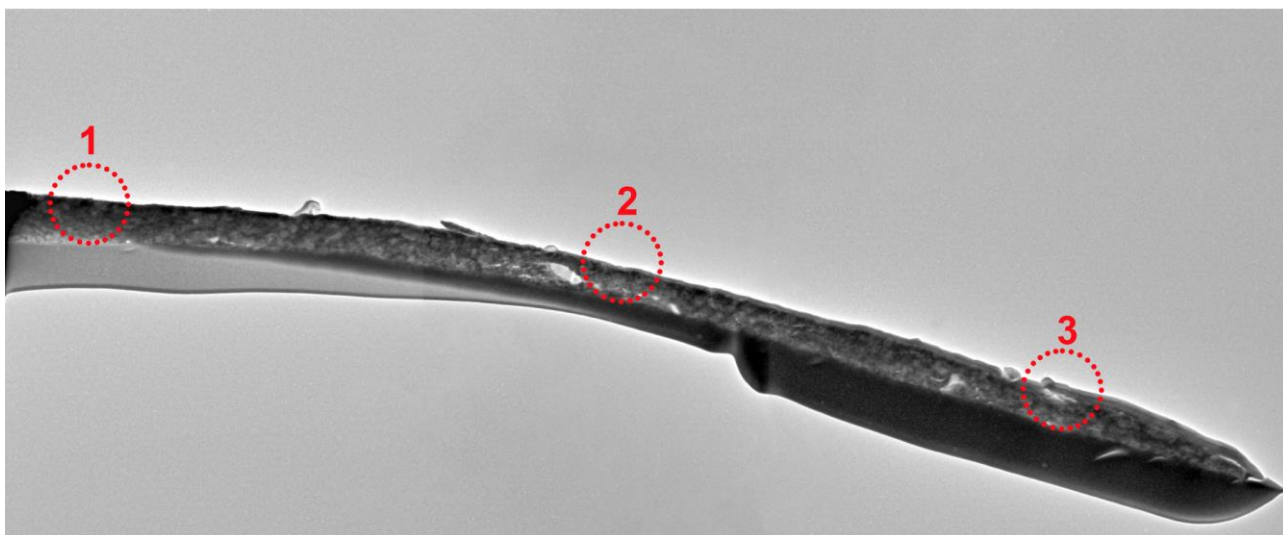


Рисунок 3.14 – ПЭМ микрофотография образца после азотирования

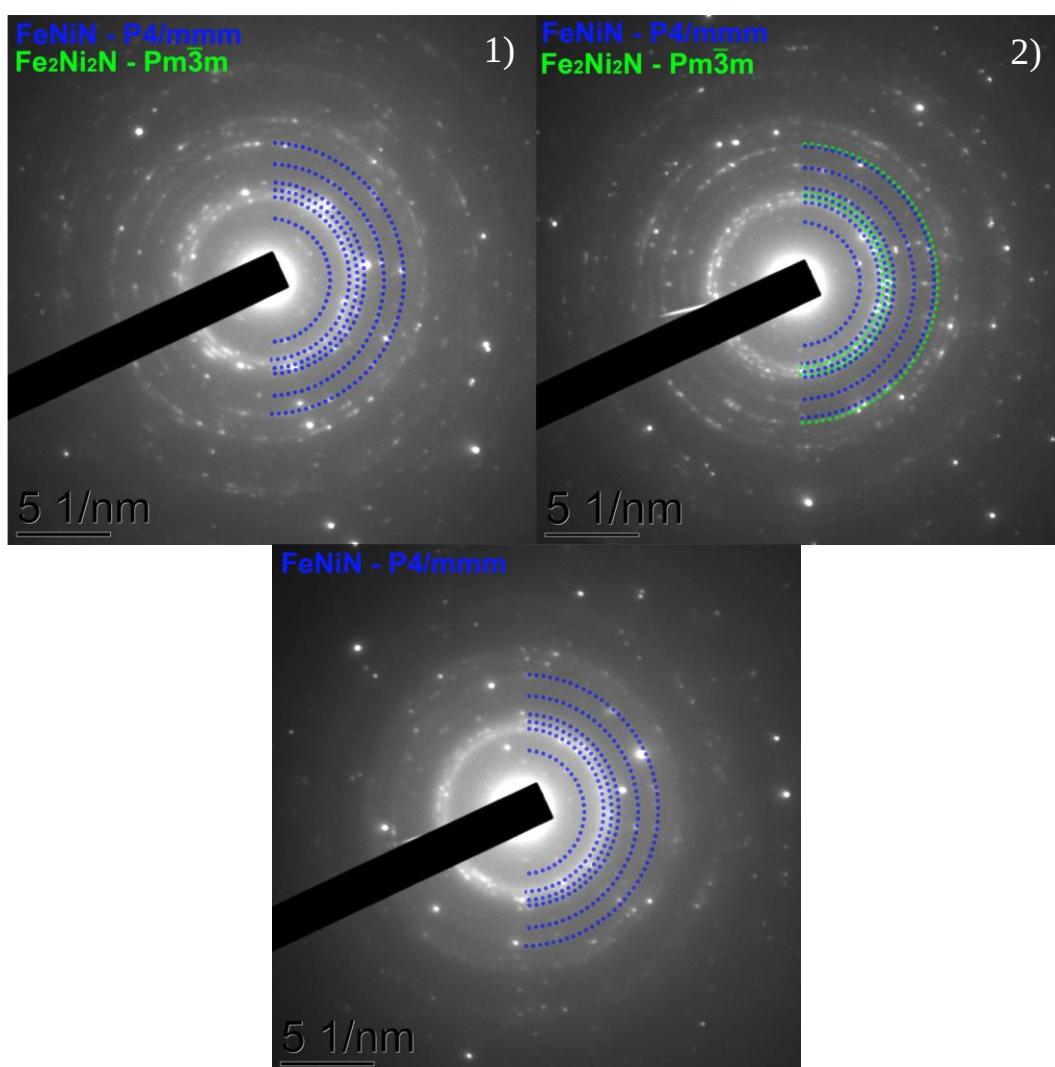


Рисунок 3.15 – Электронограммы различных участков образца (см. рисунок 3.14)

Фазовый анализ методом ПЭМ подтвердил, что в образце наблюдается только две фазы, FeNiN и Fe₂Ni₂N. Элементный же анализ в разных точках показал, что пластинке независимо от ее длины в середине толщины наблюдается меньшее содержание азота (то есть, присутствует фаза Fe₂Ni₂N), а ближе к поверхности – азота больше (то есть, присутствует фаза FeNiN). Можно заключить, что процесс азотирования тонких пластинок идет с поверхности внутрь образца. То есть, размер частицы действительно может являться лимитирующим фактором в получении однофазного нитрида FeNiN. Поэтому необходимо дальнейшее уменьшение исходных образцов для азотирования. Однако, надо помнить, что задачей в работе было именно получение монокристаллов образцов данным методом, и при сильном уменьшении размеров манипуляции с образцами станут более затруднительны.

Однако, так как в образцах содержалось почти 80 вес. % фазы искомого нитрида FeNiN, они были подвергнуты процессу деазотирования в атмосфере водорода при температуре 300 °С в течение 4 ч, так как согласно литературе, при этой температуре в процессе обработки не происходит разупорядочения фазы FeNi L1₀ [28]. Магнитные свойства исходных частиц и частиц после обработки представлены на рисунке 3.16. Перед исследованием магнитных свойств образцы были залиты в эпоксидную смолу и текстурированы в магнитном поле.

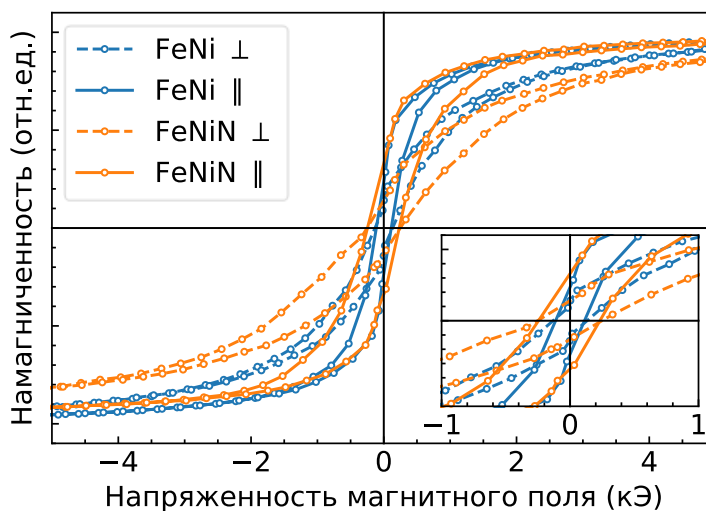


Рисунок 3.16 – Петли гистерезиса образцов (FeNi) и для образцов после обработки азотированием (FeNiN), измеренные вдоль и перпендикулярно легкой оси

Видно, что для образца после обработки азотированием наблюдается увеличение значения коэрцитивности с 126 до 243 Э, а также увеличение анизотропии, что можно объяснить образованием фазы тетратенита. Однако, в образце не наблюдается

значительных изменений магнитных свойств, как сообщалось в литературе [28]. Это может говорить как о том, что для улучшения свойств необходимо наличие однофазного нитрида FeNiN, так и о невозможности получения тетратаенита этим методом.

3.2.2 Получение монокристаллов модифицированным методом флюсов

В предыдущей главе было показано, что монокристаллы должны обладать малым размером, чтобы в них можно было сформировать необходимый нитрид. Так как в традиционном методе флюсов необходимы долгие обработки и диффузия достаточно мала, на данном этапе работы были предприняты попытки модифицирования метода флюсов. В качестве модифицирования метода было решено использовать обработку электрическим током. Приложение электрического тока к образцу позволяет влиять на процессы диффузии, происходящие при обработке. Механизм влияния тока и описание используемой установки представлены в главе 2.1.2.

На рисунке 3.17 представлены СЭМ микрофотографии тигля после обработки при токе 320 А в течение 24 часов. Светлые области на фотографии соответствуют висмуту, а темные области – сплаву FeNi. В таблице 3.2 представлен элементный состав тигля в точках, отмеченных на рисунке 3.17.

Таблица 3.2 – Элементный анализ полученных образцов

Содержание элемента, %	Область на образце								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fe	53,6	52,6	51,2	50,9	57,4	51,2	50	51,5	52,2
Ni	46,4	47,4	48,8	49,1	42,6	48,8	50	48,5	47,8

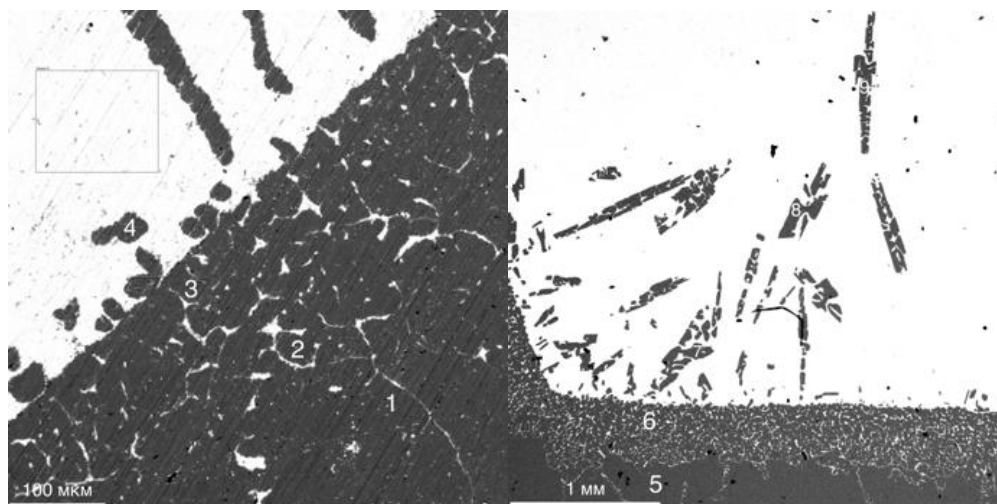


Рисунок 3.17 – СЭМ микрофотография тигля после обработки

По полученным данным можно сделать вывод о механизме формирования монокристаллов в модифицированном методе флюса.

– Фазовый контраст на микрофотографии показывает, что сначала висмут проникает вглубь тигля, растворяя никель по границам зерна, отделяя зерна друг от друга. Такие зерна в начале процесса обладают составом, близким к составу тигля (см. точки 1 и 5).

– После отделения зерна висмут продолжает растворение в себе никеля, который уже начинает экстрагироваться из самого зерна. Это приводит к уменьшению в нем содержания никеля (см. точки 2, 3, 6).

– Обедненные никелем зерна впоследствии отделяются от тигля и перемещаются вглубь расплава висмута, при этом еще более обедняясь никелем (см. точки 4, 7).

Соответственно, полученные модифицированным методом флюсов монокристаллы были экстрагированы и исследованы методом рентгенофазового анализа, результаты которого представлены на рисунке 3.18. Видно, что в данном случае в образце также наблюдается предпочтительная ориентировка частиц по плоскости (111). Однако, также присутствуют пики от двух других плоскостей, (200) и (220). В дальнейшем будут предприняты попытки формирования фазы тетратаенита в данных монокристаллах методом азотирования.

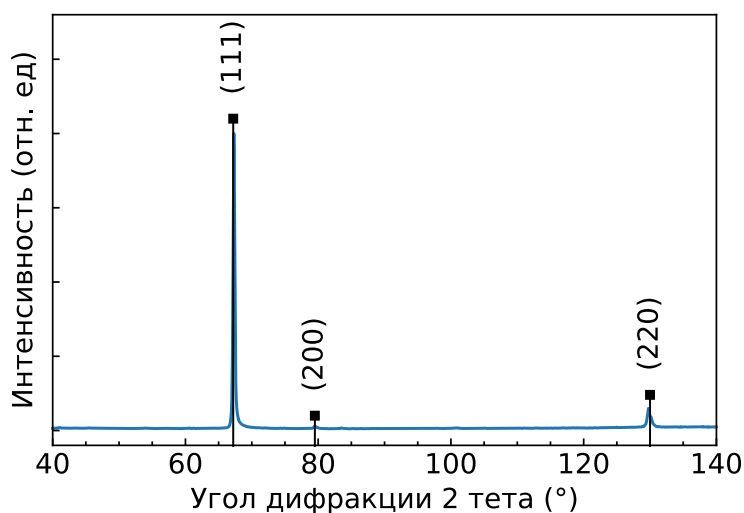


Рисунок 3.18 – Дифрактограмма монокристалла, полученного модифицированным методом флюсов

Выводы к главе 3

В первом разделе главы было описано формирование в образцах FeNi, полученных методом осаждения, фазы тетраэенита методом циклирования окислительно-восстановительных реакций

– Результаты исследования ДСК методом показали в образце после 10 циклов обработки наличие эндотермического пика с максимумом при температуре 530°C (803 K). Данный пик лежит в области температур, соответствующих разупорядочению фазы тетраэенита. По величине теплового эффекта данного пика было рассчитано, что содержание фазы в образце составляет около 10 вес. %.

– Магнитные измерения не показали существенного изменения магнитных свойств образцов. Однако, на кривых вторых производных намагниченности видно, что в области 19,1 кЭ для образцов после обработки циклированием наблюдаются особые точки, в которых производные отклоняются. Полученное значение хорошо согласуется с литературным значением поля анизотропии для фазы тетраэенита, что также косвенно подтверждает ее наличие в образце.

– Детальный фазовый анализ образцов после одного цикла окисления и одного цикла восстановления позволил заключить, что в процессе одного цикла окисления и одного цикла восстановления не весь образец участвует в реакции, а только его треть. Агрегация частиц могла привести к уменьшению общей доли поверхности в образце и не позволила получить фазу тетраэенита в образце после обработки в большем количестве, чем 10 вес. %.

Во втором разделе главы описано получение монокристаллов FeNi и последующее формирование в них фазы FeNi L1₀ методом азотирования:

– При использовании висмута в качестве растворителя необходима дополнительная обработка полученных монокристаллов азотированием. Было установлено, что для азотирования необходимо, чтобы размеры частиц были менее 20 мкм. Результаты просвечивающей электронной микроскопии показали, что процесс азотирования идет с поверхности вглубь образца, соответственно, размер может определять степень «насыщения» азотирования образцов с точки зрения содержания в них необходимого нитрида FeNiN.

– Измерения магнитных свойств исходных образцов и образцов, содержащих 80 вес. % фазы нитрида FeNiN после деазотирования показали, что в образце наблюдается увеличение значения коэрцитивности с 126 до 243 Э, а также увеличение анизотропии, что можно объяснить образованием фазы тетраэенита. Однако, в образце не наблюдается

таких значительных изменений магнитных свойств, как в литературе. Это может говорить как о том, что для улучшения свойств необходимо наличие однофазного нитрида FeNiN, так и о невозможности получения тетратаенита этим методом.

– Предложена модификация традиционного метода флюсов за счет использования электрического тока для нагрева образца в процессе обработки. Ускорение диффузии при этом происходит как в результате диффузии ионов под действием тока, так и за счет возникновения локальных перегревов в образце из-за Джоулева тепла. Полученные модифицированным методом флюсов монокристаллы также обладают предпочтительной ориентировкой по плоскости (111). Данные образцы будут использованы для дальнейших экспериментов.

Глава 4. Тетрагональное искажение решеток в наночастицах CuAu/FeNi со структурой «ядро-оболочка»

При восстановлении FeNi в присутствии зародышей CuAu со структурой $L1_0$ и их дальнейшем отжиге возможна тетрагонализация структуры оболочки при отжиге. В данной работе в качестве восстановителей использовались этиленгликоль и боразан. Методики подробнее описаны в главе 2.2.

4.1 Химическое восстановление из раствора этиленгликолем

Отработка методики получения FeNi

В данной работе получение образцов $Fe_{50}Ni_{50}$ методом полиольного восстановления осуществлялось изменением методики, представленной в одной из работ [62,63]. А именно, подбирались соотношения солей в растворе для получения образцов заданного состава. Также были предприняты попытки уменьшения температуры обработки после синтеза для того, чтобы не допустить деградации свойств вследствие спекания частиц.

На рисунке 4.1 представлены ТЭМ микрофотографии наночастиц FeNi, полученных без модификаторов CuAu.

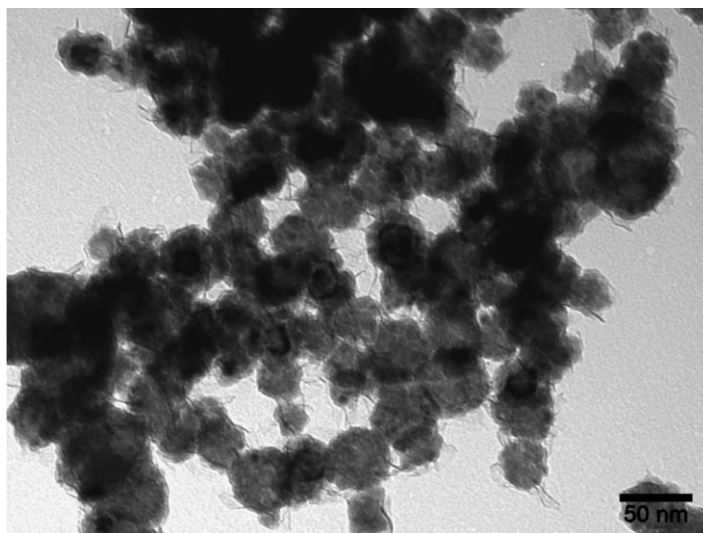


Рисунок 4.1 – ТЭМ микрофотографии наночастиц FeNi после синтеза

Видно, что образцы в среднем лежат в наноразмерном диапазоне (менее 100 нм). Расчёт распределения частиц по размерам в рамках данной работы не проводился. Также на микрофотографиях видно, что некоторые частицы находятся в «матрице», которой

может быть высушенный этиловый спирт, в котором хранятся наночастицы после синтеза. Сделать выводы о наличии оксидной фазы на поверхности порошков, которую обычно на ТЭМ микрофотографиях хорошо видно по фазовому контрасту, в данном случае тоже не представляется возможным.

Одним из методов, по которому можно судить о наличии оксидной фазы – ТГА/ДСК анализ в восстановительной атмосфере. При наличии оксида в образце, при высоких температурах будет наблюдаться убыль массы, соответствующая реакции восстановления оксида до металла. Результаты исследования образцов данным методом представлены на рисунке 4.2. Исследование проводилось в восстановительной атмосфере, состоящей из Ar/H_2 в соотношении 9:1.

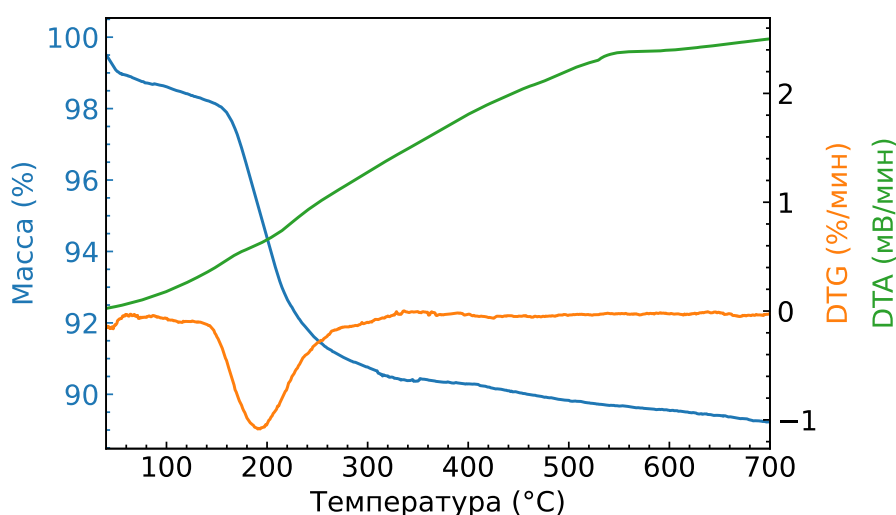


Рисунок 4.2 – Результаты анализа на дифференциальном сканирующем калориметре нанопорошков, восстановленных этиленгликолем

По полученным кривым можно судить о том, что в образце не происходит никаких превращений с выделением или поглощением тепла до температуры 700 °C. Также видно, что основное изменение массы в образце наблюдается только при низких температурах с при 200 °C, что соответствует удалению структурной воды (см. рисунок 3.1). Это свидетельствует о том, что доля оксидных фаз в образце мала.

На рисунке 4.3 представлены результаты рентгенофазового анализа образца после восстановления. По полученным дифрактограммам видно, что образец после полиольного синтеза состоит из двух фаз ГЦК FeNi и ОЦК Fe, что уже было показано в литературе [62].

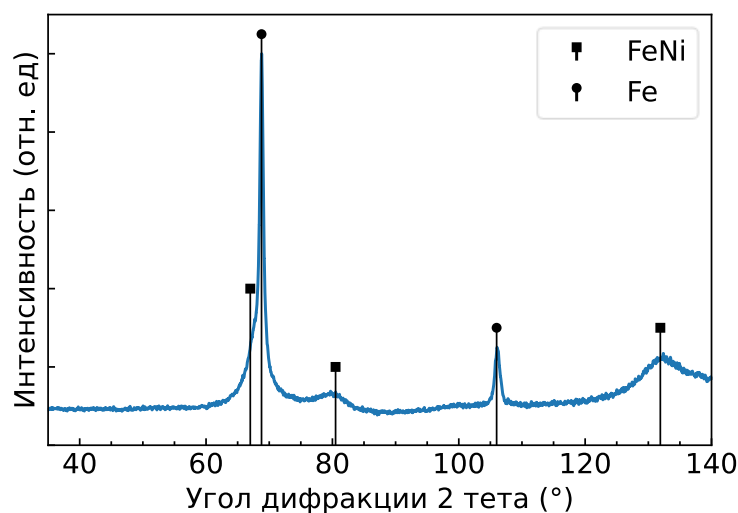


Рисунок 4.3 – Рентгенофазовый анализ нанопорошков FeNi после восстановления этиленгликолем

Получение CuAu/FeNi

На следующем этапе были предприняты попытки синтеза наночастиц со структурой «ядро-оболочка» на основе CuAu-FeNi с тем же режимом синтеза. Единственным отличием в этом случае является добавление водных растворов HAuCl_4 и $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ в этиленгликоль до нагрева.

Была проведена серия экспериментов с различным соотношением солей Cu, Au и Fe, Ni в растворе – 1:20, 1:10 и 1:5, так как увеличение содержания CuAu должно привести к уменьшению толщины оболочки FeNi. Напомню, согласно литературе, существует критическая толщина оболочки FeNi, ниже которой наблюдается тетрагонализация оболочки и увеличение магнитных свойств образцов. На рисунке 4.4 представлены ТЭМ микрофотографии образца CuAu-FeNi с соотношением 1:20 после синтеза.

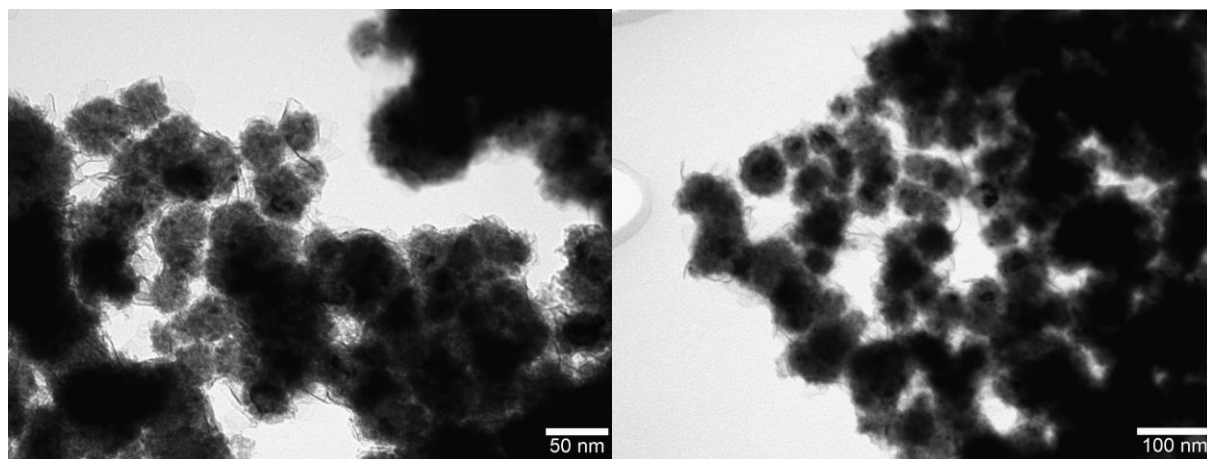


Рисунок 4.4 – ТЭМ микрофотографии образца CuAu-FeNi

Видно, что образец представляет собой смесь как отдельных частиц CuAu и FeNi, так и небольшого количества частиц со структурой «ядро-оболочка».

Как было отмечено в описании методики, без дополнительного отжига не удастся сформировать в образце однофазное состояние (см. рисунок 4.3). Поэтому на следующем этапе был проведен отжиг образцов при температуре 380 °С, так как согласно фазовой диаграмме, выше этой температуры фаза CuAu с необходимой тетрагональной структурой L1₀ нестабильна [101]. Отжиг проводился в восстановительной среде H₂ в течение 40 ч. На рисунке 4.5 представлены дифрактограммы исходных образцов и образцов после отжига.

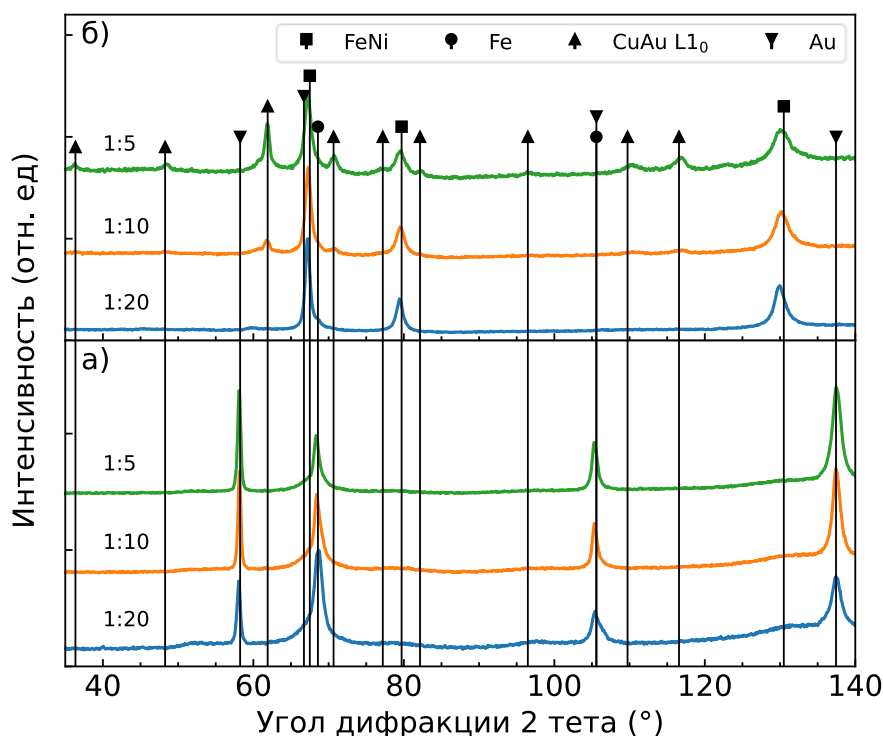


Рисунок 4.5 – Фазовый анализ нанопорошков FeNi, восстановленных этиленгликолем. а) до отжига; б) после отжига

На дифрактограммах видно, что, что образец до отжига содержит фазу на основе ОЦК Fe, а также Au. В процессе отжига наблюдается увеличение содержания фазы CuAu L1₀, а фаза Au пропадает.

Для того, чтобы детально исследовать фазовый состав образцов, был проведен обсчёт полученных дифрактограмм методом Ритвельда. На рисунке 4.5.1 представлены результаты расчёта. Содержание фаз приведено в таблице 4.1. В таблице 4.2 – результаты интегрального элементного анализа образцов.

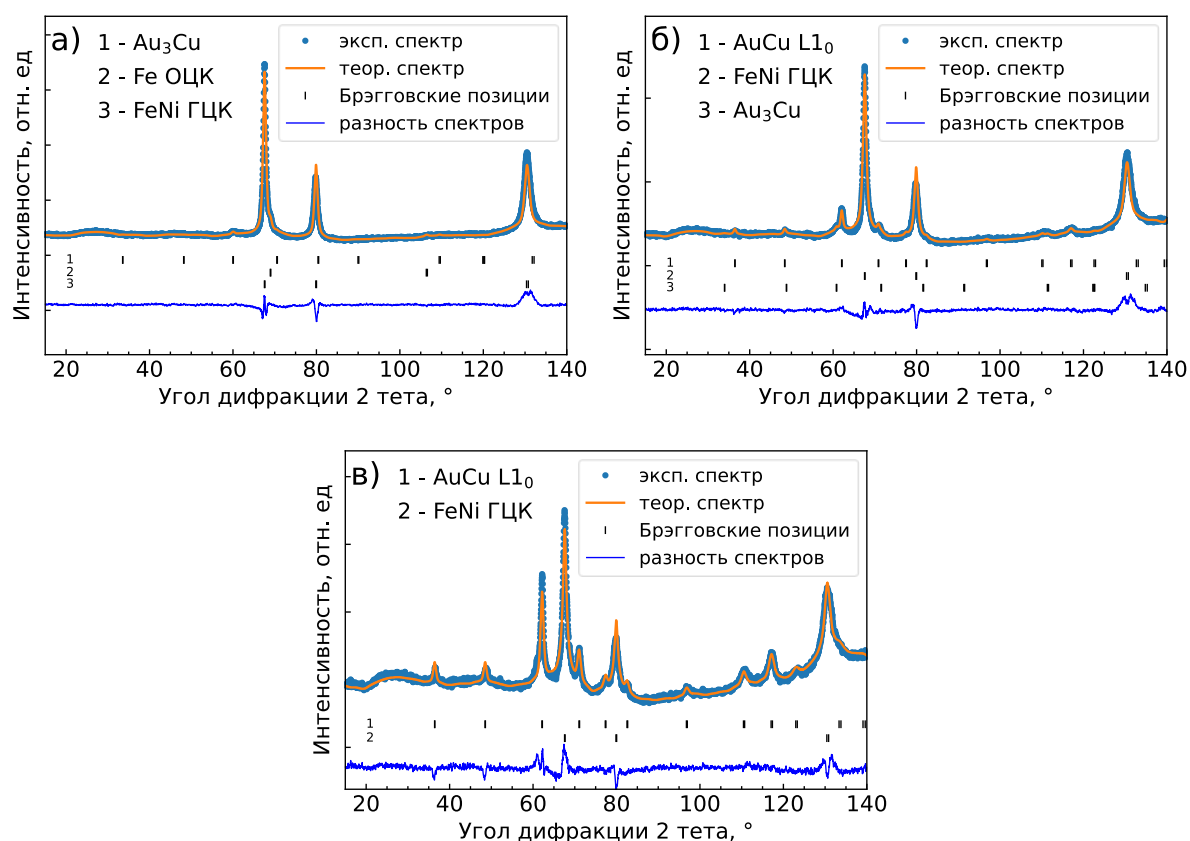


Рисунок 4.6 – Результаты обсчёта дифрактограмм методом Ритвельда для образцов с разным соотношением солей Cu, Au:Fe, Ni после отжига. а) 1:20; б) 1:10; в) 1:5

Таблица 4.1 – Фазовый анализ образцов после отжига

Содержание фазы, %	Соотношение CuAu:FeNi		
	1:20	1:10	1:5
FeNi	96	95	85
CuAu L1 ₀	3	5	15
Au ₃ Cu	1	-	-

Таблица 4.2 – Элементный анализ образцов после отжига

Содержание фазы, %	Соотношение CuAu:FeNi в растворе			
	без CuAu	1:20	1:10	1:5
Fe	49,3±0,4	42,7±0,5	39,3±0,7	37,2±0,4
Ni	50,7±0,4	52,9±0,6	52,2±0,6	46,4±0,3
Cu	-	2,6±0,3	4,7±0,2	9,0±0,3
Au	-	1,9±0,4	3,7±0,1	7,4±0,3
Состав FeNi	Fe _{49.3} Ni _{50.7}	Fe _{44.7} Ni _{55.3}	Fe _{42.9} Ni _{57.1}	Fe _{44.5} Ni _{55.5}
Состав CuAu	-	Cu _{58.2} Au _{41.8}	Cu _{55.7} Au _{44.3}	Cu _{54.8} Au _{45.2}
Соотношение FeNi:CuAu в образце	-	21,5	10,8	5,1

В таблице 4.1 видно, что для образца с наибольшим соотношением $\text{CuAu}:\text{FeNi} = 1:5$ содержание фазы CuAu L1_0 максимально и составляет 15 вес. %. Данное значение близко к соотношению солей $\text{FeNi}:\text{CuAu}$ в растворе до восстановления при пересчете на 100 % (84 и 16 %, соответственно).

Элементный анализ показал, что при одновременном восстановлении FeNi и CuAu наблюдается отклонение от эквиатомного состава FeNi и CuAu . Отклонение в случае CuAu можно объяснить небольшим восстановлением золота в процессе нагрева колбы до реакционной температуры. При этом для FeNi отклонение от эквиатомности может быть связано с изменением соотношения между солями Fe , Ni и NaOH , так как часть последнего тратится на восстановление солей Cu и Au .

Для того, чтобы провести более детальное исследование структуры, были получены ПЭМ микрофотографии высокого разрешения (HRTEM) образца, полученного при соотношении $\text{CuAu}:\text{FeNi} = 1:5$. Микрофотографии представлены на рисунке 4.7.

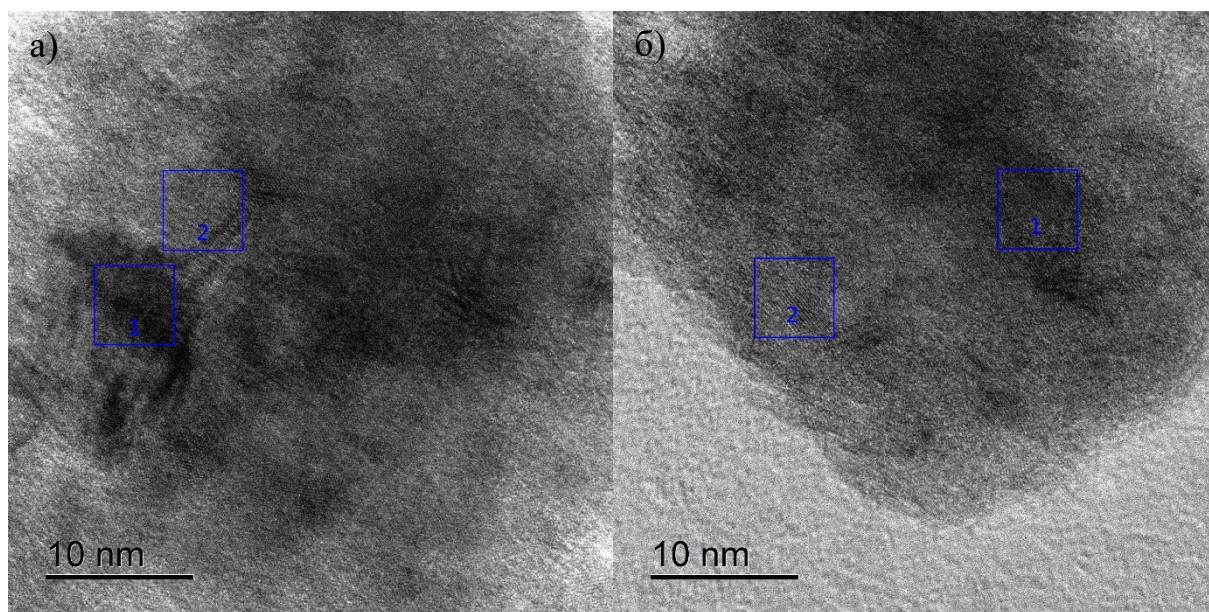


Рисунок 4.7 – Микрофотографии ТЭМ высокого разрешения исходного образца, полученного при соотношении $\text{Cu, Au}:\text{Fe, Ni} = 1:5$

На микрофотографии, представленной на рисунке 4.7а, видны как светлые, так и темные области. При этом темнее на ПЭМ фотографиях должны быть области или с большей толщиной, или с большим порядковым номером в таблице Менделеева, то есть самым темным в нашем случае будет Au , а самым светлым – Fe . По дифрактограммам исходных образцов видно, что в них присутствует две кристаллические фазы, ОЦК Fe и ГЦК Au (см. рисунок 4.5). На микрофотографиях также видны темные и светлые области с кристаллическим строением. При помощи ПО Gatan DigitalMicrograph 3 были

проанализированы соответствующие области, отмеченные на рисунке как 1 и 2. Посчитанные межплоскостные расстояния в них составили 2,00 и 1,98 Å, соответственно. Оба этих значения близки к плоскостям (200) ГЦК Au и (101) ОЦК Fe. То есть, исходя из фазового контраста можно сделать вывод, что область 1 соответствует Au, а область 2 – Fe. На рисунке 4.7б наблюдается схожая картина, межплоскостные расстояния в областях 1 и 2 равны 2,03 и 2,01 Å, соответственно. При этом на фотографиях также присутствуют светлые аморфные области, которые можно отнести к Ni и Cu, так как этих фаз не наблюдалось на рентгеновских дифрактограммах.

На рисунке 4.8 приведены микрофотографии этого же образца, но после высокотемпературного отжига.

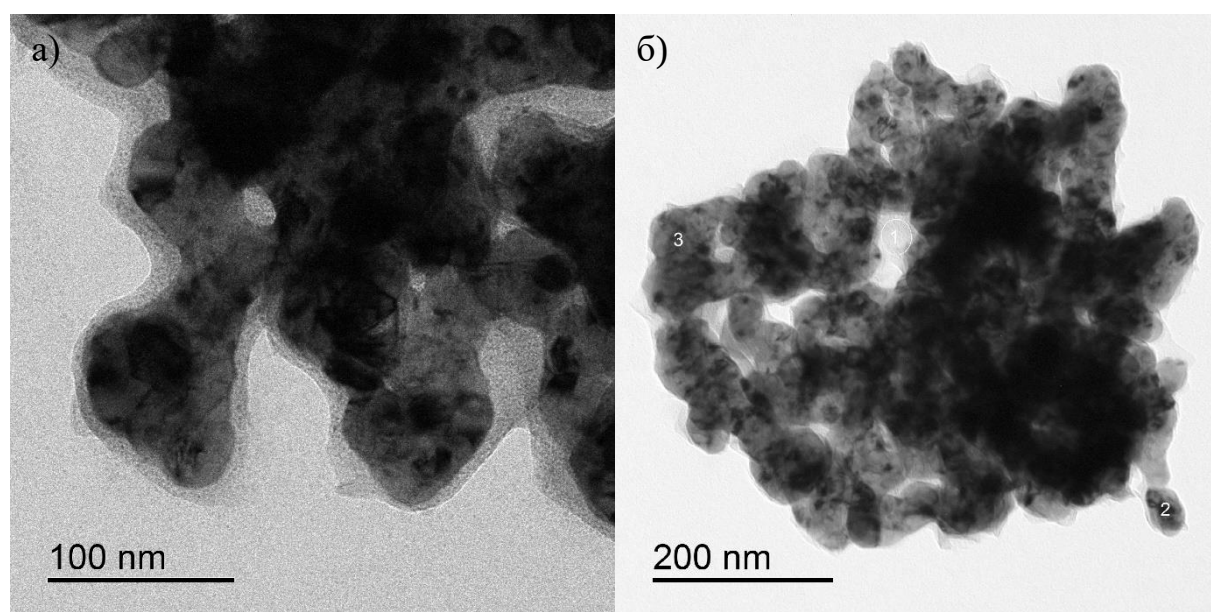


Рисунок 4.8 – Микрофотографии ТЭМ высокого разрешения образца, полученного при соотношении Cu, Au:Fe, Ni = 1:5, после отжига

Для данных фотографий провести анализ межплоскостных расстояний не удалось. Однако, на фотографиях лучше наблюдается фазовый контраст, так как четче видны темные и светлые частицы, которые соответствуют CuAu и FeNi, соответственно. Темные частицы (CuAu) в основном покрыты светлыми областями (FeNi), что говорит о наличии в образцах необходимой текстуры «ядро-оболочка». При этом доля CuAu в образце мала, что подтверждает результаты фазового анализа, приведенного в таблице 4.2. Согласно литературе, для наблюдения значительного эффекта от тетрагонализации, толщина оболочки в образце должна быть мала, менее 6 нм [41]. В нашем случае толщина оболочки сильно больше, что может привести к отсутствию в образце необходимого эффекта.

На следующем этапе были проведены измерения магнитных свойств образцов. Перед измерением на основе порошков были получены магнитопласты с использованием эпоксидной смолы. В процессе застывания смолы к образцам прикладывалось магнитное поле для того, чтобы ориентировать образцы. Результаты магнитных измерений на установке Lake Shore 7407 для образцов при приложении поля вдоль оси текстурирования приведены на рисунке 4.9.

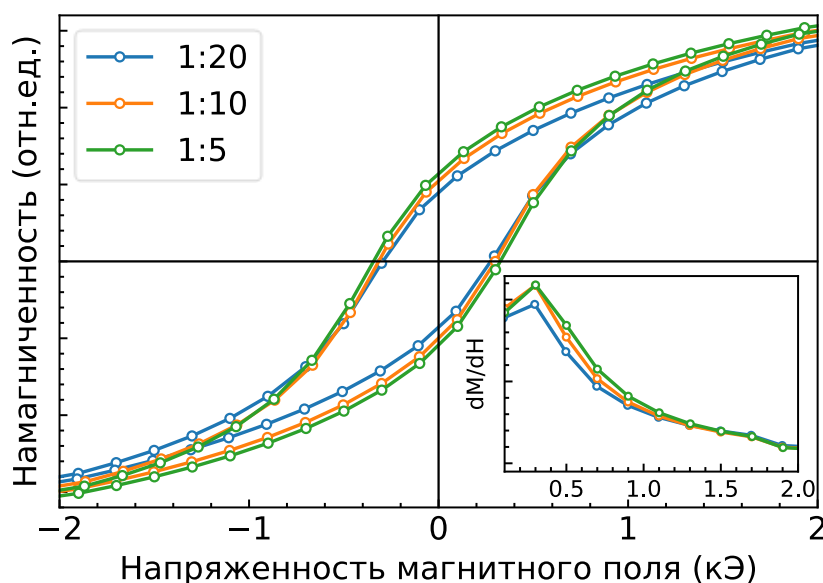


Рисунок 4.9 – Петли гистерезиса и зависимость dM/dH для образцов после отжига с различным соотношением Cu, Au:Fe, Ni

На рисунке видно, что для образцов с увеличением содержания CuAu коэрцитивная сила незначительно растёт. Как отмечалось ранее, при увеличении доли CuAu толщина FeNi должна падать, а коэрцитивная сила, соответственно, расти. При этом петли, которые были сняты при приложении поля перпендикулярно оси текстурирования, отличались от «легких» петель не сильно, при этом в них наблюдалась та же зависимость коэрцитивности. Это говорит об отсутствии выделенного направления намагниченности в полученных наночастицах, что будет обсуждаться в работе позднее. На вставке также представлены первые производные намагниченности по полю dM/dH , которые показывают «скорость» изменения намагниченности в образцах. При большем значении производной намагниченность при изменении поля растёт быстрее. Видно, что при увеличении содержания CuAu значение производной выше во всём диапазоне, что говорит о росте энергии магнитной анизотропии. Также при увеличении доли CuAu в образцах растёт их коэрцитивность после отжига: 300, 320 и 340 Э, соответственно.

Стоит отметить, что для образцов не наблюдается сильного роста коэрцитивной силы, как было показано в одной из работ для частиц со схожей структурой [41]. Причиной отсутствия сильного роста может быть связано с малой долей наночастиц со структурой «ядро-оболочка», что видно на ТЭМ микрофотографиях (см. рисунок 4.8). Соответственно, необходимо увеличивать долю частиц со структурой ядро-оболочка. Для этого предлагается использовать более мягкий восстановитель.

4.2 Химическое восстановление из раствора боразаном

Отработка методики получения FeNi

На следующем этапе работы были проведены синтезы, в которых в качестве восстановителя выступал боразан. Для этого адаптировалась методика, представленная в одной из работ [65]. Сначала была отработана методика получения наночастиц FeNi данным методом. На рисунке 4.10 представлены ТЭМ микрофотографии наночастиц, восстановленных боразаном.

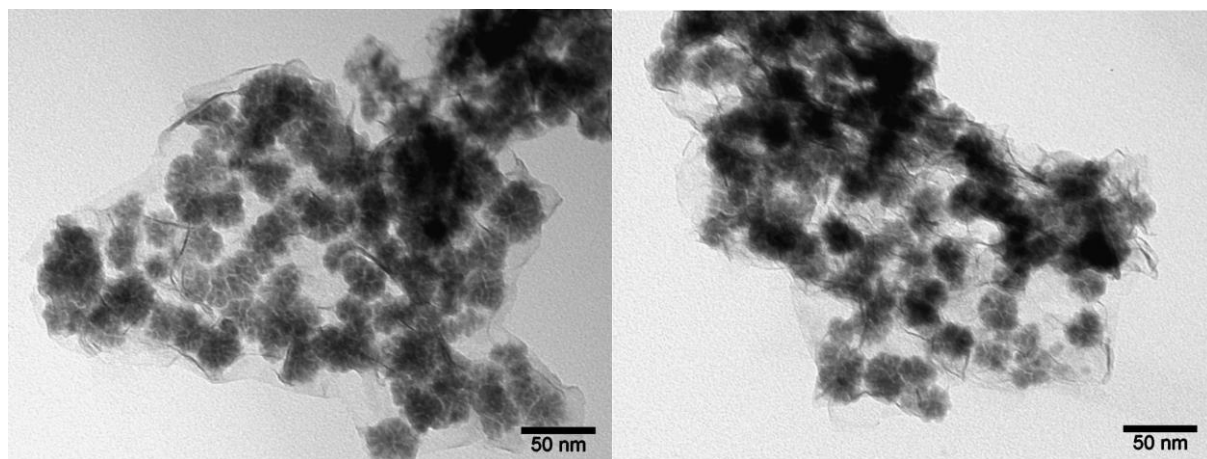


Рисунок 4.10 – ТЭМ микрофотографии наночастиц FeNi, восстановленных из раствора боразаном

На микрофотографиях видно, что образцы представляют собой мелкодисперсные (менее 50 нм) наночастицы. При этом некоторые из них состоят из еще более мелких частиц.

Для данных порошков, как и для порошков, восстановленных этиленгликолем (см. рисунок 4.2), также была проведена характеристика методом ДСК, чтобы проверить наличие оксидных фаз и каких-либо превращений в процессе нагрева. На рисунке 4.11 представлены результаты измерений. Видно, что в данном случае также не наблюдается

никаких превращений или резкой убыли массы, характерной для процессов восстановления. Из этого можно сделать вывод, что для порошков доля оксидной фазы в мала.

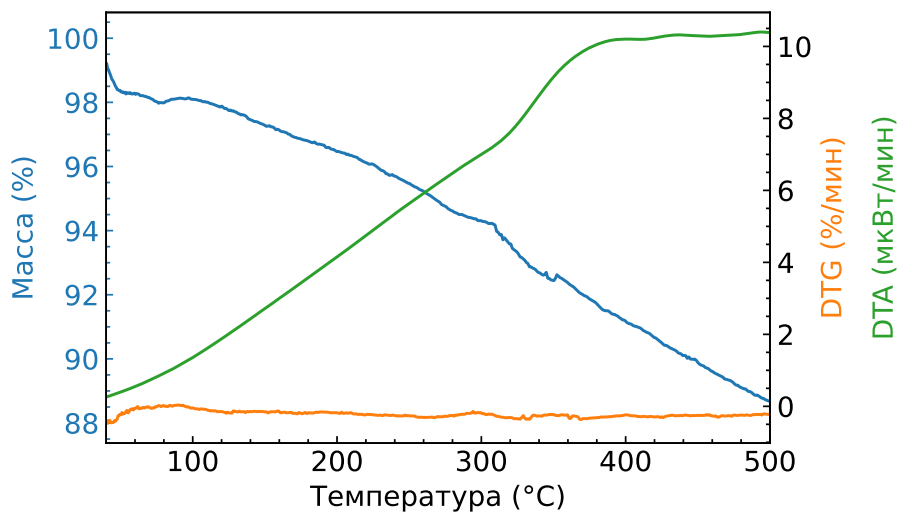


Рисунок 4.11 – Результаты анализа нанопорошков, восстановленных боразаном, на дифференциальном сканирующем калориметре

На рисунке 4.12 представлена дифрактограмма образца непосредственно после восстановления.

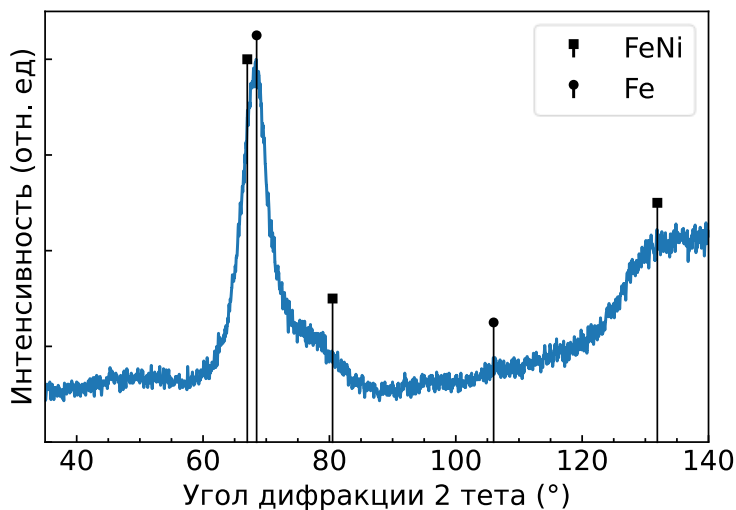


Рисунок 4.12 – Дифрактограммы нанопорошков FeNi после восстановления боразаном

На дифрактограмме видно, что в данном случае в образце присутствует фаза на основе ОЦК Fe.

Получение CuAu/FeNi

Соответственно, на следующем этапе были синтезированы напорошки CuAu/FeNi. Соотношение между солями CuAu и FeNi в растворе было таким же – 1:20, 1:10 и 1:5.

На рисунке 4.13 представлены ТЭМ микрофотографии образца с соотношением 1:20.

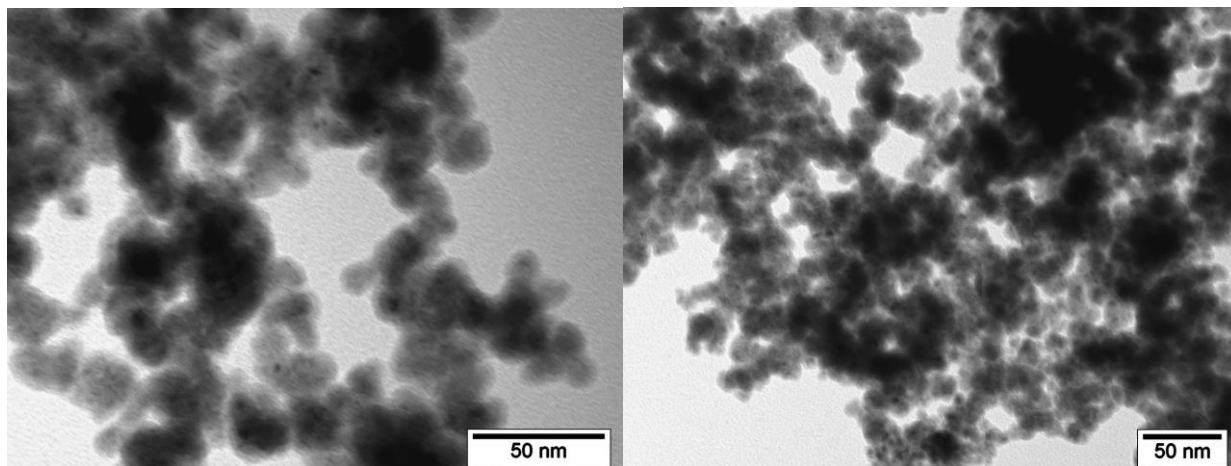


Рисунок 4.13 – ТЭМ микрофотографии образца после восстановления боразаном с соотношением Cu, Au:Fe, Ni = 1:20

Видно, что в данном случае доля наночастиц со структурой «ядро-оболочка» выше, так как в основном на микрофотографиях встречаются частицы с очень темным ядром, которое соответствует золоту. Согласно литературе, в данном случае восстановление солей идет в соответствии с их восстановительными потенциалами, и происходит в следующей последовательности: $\text{Au} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{FeNi}$ [64]. То есть, на поверхности золота должна была восстановиться медь, на поверхности которой должно было пройти восстановление FeNi.

На следующем этапе были проведены отжиги полученных наночастиц при том же режиме, как и в случае с этиленгликолем. На рисунке 4.14 представлены дифрактограммы полученных образцов до и после отжига. На рисунке 4.15 представлены результаты обсчёта дифрактограмм методом Ритвельда. В таблице 4.3 приведен фазовый анализ образцов. В таблице 4.4 – интегральный элементный анализ образцов.

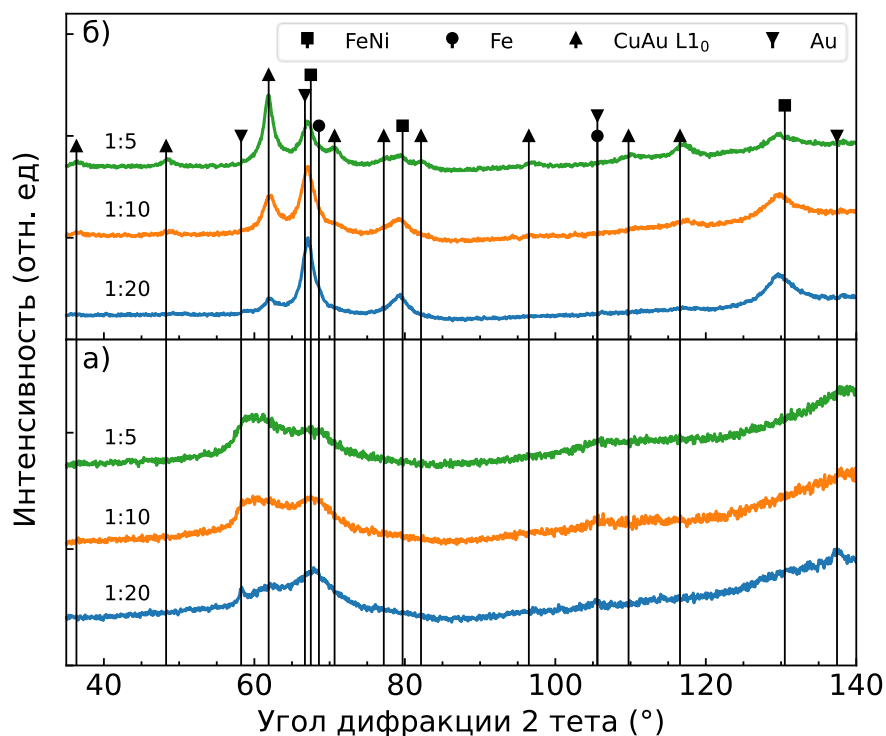


Рисунок 4.14 – Фазовый анализ нанопорошков FeNi, восстановленных боразаном. а) до отжига; б) после отжига

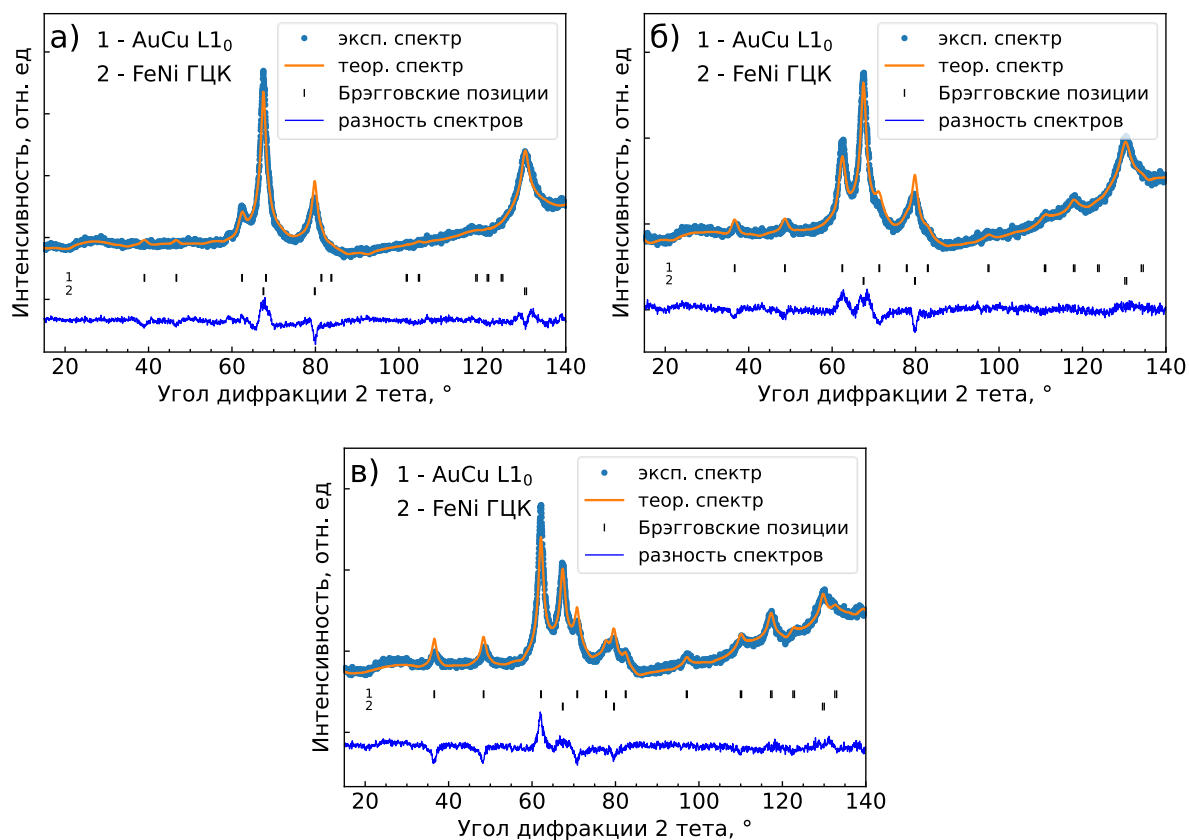


Рисунок 4.15 – Результаты обчёта дифрактограмм методом Ритвельда для образцов с разным соотношением Cu, Au:Fe, Ni после отжига. а) 1:20; б) 1:10; в) 1:5

Таблица 4.3 – Фазовый анализ образцов после отжига

Содержание фазы, %	Соотношение CuAu:FeNi		
	1:20	1:10	1:5
FeNi	95	83	62
CuAu L1 ₀	5	17	38

Таблица 4.4 – Элементный анализ образцов после отжига

Содержание фазы, %	Соотношение CuAu:FeNi в растворе			
	без CuAu	1:20	1:10	1:5
Fe	51,9±1,4	42,3±1,5	40,4±0,6	34,4±0,9
Ni	48,1±1,4	44,7±1,0	42,0±1,7	35,0±1,3
Cu	-	8,0±2,4	8,4±0,4	14,7±0,5
Au	-	5,2±0,6	9,7±0,6	15,9±0,9
Состав FeNi	Fe _{51.9.3} Ni _{48.1}	Fe _{48.4} Ni _{51.6}	Fe _{49.0} Ni _{51.0}	Fe _{49.6} Ni _{50.4}
Состав CuAu	-	Cu _{60.4} Au _{39.6}	Cu _{46.3} Au _{53.7}	Cu _{48.0} Au _{52.0}
Соотношение FeNi:CuAu в образце	-	6,6	4,6	2,3

На дифрактограммах видно, что, что образец до отжига содержит фазу на основе ОЦК Fe, а также Au. В процессе отжига также наблюдается увеличение содержания фазы CuAu L1₀, а фаза Au пропадает. Видно, что образцы до отжига обладают меньшей кристалличностью, что связано с отсутствием высокой температуры при восстановлении порошков. Результаты фазового анализа показали, что для образца с максимальным соотношением – 1:5 содержание CuAu L1₀ составляет 38 вес %, что в 2,5 раза больше, чем соответствующее значения для образцов, восстановленных этиленгликолем. Это может быть связано с меньшей долей восстановленных солей Fe и Ni из раствора. Элементный анализ показал, что и для FeNi и для CuAu в случае восстановления боразаном сохраняется эквивалентность состава.

Образец с максимальным соотношением CuAu:FeNi также был исследован методом ТЭМ высокого разрешения, результаты которого представлены на рисунке 4.16. На полученных рисунках видно, что частицы стали более мелкодисперсные. Также в них присутствует больше областей, в которых на темном «ядре» CuAu находится светлая «оболочка» FeNi. Межплоскостные расстояния, посчитанные в областях 1 и 2 на рисунке 4.16б составляют 2,01 и 2,05 Å, соответственно. На дифрактограмме (рисунок 4.14) присутствовали пики только от фаз Au и Fe, как и в случае восстановления этиленгликолем, поэтому посчитанные межплоскостные расстояния также относятся к фазам ГКЦ Au и ОЦК Fe.

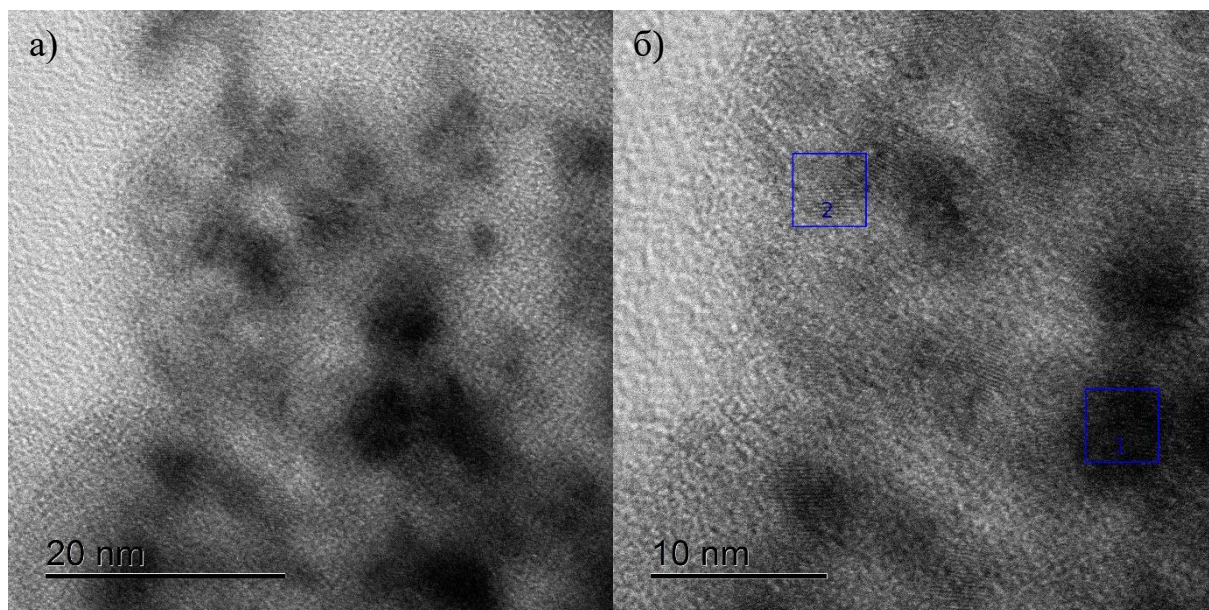


Рисунок 4.16 – Микрофотографии ТЭМ высокого разрешения исходного образца, полученного при соотношении $\text{Cu, Au:Fe, Ni} = 1:5$

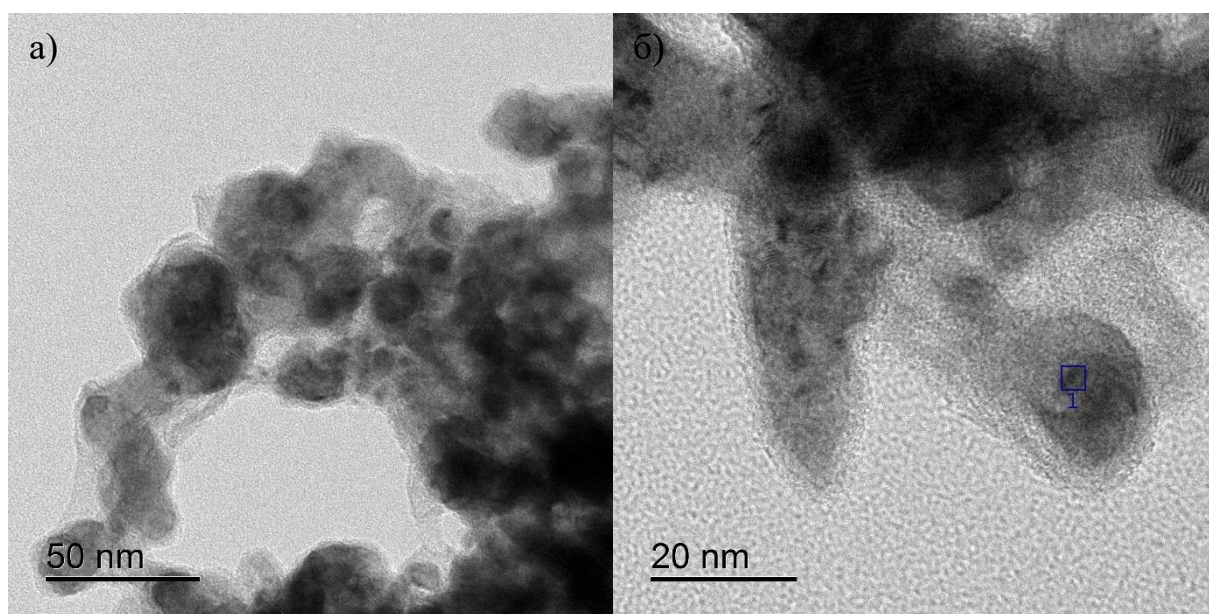


Рисунок 4.17 – Микрофотографии ТЭМ высокого разрешения образца, полученного при соотношении $\text{Cu, Au:Fe, Ni} = 1:5$, после отжига

На рисунке 4.17 представлены микрофотографии того же образца после отжига. Видно, что в случае использования боразана в качестве восстановителя наблюдается большее количество частиц «ядро-оболочка», что можно объяснить большим содержанием фазы CuAu , что подтверждается результатами фазового анализа, приведенными в таблице 4.3. Межплоскостное расстояние, соответствующее области 1 на рисунке 4.17б, составляет $2,235 \text{ \AA}$, что соответствует плоскости (101) фазы CuAu L1_0 .

Несмотря на то, что межплоскостное расстояние светлых областей посчитать не удалось, согласно фазовому контрасту, они соответствуют фазе FeNi. Это также косвенно подтверждает наличие необходимой структуры «ядро-оболочка» в образце.

На следующем этапе были проведены магнитные измерения образцов, которые также были текстурированы в магнитном поле, как и образцы, восстановленные полочным методом. На рисунке 4.14 представлены полученные петли гистерезиса и первые производные dM/dH .

В данном случае также наблюдается зависимость увеличения анизотропии (см. вставку на рисунке) и коэрцитивности с увеличением доли фазы CuAu в образце. Коэрцитивность составляет 510 Э для образцов с соотношением 1:20 и 1:10. Для образца с соотношением 1:5 коэрцитивность составила 610 Э. Данное значение согласуется с литературой и соответствует толщине оболочки около 8 нм. Значение коэрцитивности для образцов с меньшим содержанием CuAu соответствует толщине оболочки около 14 нм [41].

Полученные результаты показывают, что ни для какого восстановителя не удалось получить значительного увеличения анизотропии и коэрцитивности, как было показано в литературе [41]. Причиной может быть недостаточное содержание CuAu и, соответственно, большая толщина оболочки FeNi. Однако, при увеличении содержания CuAu встаёт вопрос о целесообразности использования такого подхода с точки зрения экономических затрат, так как золото является драгоценным металлом.

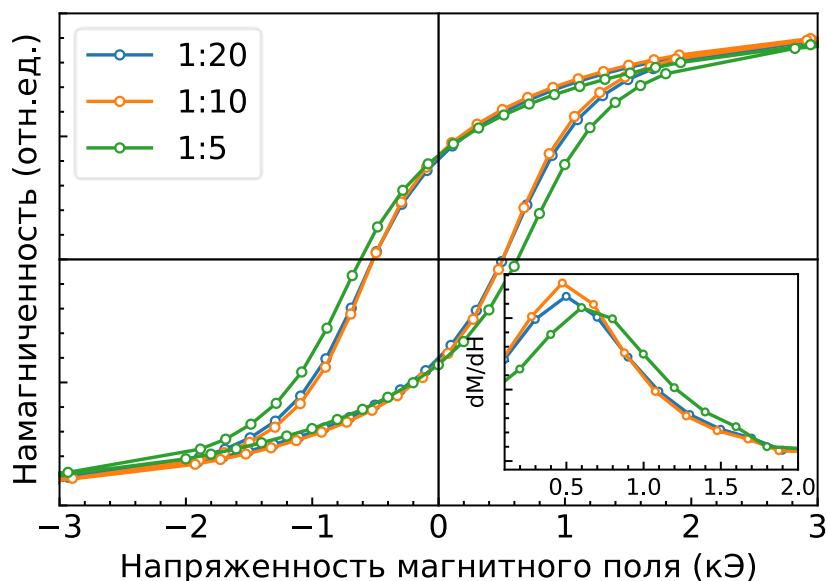


Рисунок 4.14 – Петли гистерезиса и зависимость dM/dH для образцов после отжига с различным соотношением Cu, Au:Fe, Ni

С другой стороны, в литературе было описано [18], что для тонких пленок механизмом тетрагонализации является уменьшение параметра решетки оболочки до параметра решетки ядра, что приводит к увеличению параметра решетки оболочки в перпендикулярном направлении. То есть, ядро должно быть текстурировано вдоль определенного направления. Для нанопорошков не наблюдается текстурирования ядра, так как согласно дифрактограммам – оно поликристаллично. Тогда тетрагонализация решетки оболочки на поверхности поликристаллического сферического ядра будет происходить по случайным направлениям, что приведет к отсутствию выделенного кристаллографического направления, которое в свою очередь приведет к отсутствию магнитной анизотропии в образцах, что и наблюдалось для образцов в данной работе. То есть, для увеличения эффекта от тетрагонализации необходимо использовать текстурированные подложки или «ядра». Но как было описано выше, если механизм тетрагонализации – не эпитаксиальный рост, а искажение решетки, тогда нет необходимости в использовании именно CuAu для тетрагонализации FeNi. Возможно использование любого другого материала с меньшим параметром решетки в качестве ядра.

Выводы к главе 4

В данной главе была описана отработка методов тетрагонализации фазы FeNi методом восстановления из раствора в присутствии модификаторов CuAu. В первом разделе в качестве восстановителя солей из раствора использовался этиленгликоль:

- Методами ДСК и РФА было показано, что при восстановлении солей Fe и Ni не наблюдается большое количество оксидных фаз, а образец в основном состоит из ОЦК фазы на основе Fe и ГЦК на основе FeNi.

- После восстановления солей из раствора с различным соотношением CuAu:FeNi – 1:20, 1:10 и 1:5 образец также состоит из ГЦК и ОЦК фаз на основе Fe, но также добавляется фаза Au. После отжига при температуре 380 °C в течение 40 ч в образцах основными фазами являются ГЦК FeNi и CuAu L1₀. Детальный фазовый анализ показал, что содержание фазы CuAu L1₀ в образцах составляет 3, 5 и 15 вес. %, соответственно.

- Исследование магнитных свойств образцов, текстурированных в магнитном поле, показало, что в образцах отсутствовало предпочтительное направление намагниченности. При этом производные dM/dH , которые представляют собой скорость изменения намагниченности, при увеличении соотношения CuAu:FeNi растут, что говорит о росте энергии магнитной анизотропии в образцах. Также при увеличении доли CuAu в образцах растёт их коэрцитивность после отжига: 300, 320 и 340 Э, соответственно.

- Недостаточное по сравнению с предсказанным увеличение коэрцитивности и анизотропии может быть связано с малой долей наночастиц со структурой «ядро-оболочка», что видно на ТЭМ микрофотографиях образцов. Соответственно, для увеличения доли частиц со структурой ядро-оболочка предлагается использовать более мягкий восстановитель, например, боразан.

Во втором разделе для восстановления солей из раствором использовался более мягкий восстановитель – боразан:

- ДСК и РФА исследования также показали, что в образцах не происходит существенных изменений при нагреве, то есть доля оксидных фаз также мала. При этом образец в основном уже состоит из ГЦК FeNi.

- ТЭМ микрофотографии показали, что при восстановлении FeNi в присутствии солей Cu и Au доля частиц со структурой «ядро-оболочка» становится больше. После отжига образцов при том же режиме обработки, как и в случае с этиленгликолем, образцы содержат 5, 17 и 38 вес. % CuAu L1₀, соответственно.

- Магнитные измерения образцов показали, что для образцов также свойственно увеличение dM/dH , что говорит об увеличении магнитной анизотропии в образцах при

увеличении содержания CuAu. Коэрцитивность составляет 510 Э для образцов с соотношением 1:20 и 1:10. Для образца с соотношением 1:5 коэрцитивность составила 610 Э.

Общий вывод по данной главе:

– Несмотря на большее содержание фазы CuAu, в образцах не наблюдалось значительного увеличения анизотропии и коэрцитивности. Возможной причиной отсутствия эффекта является сам механизм тетрагонализации. В случае наночастиц предпочтительным механизмом тетрагонализации будет не эпитаксиальный рост фазы L1₀, а увеличение параметра решетки оболочки в одном направлении за счёт уменьшения в другом. Тогда нет необходимости в использовании именно CuAu для тетрагонализации FeNi, а возможно использование любого другого материала с меньшим параметром решетки в качестве ядра.

Глава 5. Получение обменно-связанных композитов

5.1 Микромагнитное моделирование обменно-связанных композитов

Первым этапом работы стало микромагнитное моделирование композитов на основе полу-магнитотвердых фаз, покрытых магнитотвердыми или антиферромагнитными фазами. Целью моделирования являлось изучение влияния покрытия на магнитные свойства образцов и определение оптимальной морфологии для максимизации магнитных свойств композитов.

На первом этапе был определен оптимальный диаметр наностержней. Результаты моделирования представлены на рисунке 5.1.

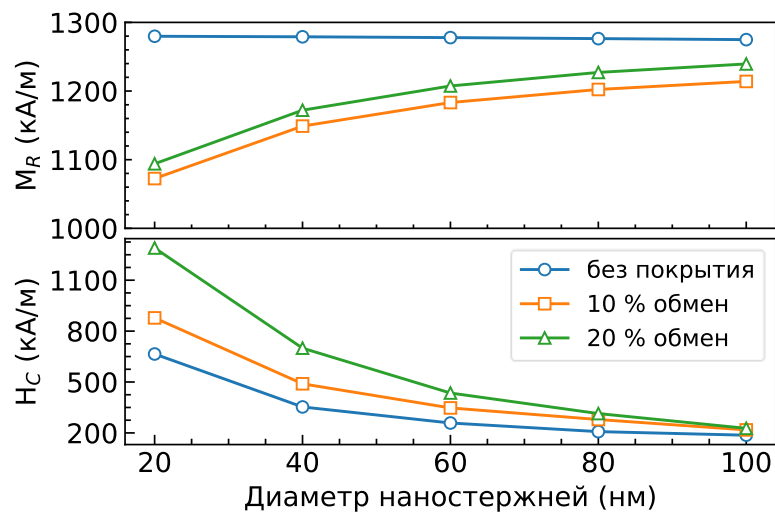


Рисунок 5.1 – Графики зависимости остаточной намагниченности (сверху) и коэрцитивности (снизу) от диаметра наностержней

Результаты показали, что коэрцитивность наностержней увеличивается с уменьшением диаметра стержней для всех случаев. Использование SmCo_5 позволяет повысить коэрцитивность стержней даже при $\varepsilon = 10\%$. Однако, так как при уменьшении диаметра наностержней доля фазы с высокой намагниченностью (FeNi L_{10}) становится меньше, то наблюдается понижение общей намагниченности стержня. Поэтому для дальнейших вычислений использовались наностержни диаметром 40 нм, так как при этом коэрцитивность все еще высока, но общая намагниченность изменяется не так сильно.

На следующем этапе была промоделирована зависимость тех же параметров от текстуры основной фазы. Были проведены вычисления для случайного отклонения осей

анизотропии основной фазы от направления $\langle 001 \rangle$ с максимальным углом отклонения в диапазоне $0-80^\circ$. Результаты вычислений представлены на рисунке 5.2.

Полученные данные показывают, что для образца без покрытия при увеличении отклонения осей анизотропии наблюдается уменьшение как остаточной намагниченности, так и коэрцитивности, что объясняется появлением дополнительных энергетически выгодных положений вектора намагниченности при размагничивании. Однако, для покрытого образца даже с 10 % обменом такого большого падения остаточной намагниченности при 80° угле разупорядочения не наблюдается, так как спины основной фазы при размагничивании обменно-связаны с ориентированными вдоль направления $\langle 001 \rangle$ спинами фазы SmCo_5 . Значение коэрцитивности падает только на 10 % по сравнению со случаем с идеально текстурированной основной фазой. Можно сделать вывод, что получение обменно-связанного композита с текстурированным покрытием позволяет использовать не идеально текстурированную основную фазу.

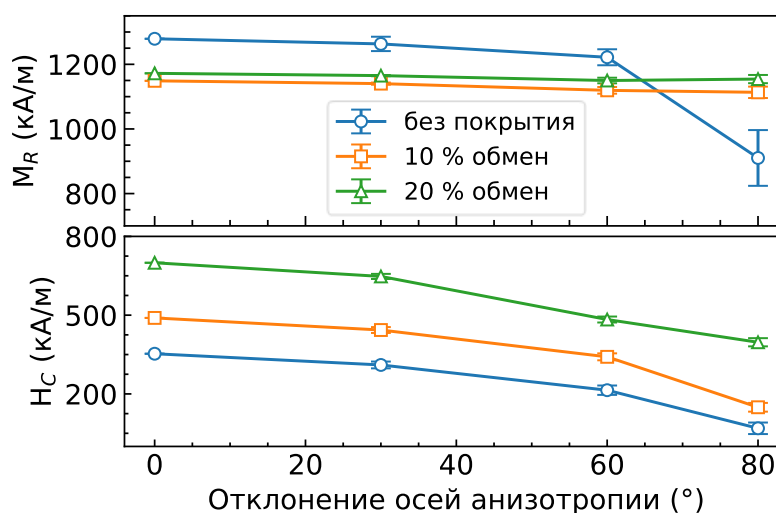


Рисунок 5.2 – Графики зависимости остаточной намагниченности (сверху) и коэрцитивности (снизу) от угла отклонения осей анизотропии

Далее проводились моделирования не одного стержня, а массива наностержней, в котором важным становится расстояние между ними. Этот параметр будет определять влияние размагничивающих полей стержней друг на друга, то есть стержни будут размагничиваться при меньших полях при уменьшении расстояния между ними. Однако, увеличение расстояния между стержнями будет приводить к уменьшению общей намагниченности образца, так как доля магнитного материала при этом будет падать. Поэтому были промоделированы петли гистерезиса для различных расстояний между центрами стержней, в диапазоне от 8 до 80 нм для идеально текстурированного

композита, которые представлены на рисунке 5.3. Далее для всех петель были вычислены значения энергетического произведения $|BH|_{\text{MAX}}$, которые представлены на рисунке 5.4.

Полученные результаты показывают, что максимальное энергетическое произведение для массива непокрытых стержней составляет 35 кДж/м^3 при расстоянии между стержнями 20 нм , для композитов с 10% обменом – 80 кДж/м^3 при том же расстоянии. Для композита с 20% обменом данное значение составляет 150 кДж/м^3 при расстоянии между стержнями 12 нм . Таким образом, получение нанокompозита действительно приводит к увеличению энергетического произведения почти в 5 раз по сравнению с исходным массивом.

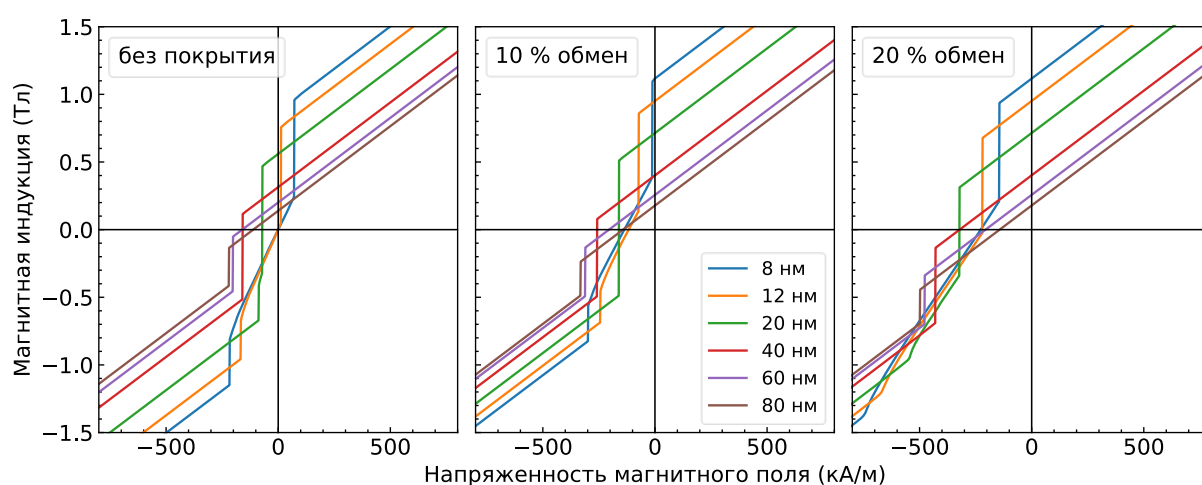


Рисунок 5.3 – Петли гистерезиса для различных образцов и расстояний между наностержнями

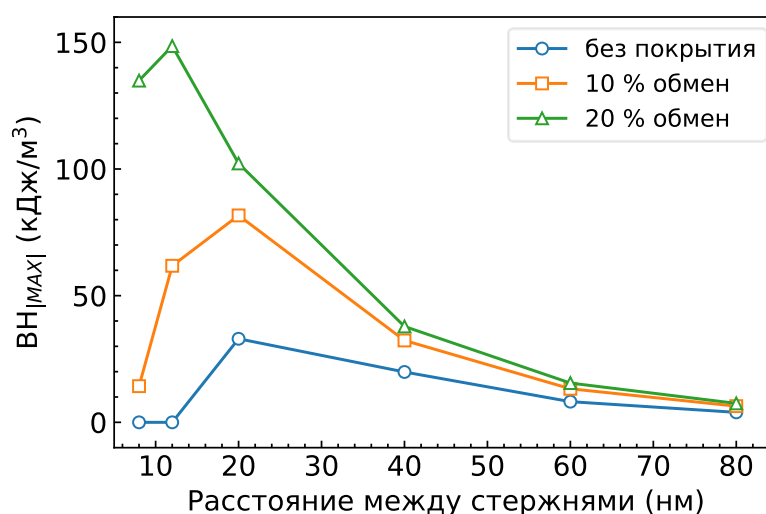


Рисунок 5.4 – График зависимости энергетического произведения от расстояния между стержнями

Результаты этого этапа показали, что необходимо использовать наностержни малого диаметра (около 40 нм) для максимизации магнитных свойств. Также, в случае обменно-связанных композитов текстура основной фазы может быть не идеально текстурирована, если сохраняется текстура фазы, использующейся в качестве покрытия.

Поэтому можно предложить два варианта получения обменно-связанных композитов с максимальными магнитными свойствами:

– Первый подход заключается в увеличении параметра, отвечающего за количество обменно-связанных спинов, за счет общего улучшения качества поверхности раздела фаз, но при этом оптимальное расстояние между стержнями будет уменьшаться (см. рисунок 5.4). Вклад анизотропии формы отдельного элемента при этом будет малым, так как дипольное взаимодействие между стержнями будет увеличено.

– Так как первый подход достаточно трудный, можно использовать немагнитную фазу между стержнями, но при этом необходимо оптимизировать расстояние между ними с целью увеличения вклада от анизотропии формы каждого элемента массива и максимизации $|BH|_{\text{MAX}}$ в таких композитах.

5.2 Получение обменно-связанных композитов на основе массива наностержней

5.2.1 Получение текстурированного массива наностержней на основе Co

Как было отмечено в работе ранее, при электроосаждении наностержней кобальта можно получать наностержни с различной текстурой путем изменения параметров процесса, что в свою очередь влияет на магнитные свойства образцов [102,103].

В данной работе осаждение наностержней проводилось в поликарбонатные мембраны Merck Millipore с диаметром пор 100 нм. Предварительно на одну из сторон мембраны был напылен слой меди для создания электрического контакта.

Процесс электроосаждения проводился в ванне состава: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 84,33 г/л, H_3BO_3 – 45 г/л, $\text{pH} = 6$ (регулировался при помощи NaOH). Осаждение проводилось при постоянном токе разной плотности, 2 и 4 mA/cm^2 . Длительность процесса составила 900 и 450 сек, соответственно. На рисунке 5.5 представлены зависимости потенциала от времени для двух плотностей тока.

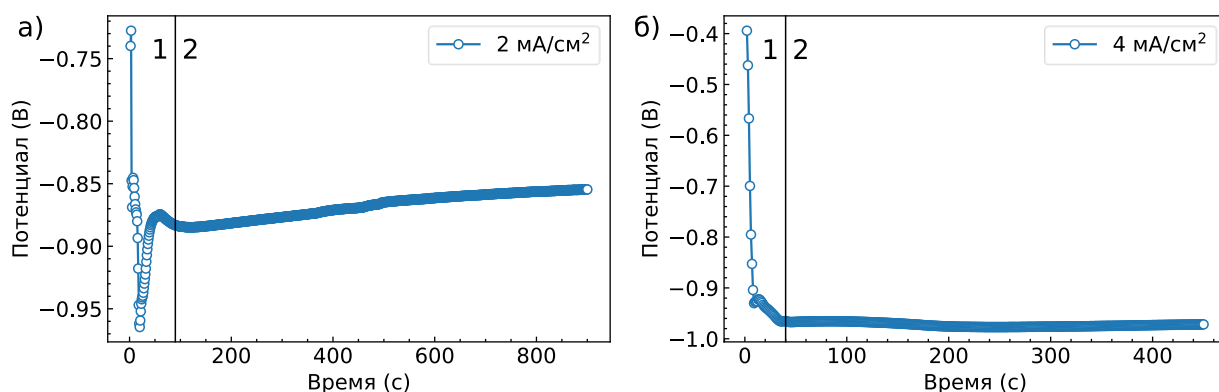


Рисунок 5.5 – Зависимость потенциала от времени при осаждении с различной плотностью тока. а) 2 мА/см²; б) 4 мА/см²

На полученных зависимостях можно выделить две области. Область 1 соответствует заряду двойного электрического слоя. Рост наностержней в порах происходит в области 2, и как видно, потенциал остается практически постоянным. При увеличении времени процесса, на зависимостях также может наблюдаться третья область, при которой происходит рост потенциала. Эта область соответствует росту наностержней уже на поверхности мембраны, а не в порах.

На рисунке 5.6 представлены результаты рентгенофазового анализа наностержней, которые были получены при разных режимах электроосаждения.

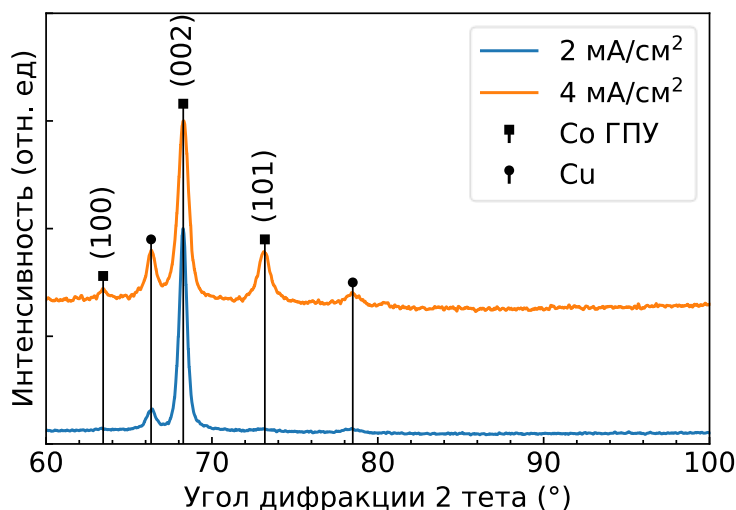


Рисунок 5.6 – Дифрактограммы наностержней, полученных при разных плотностях тока

По дифрактограммам видно, что в образце присутствует фаза меди, так как она напылена на одну из сторон мембраны. При этом фаза кобальта в образце обладает гексагональной структурой с различной текстурой. При осаждении с плотностью тока 2 мА/см² наностержни обладают предпочтительной текстурой по направлению (002), при

использовании плотности тока 4 мА/см^2 текстура в образцах меняется, и на дифрактограмме наблюдаются пики не только от плоскости (002), но также и от плоскостей (100) и (101).

На рисунке 5.7 представлены микрофотографии наностержней, полученные на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Vega Tescan 3. На микрофотографиях видно, что наностержни обладают однородной длиной около 4,8 мкм, и диаметром от 120 до 140 нм несмотря на то, что диаметр поры в мембране – 100 нм.

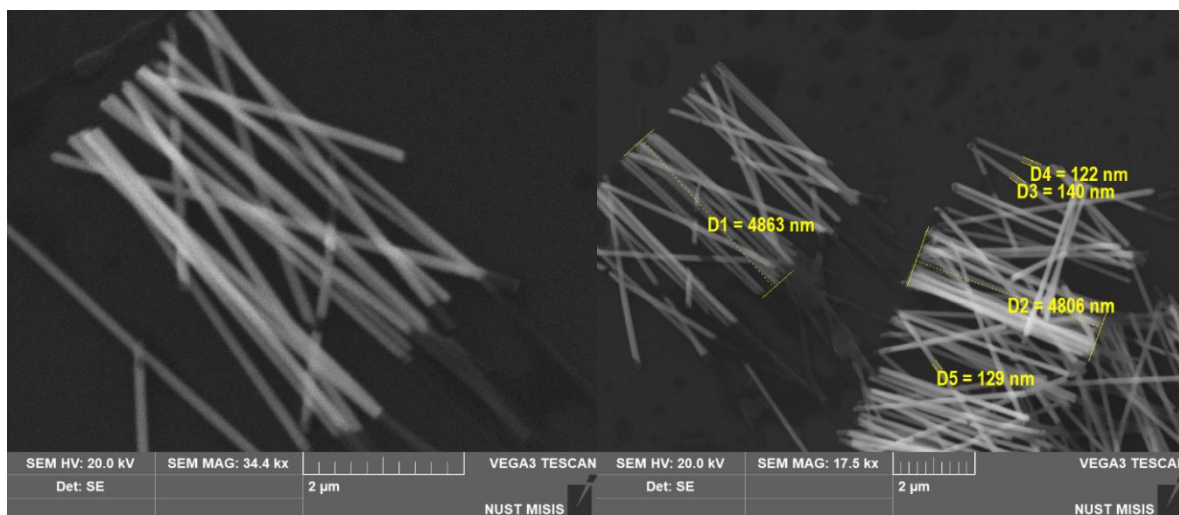


Рисунок 5.7 – СЭМ микрофотографии полученных наностержней

На рисунке 5.8 представлены петли гистерезиса для образцов, полученных при разных плотностях тока, то есть с разной текстурой наностержней.

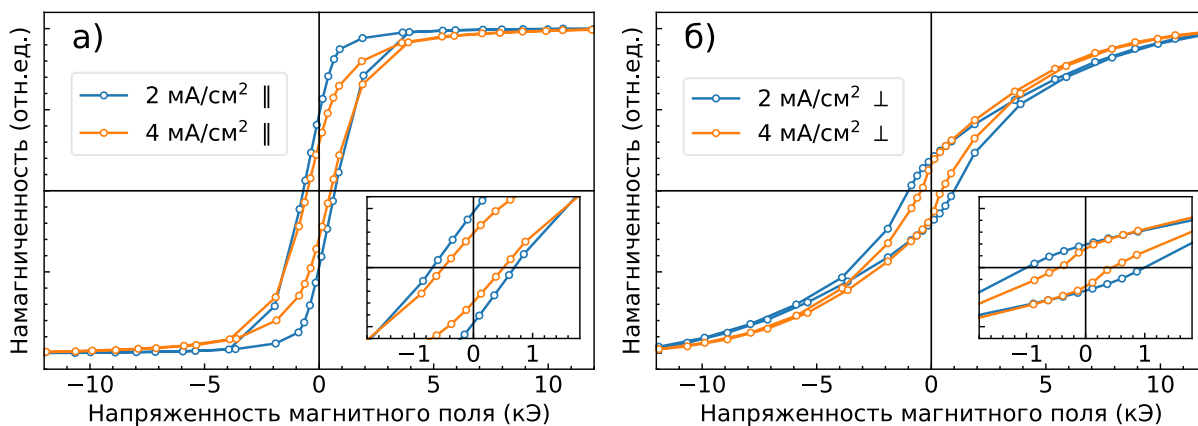


Рисунок 5.8 – Результаты магнитных измерений наностержней. а) вдоль оси наностержней; б) перпендикулярно оси наностержней

Поле прикладывалось параллельно и перпендикулярно плоскости образца. При этом параллельный случай соответствует легкой оси для образца, но трудной оси магнитокристаллической (перпендикулярно текстуре наностержней) и магнитостатической (перпендикулярно оси наностержней) анизотропий. При поле, прикладываемом перпендикулярно образцу, оно прикладывается параллельно текстуре и оси наностержней, то есть является их легкой осью.

Результаты показали, что текстурирование наностержней позволяет увеличить коэрцитивность с 500 Э до 1 кЭ (для плотностей тока 4 и 2 мА/см², соответственно). Также наблюдается увеличение анизотропии при текстурировании. На полученных также видно, что петля гистерезиса, наблюдаемая при приложении поля перпендикулярно плоскости образца, характерна для легкой оси. То есть, наностержни находятся друг от друга на достаточном расстоянии, что размагничивающие поля не превращают плоскость образца в легкую ось и для наностержней. Для объяснения такого поведения можно сравнить значения констант анизотропии формы K_d для всего массива и константы магнитокристаллической анизотропии K_1 отдельного наностержня. Первую можно оценить следующим образом [104]:

$$K_d = \frac{1}{2} \mu_0 N M_s^2 \quad (5.1)$$

где μ_0 – магнитная постоянная;
 N – размагничивающий фактор;
 M_s – намагниченность насыщения.

Предположим, что образец представляет собой плотную тонкую пленку, состоящую из полностью взаимодействующих наностержней. Следовательно, в случае, когда магнитное поле приложено вдоль оси наностержня и перпендикулярно плоскости пленки, следует использовать значение $N = 1$. Намагниченность насыщения кобальта составляет 1,4 Тл [105]. Тогда рассчитанное значение K_d составит $1,2 \cdot 10^6$ Дж/м³. Константа анизотропии K_1 ГПУ кобальта составляет $0,5 \cdot 10^6$ Дж/м³ [106]. Эти значения сопоставимы, что противоречит экспериментальным результатам, так как влияние анизотропии формы образца практически отсутствует и полученные полевые зависимости соответствуют измерению в легкой оси. Таким образом, в нашем образце N не равно 1, что означает, что наностержни в массиве не полностью взаимодействуют друг с другом.

Для дальнейшего исследования взаимодействий в массиве наностержней были использованы два дополнительных метода характеристики магнитных свойств: построение кривых Хенкеля [107] или кривых Келли [108] и анализ FORC кривых [109].

Кривые Хенкеля получают путем измерения образца по определенной методике, которая описана в литературе [107]. После измерений можно построить график зависимости $\delta m(H)$. Магнитоэлектронное взаимодействие между частицами приводит к отрицательным значениям $\delta m(H)$. Если частицы обменно-связаны, то это приводит в основном к положительным значениям $\delta m(H)$ [110]. Более высокая интенсивность пика на кривой будет означать более сильное соответствующее взаимодействие [111,112].

На рисунке 5.9 показаны кривые изотермической остаточной намагниченности (IRM) и остаточной намагниченности постоянного тока (DCD), измеренные вдоль оси наностержня.

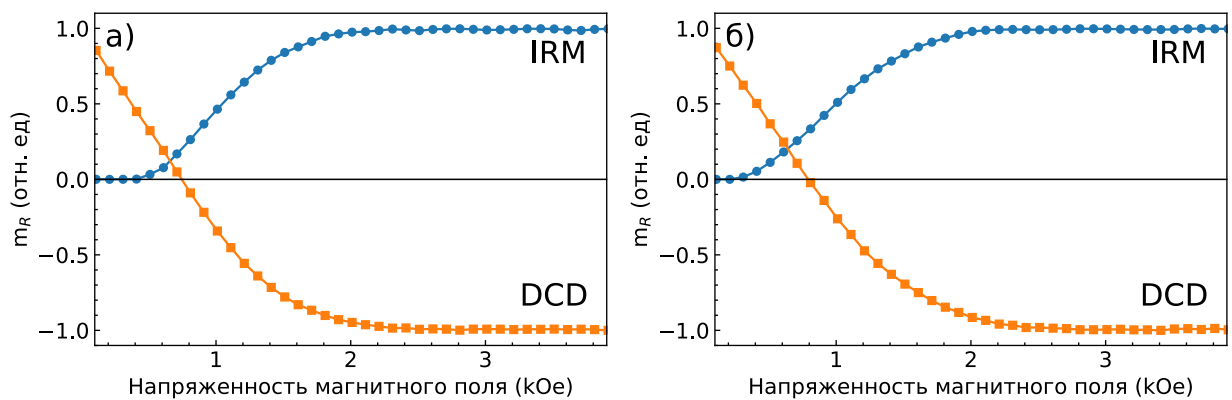


Рисунок 5.9 – Кривые изотермической остаточной намагниченности (IRM) и остаточной намагниченности постоянного тока (DCD) для образцов. а) 2 мА/см²; б) 4 мА/см²

Значения, необходимые для построения кривой Хенкеля были рассчитаны по следующим формулам:

$$m_r(H) = \frac{M_r(H)}{M_r(H_S)} \quad (5.2)$$

$$m_d(H) = \frac{M_d(H)}{M_d(H_S)} \quad (5.3)$$

где M_r – значения, полученные из IRM кривых;

M_d – значения, полученные из DCD кривых;

H_S – поле, при котором образец переходит в насыщение;

M_S – намагниченность насыщения.

Соответственно, при отсутствии взаимодействий в образце соотношение должно удовлетворять уравнению:

$$m_d(H) = 1 - 2m_r(H) \quad (5.4)$$

При наличии взаимодействий рассчитывается величина отклонения от кривой, описываемой формулой (5.4):

$$\delta m(H) = m_d(H) - (1 - 2m_r(H)) \quad (5.5)$$

Полученные кривые зависимости $\delta m(H)$ (кривые Келли) представлены на рисунке 5.10 (на вставке показаны соответствующие кривые Хенкеля). Согласно данным, в обоих образцах магнитостатические взаимодействия между наностержнями превосходят обменное, так как кривые $m_{dcd}(m_{irm})$ отклоняются от штриховой линии, которая показывает случай отсутствия взаимодействий [112].

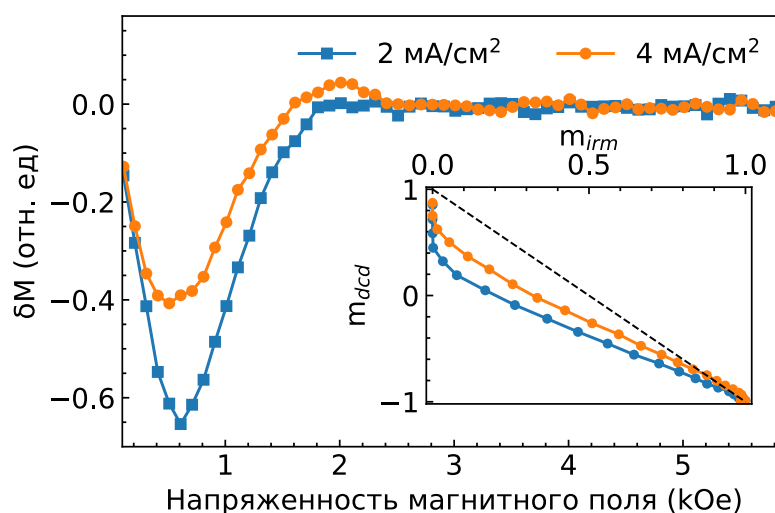


Рисунок 5.10 – Зависимость $\delta m(H)$ для образцов

На следующем этапе был проведен анализ FORC кривых для образцов для количественного изучения взаимодействия в образцах. На рисунке рисунке 5.11 показаны соответствующие петли гистерезиса, полученные после соответствующего протокола измерения образцов.

На рисунке 5.12 показаны графики, полученные путем обработки кривых, приведенных на рисунке 5.11 в ПО FORCinel для обоих образцов. Видно, что оба образца имеют один четкий пик, несколько более вытянутый по оси H_U в случае текстурированного образца. Чтобы получить больше информации о распределениях FORC, были оценены максимумы FORC, которые представлены на рисунках белыми пунктирными линиями. После этого для обоих образцов были построены зависимости

$\rho(H_C)$ (рисунок 5.13а) и $\rho(H_U)$ (рисунок 5.13б), соответствующие белым пунктирным линиям.

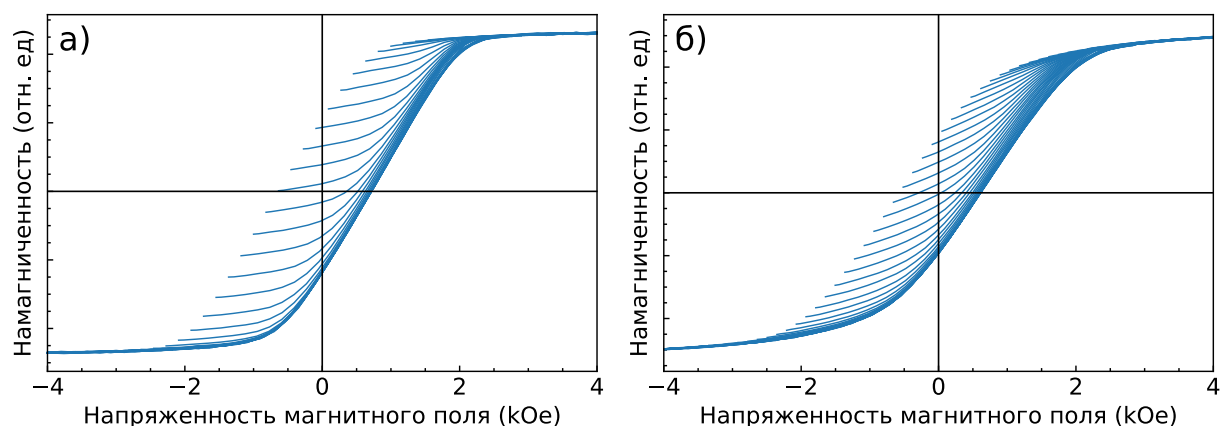


Рисунок 5.11 – Петли гистерезиса образцов, полученные после измерения методом FORC для образцов. а) 2 мА/см²; б) 4 мА/см²

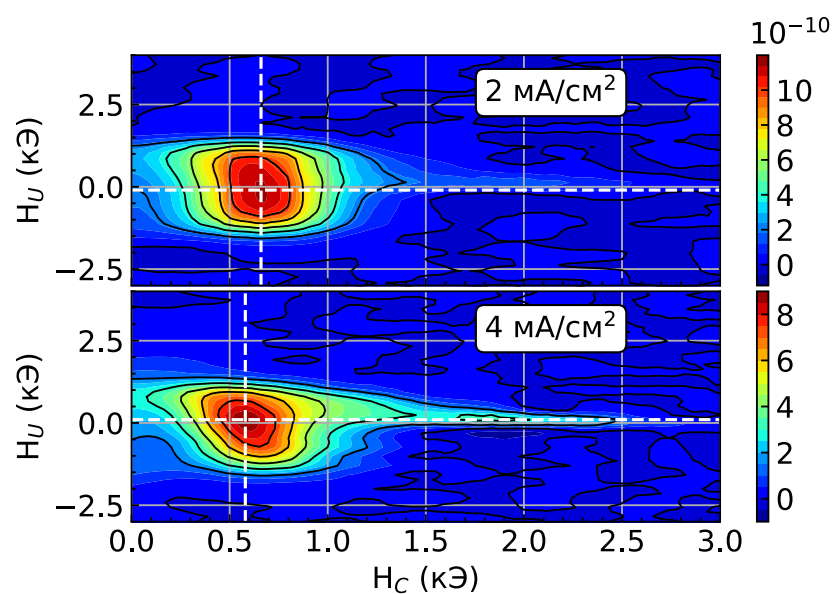


Рисунок 5.12 – FORC кривая для образцов

Представленную на рисунке 5.13а зависимость $\rho(H_C)$ можно описать как профиль распределения коэрцитивной силы. Коэрцитивная сила, в свою очередь, зависит от микроструктуры образца. Этим можно объяснить тот факт, что для текстурированного образца наблюдается один пик коэрцитивной силы, а для нетекстурированного имеет место некоторое распределение по значениям коэрцитивной силы. Это можно объяснить разориентацией направлений осей анизотропии различных зерен в нетекстурированном образце.

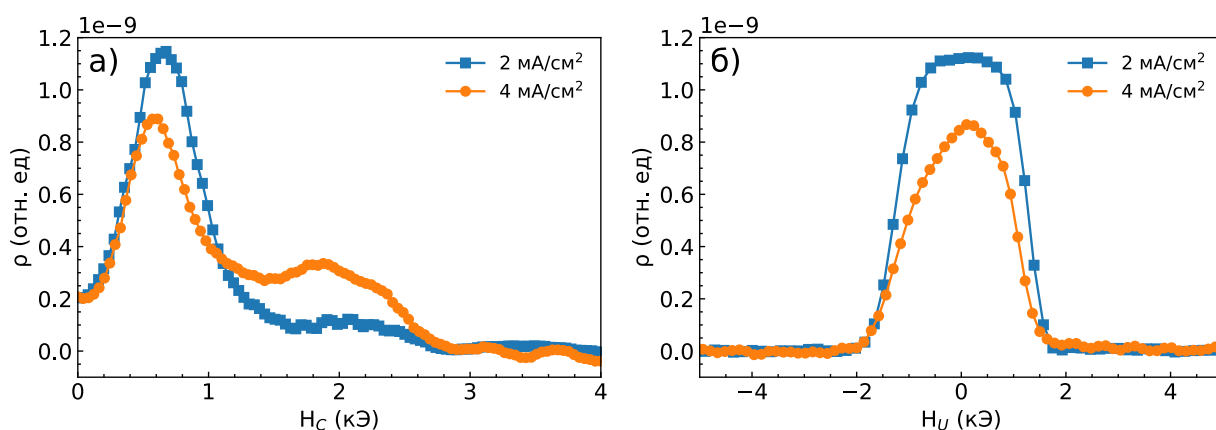


Рисунок 5.13 –а) зависимость $\rho(H_C)$; б) зависимость $\rho(H_U)$

В свою очередь зависимость $\rho(H_U)$, представленная на рисунке 5.13б, может быть описана как распределение поля взаимодействия. Видно, что для текстурированного образца соответствующие значения пиков ρ выше и более пологие. Из-за влияния размерных эффектов на распределение поля взаимодействия, соответствующий пик может быть уширен либо за счет увеличения числа взаимодействующих наностержней и их диаметра, либо за счет уменьшения длины и расстояния между стержнями [113]. Поскольку мы используем одни и те же мембраны для получения наностержней, эти эффекты не являются причиной увеличения среднего поля взаимодействия. Такое поведение можно объяснить тем, что в текстурированном образце эффективные поля рассеяния должны быть более протяженными, поскольку оси анизотропии отдельных зерен направлены в одном направлении, что приводит к увеличению результирующей намагниченности. Как следствие, наблюдается увеличение среднего поля взаимодействия между наностержнями. В нетекстурированном образце поля рассеяния менее выражены из-за разориентации осей легкого намагничивания зерен, что снижает магнитостатическое взаимодействие между наностержнями. Эти выводы согласуются с тем фактом, что отношение M_r/M_s в текстурированном образце выше (см. рисунок 5.8).

Таким образом, на данном этапе были получены анизотропные наночастицы на основе кобальта с различной текстурой, что позволило дополнительно увеличить коэрцитивность и анизотропию в исходных материалах, на основе которых на следующем этапе будут создаваться нанокомпозиты. Ожидается, что наличие текстуры позволит дополнительно увеличить эффект от создания обменно-связанных композитов [51].

5.2.2 Получение анизотропных обменно-связанных композитов Co/Co₃O₄

Как уже было отмечено в литературном обзоре, в случае использования кобальта возможно его небольшое окисление, приводящее к образованию антиферромагнитных оксидных фаз на его поверхности.

В одной из работ для получения оксидного слоя в наностержнях Co их просто высушивали в атмосфере воздуха [50]. В нашем случае оксидный слой также может быть в образце непосредственно после синтеза, так как: а) электроосаждение образцов проводится в атмосфере воздуха; б) в качестве растворителя в электролите используется вода; в) при осаждении не проводилось продувание электролита газом для удаления кислорода. Поэтому на первом этапе были проведены исследования свойств наностержней непосредственно после их получения, так как в них ожидалось наличие оксидной фазы.

Для того, чтобы удостовериться в образовании оксидной фазы, были проведены исследования образцов, осажденных при плотности тока 2 мА/см² на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM 2100. Соответственно, на рисунке 5.14 представлены микрофотографии наностержней.

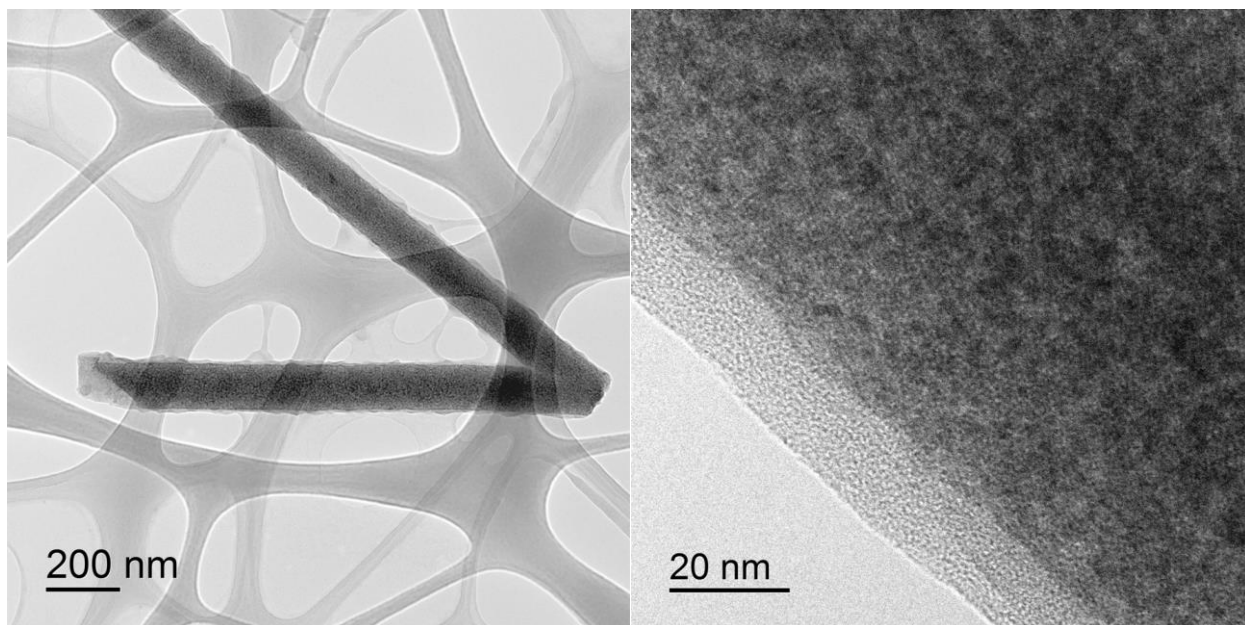


Рисунок 5.14 – ТЭМ микрофотографии наностержней, осажденных при токе 2 мА/см²

На микрофотографиях видно, что в образцах присутствует тонкий оксидный слой, толщина которого составляет около 13 нм. При этом толщина ферромагнитного кобальта составила около 110 нм. Напомню, что теоретическая толщина пор мембраны, в которую

осаждаются наностержни, составляла 100 нм, при этом толщина стержня на фотографии составляет около 150 нм. Такое расхождение может быть связано с неидеальностью структуры используемых мембран. Согласно литературе, толщины оксидной должно быть достаточно для антиферромагнитного слоя оксида кобальта, чтобы он был обменно-связан с ферромагнитным слоем кобальта. Также согласно литературе, при толщине выше 4 нм значение поля смещения $H_{\text{ЕВ}}$ и коэрцитивности $H_{\text{С}}$ остается постоянным [114]. В другой работе показывалось, что при толщине оксидного слоя оксида кобальта от 5 до 13 нм значение поля $H_{\text{ЕВ}}$ тоже не менялось [115].

Так как разные оксиды кобальта обладают разной температурой Нееля, важно определить, какой именно оксид наблюдается в образце. Фазовый анализ был проведен по электронограммам, полученным методом ТЭМ. На рисунке 5.15 представлены соответствующая электронограмма образцов и область, с которой она была снята.

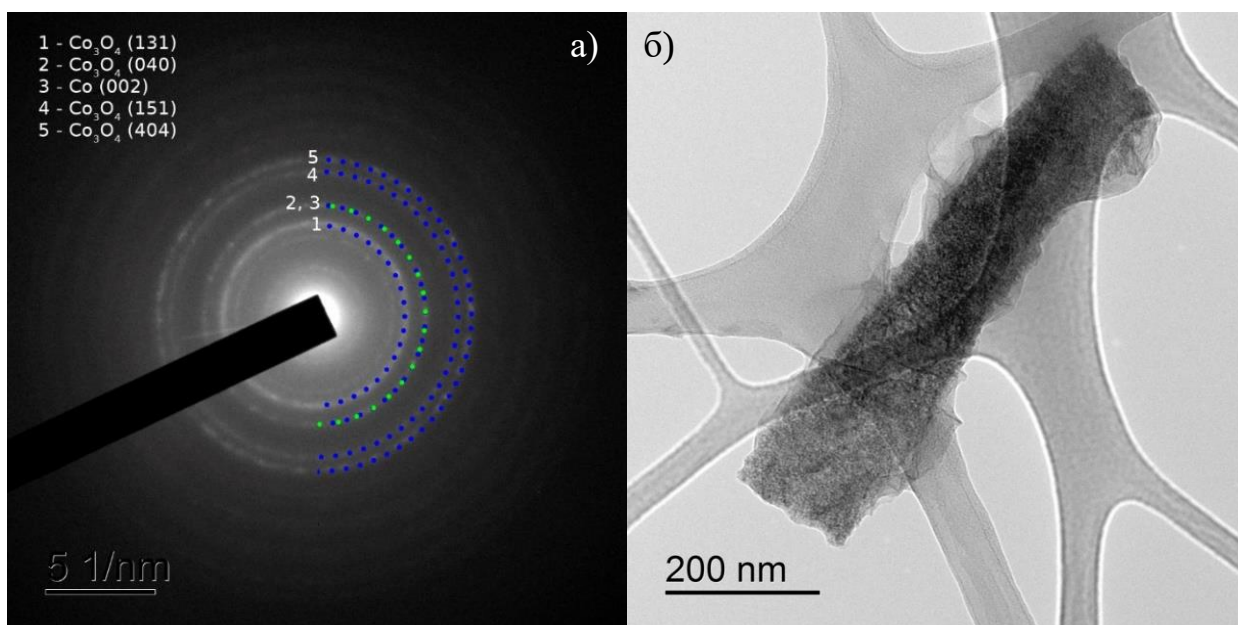


Рисунок 5.15 – Результаты фазового анализа образца, полученного при плотности тока 2 mA/cm^2 . а) электронограмма образца; б) соответствующая область образца

Индицирование электронограммы показало, что в образце наблюдается отражение от плоскости (002), как и в случае с рентгенофазовым анализом (см. рисунок 5.6), а также пики от оксида кобальта Co_3O_4 .

Таким образом, по результатам анализа было показано, что в образце присутствует слой оксидной фазы кобальта Co_3O_4 толщиной около 13 нм. Этого слоя должно быть достаточно для наблюдения эффекта от обменной связи между Co и Co_3O_4 . Так как температура Нееля Co_3O_4 составляет 50 К [75], и для получения эффекта от обменной

связи необходимо охлаждение образца в магнитном поле до температур ниже температуры Нееля [19], магнитные измерения проводились при температурах ниже 50 К. Для этого использовалась установка PPMS 9, магнитные измерения в которой возможно проводить при температурах жидкого гелия. В данном случае образцы охлаждались в поле 1,5 Тл до температуры 10 К. На рисунке 5.16 представлены петли гистерезиса, измеренные при комнатной температуре, а также при низкой температуре при охлаждении без приложения магнитного поля (ZFC – zero-field-cooled) и с приложением магнитного поля (FC – field-cooled) величиной 1,5 Тл.

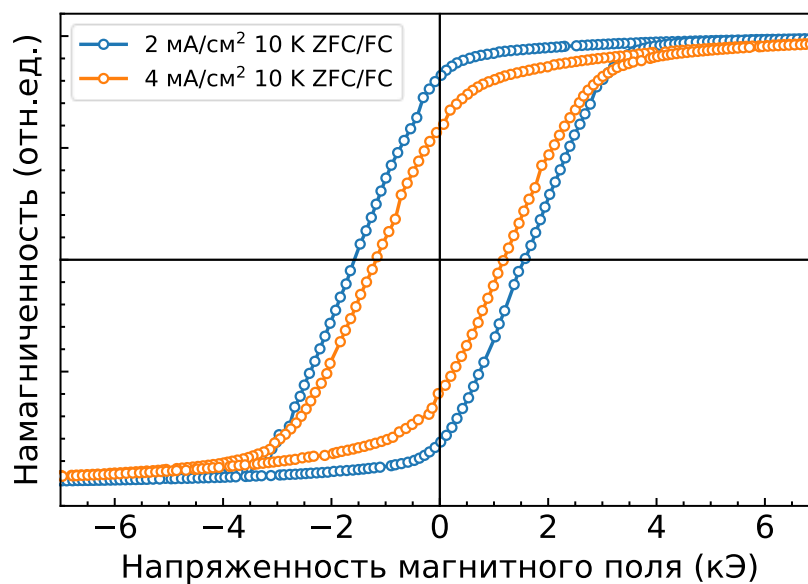


Рисунок 5.16 – Петли гистерезиса образцов, полученных при разных плотностях тока и измеренных при комнатной и при низкой температуре

На полученных кривых видно типичное увеличение коэрцитивности образцов при уменьшении температуры измерения, которое связано увеличением вклада от магнитокристаллической анизотропии, так как значение констант анизотропии растет с уменьшением температуры [116]. Однако, как видно по легенде на рисунке, ZFC и FC петли гистерезиса для образцов не отличались, что говорит об отсутствии эффекта обменной связи в образцах. В одной из первых обзорных работ по обменно-связанным композитам отмечалось, что поле смещения $H_{\text{ЕВ}}$ обратно пропорционально толщине ферромагнитной фазы [117]. Это может быть причиной отсутствия ожидаемого эффекта в образцах, так как толщина ферромагнитной фазы в образцах составляла около 110 нм. Поэтому на следующем этапе были предприняты попытки дополнительного окисления образцов для увеличения доли антиферромагнитной фазы и, соответственно, уменьшения доли ферромагнитной.

Согласно литературе, окисление кобальта можно проводить при различных температурах. Например, в одной из работ окисление наночастиц кобальта проводили при продувании в течение 5 мин и последующей выдержке в течение 6 недель. Далее образцы продувались кислородом при 100 °С в диоктиловом эфире в течение 28 ч. Таким образом были получены полностью окисленные образцы, которые состояли из CoO [73]. В другой работе образцы отжигались в вакуумной атмосфере при температурах от 300 до 420 °С. После отжига в образце также наблюдалось наличие оксидной фазы CoO [118].

Напомню, осаждение наностержней в данной работе проводится в поликарбонатные мембраны. Данную мембрану можно рассматривать как некую немагнитную матрицу, которая изолирует наностержни друг от друга, что приводит к сохранению в них анизотропии формы наностержней даже при приложении поля перпендикулярно плоскости образца (см. рисунок 5.8). Поэтому в нашем случае температура обработки будет ограничиваться температурой, при которой поликарбонат сохраняет свои свойства. Температура стеклования поликарбоната составляет 147 °С, выше которой происходит увеличение его пластичности и размягчение [119], что ограничивает максимально возможную температуру отжига для окисления кобальта.

Кинетика окисления кобальта при разных температурах была описана в одной из работ [120]. Из данных, представленных в работе, было рассчитано, что при окислении кобальта при температуре 140 °С в течение 12 ч (если использовать большее время обработки, то поликарбонат все равно может размягчиться, так как температура обработки близка к температуре его стеклования) оксидный слой кобальта должен увеличиться на 4 нм.

Соответственно, на следующем этапе была проведена соответствующая обработка образцов путем их отжига в атмосфере воздуха. ТЭМ микрофотографии образца, полученного при плотности тока 2 мА/см² после окисления на представлены на рисунке 5.17.

На полученных микрофотографиях видно, что толщина ферромагнитного кобальта составляет около 70 нм. Уменьшение диаметра связано с ростом толщины оксидной фазы, которая увеличилась до значения около 20 нм, что сходится с ожидаемым увеличением толщины при выбранном режиме окисления [120].

На рисунке 5.18 представлена электронограмма, снятая с области, представленной на рисунке 5.17 слева. Индицирование электронограммы показывает, что в образце не образуется фаза CoO, а всё ещё наблюдается смесь фаз Co и Co₃O₄.

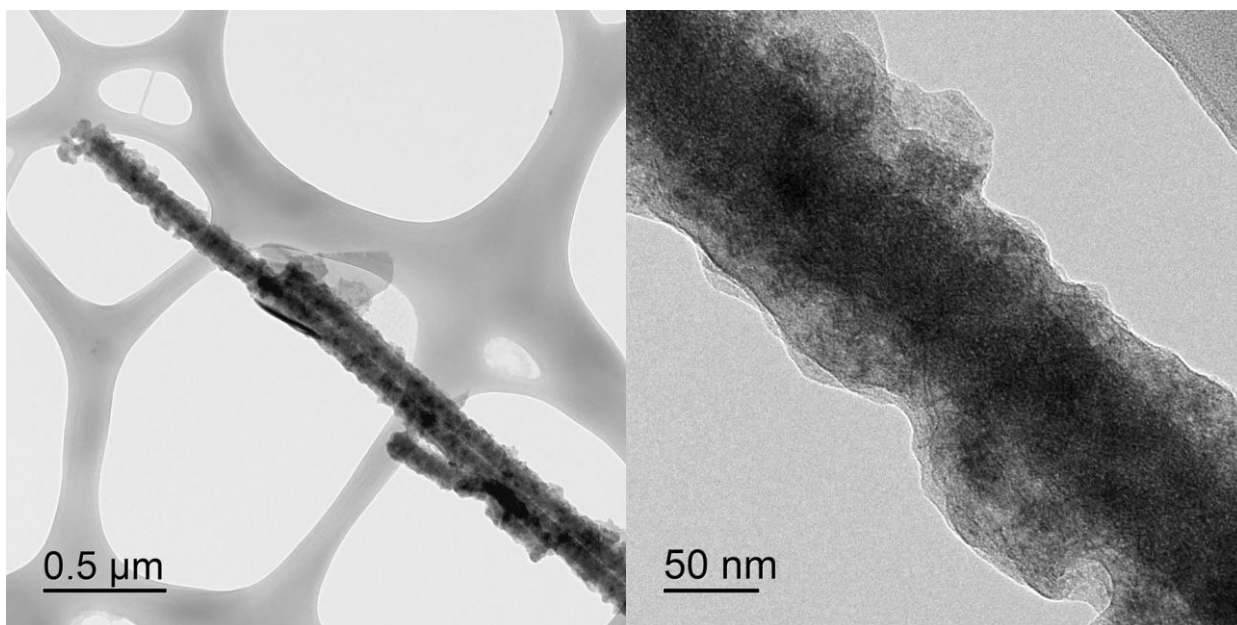


Рисунок 5.17 – ТЭМ микрофотографии наностержней, осажденных при токе 2 мА/см^2 после отжига с целью окисления

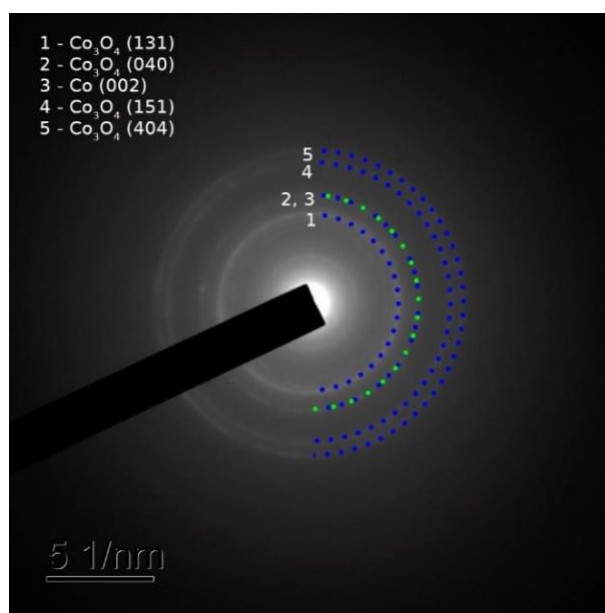


Рисунок 5.18 – Электронограмма образца, полученного при плотности тока 2 мА/см^2 после окисления

Для того, чтобы получить дополнительную информацию о том, какие оксидные фазы присутствуют в образце, были проведены исследования методом рамановской спектроскопии (см. рисунок 2.16), которые позволяют разделять наличие фаз CoO и Co_3O_4 по полученным спектрам. На рисунке 5.19 представлены полученные спектры для образца. Использование двух разных мощностей лазера было необходимо, так как при мощности от 4 мВт возможно окисление оксида кобальта CoO до Co_3O_4 [121].

На спектрах также представлены пики, которые соответствуют двум разным фазам оксида кобальта. Видно, что при съёмке с низкой мощностью лазера полученный спектр соответствует спектру, полученному для фазы CoO , так как наблюдается только один пик в позиции около 530 см^{-1} . При этом спектр, снятый при более высокой мощности лазера, соответствует оксиду кобальта Co_3O_4 [121].

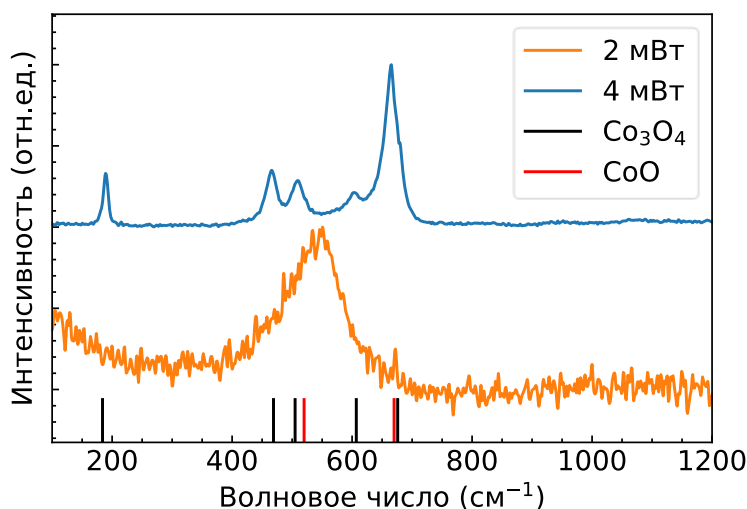


Рисунок 5.19 – Рамановские спектры образца, осажденного при плотности тока 2 мА/см^2 после окисления

Таким образом, метод ТЭМ показал наличие только фазы Co_3O_4 в образце. Рамановская спектроскопия, напротив, показала, что в образце присутствует фаза CoO , которая при увеличении мощности используемого лазера окисляется до Co_3O_4 . Теоретически, образец может окисляться под действием пучка электронов при исследовании методом ТЭМ. Но для этого необходимо, чтобы в камере было достаточно кислорода, который будет окислять образец.

Несмотря на противоречия с наличием той или иной оксидной фазы, после окисления образцы были снова измерены на PPMS при том же режиме, как и на рисунке 5.16. На рисунке 5.20 представлены результаты измерений. Результаты показывают, что в текстурированном образце наблюдается сдвиг петли от $1,57$ до $1,75 \text{ кЭ}$, что может быть связано с эффектом обменной связи в образце. Для нетекстурированного этот сдвиг также наблюдается, но менее выражен по сравнению с увеличением значения коэрцитивной силы.

Для оценки эффекта обменного смещения соответствующее обменное поле $H_{\text{ЕВ}}$ можно рассчитать с помощью уравнения:

$$H_{EB} = \frac{(H_{C1} + H_{C2})}{2} \quad (5.6)$$

где H_{C1} – коэрцитивная сила при намагничивании;
 H_{C2} – коэрцитивная сила при размагничивании.

Соответствующие значения обменного поля H_{EB} для текстурированных и нетекстурированных образцов составляют -60 и -35 Э соответственно. Это подтверждает выводы, сделанные в одной из работ, посвященных моделированию обменно-связанных композитов, согласно которым эффект обменно-смещенного смещения должен усиливаться при текстурировании образцов, а в нетекстурированных образцах должно наблюдаться увеличение коэрцитивной силы и уменьшение обменного смещения [51,52].

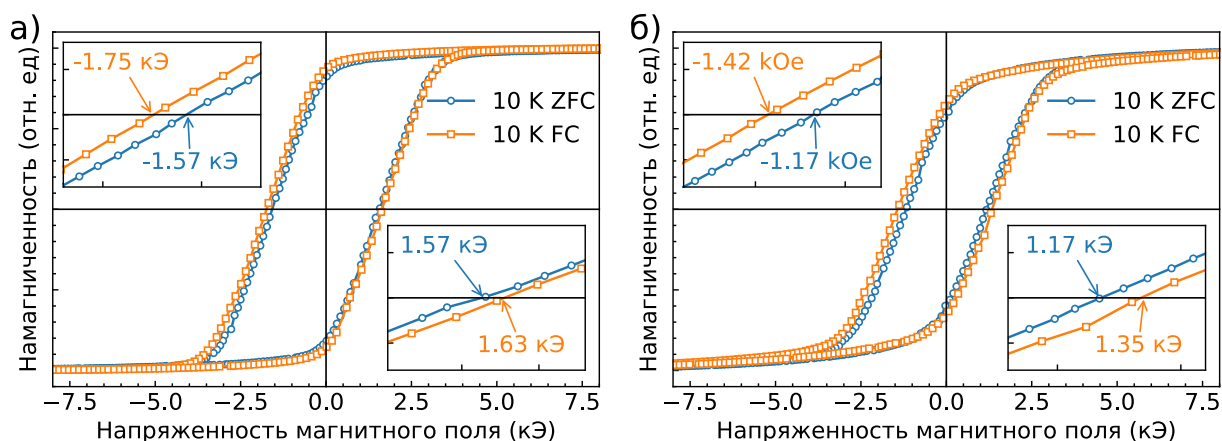


Рисунок 5.20 – Низкотемпературные петли гистерезиса образцов после окисления, снятые по протоколам ZFC и FC. а) текстурированный образец (плотность тока 2 мА/см²); б) нетекстурированный образец (плотность тока 4 мА/см²)

5.2.3 Микромагнитное моделирование обменно-связанных композитов Co/Co₃O₄

Поскольку экспериментально полученные результаты показали, что влияние кристаллографической текстуры на обменно-смещенные свойства несущественно, было проведено микромагнитное моделирование в среде Mumax3 для дополнительного исследования эффекта от обменной связи. Для расчёта использовалась модель, описанная в главе 5.1. На рисунке 5.21 представлены рассчитанные петли гистерезиса.

На рисунке 5.22а представлены зависимости H_{C1} и H_{C2} для обменно-несвязанных наностержней диаметром 100 нм, а также для обменно-связанных наностержней меньшего диаметра. Видно, что для обоих образцов при отсутствии обменной связи между

ферромагнитной и антиферромагнитной фазами значение H_{C1} идентично H_{C2} . Для нетекстурированного образца такое поведение сохраняется для наностержней при их диаметре более 60 нм даже при наличии обменной связи. Однако, для наностержней меньшего диаметра наблюдается обменное смещение, поскольку H_{C1} не равно H_{C2} , что согласуется с предыдущими расчетами [52]. На рисунке 5.22б показаны значения H_{EB} , рассчитанные с использованием уравнения (5.6). Для образца, в котором отсутствует обменная связь между фазами, H_{EB} равен нулю. В свою очередь, для текстурированного обменно-связанного наностержня толщиной 100 нм значение H_{EB} увеличивается по сравнению со значением для нетекстурированного образца. Оба расчета согласуются с экспериментальными результатами, представленными на рисунке 5.20. Кроме того, видно, что при уменьшении диаметра ферромагнитного ядра значение H_{EB} увеличивается для обоих образцов, но выше для текстурированных образцов. В литературе отмечалось, что эффект обменного смещения в композите на основе ферро-/антиферромагнитных фаз обратно зависит от толщины ферромагнитной фазы [122].

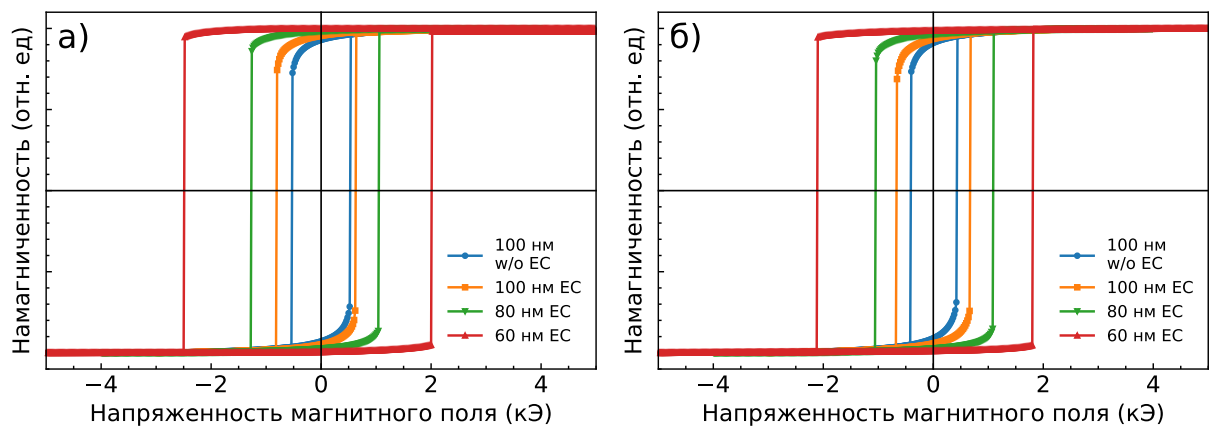


Рисунок 5.21 – Рассчитанные петли гистерезиса образцов. а) 2 мА/см²; б) 4 мА/см²

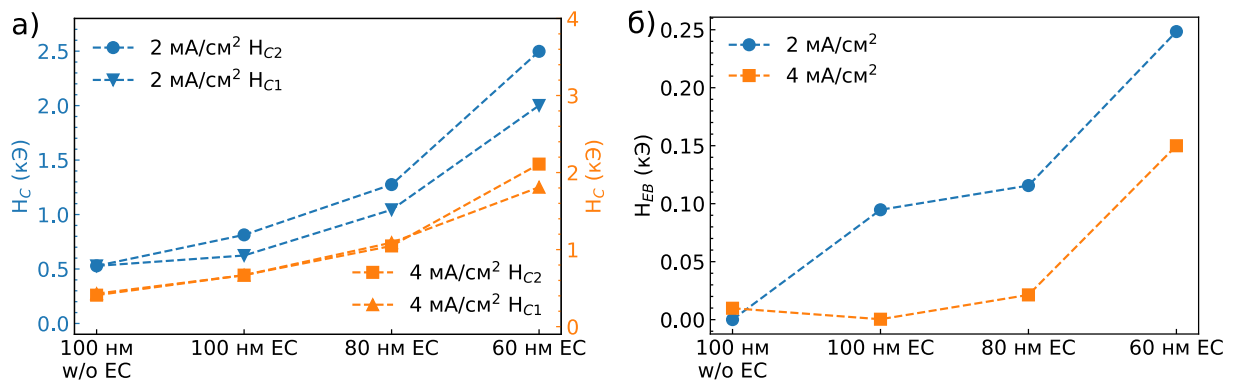


Рисунок 5.22 – а) Значения H_{C1} и H_{C2} , извлеченные из рассчитанных петель гистерезиса; б) значения H_{EB} , извлеченные из рассчитанных петель гистерезиса

Выводы к главе 5

В данной главе были описаны результаты получения обменно-связанных композитов. В *первом разделе* были проведены моделирования таких обменно-связанных композитов:

– Моделирования наностержней в среде Muph3 показали, что для увеличения коэрцитивности в обменно-связанных композитах необходимо использовать наностержни меньшего диаметра. Однако, нужно также учитывать уменьшение доли фазы с высокой намагниченностью при уменьшении диаметра наностержней, поэтому должен быть оптимальный диаметр, который в нашем случае составил 40 нм.

– Моделирования также показали, что при условии сохранения текстуры магнитотвердой фазы возможно использование не идеально текстурированной (до 30 % разупорядочения) полу-магнитотвердой фазы с падением коэрцитивности всего на 10 %.

– Моделирование массива 120x120 наностержней (с использованием периодических граничных условий) показало, что использование обменно-связанных композитов с количеством обменно-связанных спинов между полу-магнитотвердой и магнитотвердой фазами в 10 и 20 % позволяет увеличить максимальное энергетическое произведение композитов до 80 и 150 кДж/м³, соответственно, с исходных 35 кДж/м³. Однако, в данном случае существенное влияние начинает оказывать и расстояние между стержнями, которое уменьшается при увеличении количества обменно-связанных спинов.

– По результатам моделирования были предложены два подхода к их получению, а именно, увеличении количества обменно-связанных спинов, что приведет к уменьшению оптимального расстояния между наностержнями и, соответственно, уменьшению вклада от анизотропии формы. Второй же подход заключается в использовании немагнитной фазы между стержнями, но при этом необходимо оптимизировать расстояние между стержнями для максимизации их магнитных свойств.

Во *втором разделе* главы было проведено получение обменно-связанных композитов на основе наностержней состава Co/CoO:

– Методом электроосаждения в поликарбонатные мембраны были получены наностержни Co диаметром 100 нм. СЭМ микрофотографии показали, что стержни обладают диаметром от 120 до 140 нм и длиной около 5 мкм.

– Путем изменения плотности тока при электроосаждении возможно получение наностержней с разной текстурой. Методом РФА было показано, что при осаждении с плотностью тока 2 мА/см² наностержни представляют собой фазу ГПУ Co с предпочтительной текстурой по направлению (002), при использовании плотности тока

4 мА/см² текстуры в образцах меняется, и на дифрактограмме наблюдаются пики не только от плоскости (002), но также и от плоскостей (100) и (101).

– Магнитные измерения показали, что петли гистерезиса, наблюдаемые при приложении поля перпендикулярно плоскости образца, характерны для легкой оси. То есть, наностержни находятся друг от друга на достаточном расстоянии, что размагничивающие поля не превращает плоскость образца в легкую ось и для наностержней. Текстурирование наностержней позволяет увеличить коэрцитивность с 500 Э до 1 кЭ (для плотностей тока 4 и 2 мА/см², соответственно). Также наблюдается увеличение анизотропии при текстурировании.

– ТЭМ микрофотографии показали, что в образце присутствует слой оксидной фазы кобальта Co₃O₄ толщиной около 13 нм. Однако, ZFC и FC петли гистерезиса для образцов не отличались, что говорит об отсутствии эффекта обменной связи в образцах. Это может быть связано с большой толщиной ферромагнитной фазы в образце.

– Анализ образцов после окисления при температуре 140 °С в течение 12 ч показал, что согласно ТЭМ электронограммам в образце присутствует фаза Co₃O₄. При этом пики на рамановских спектрах соответствуют фазе CoO.

– Магнитные измерения образцов после дополнительного окисления показали, что в текстурированном образце наблюдается поле обменного смещения величиной -60 Э. В нетекстурированном образце эта величина оказалась равной -35 Э.

– Экспериментальные данные были подтверждены по результатам микромагнитного моделирования в среде Mumax3, который показал схожую зависимость свойств обменно-связанных наностержней с различной текстурой. Моделирования также показали, что для увеличения эффекта от обменной связи необходимо уменьшать размер ферромагнитной фазы.

Заключение

1. Методом циклирования окислительно-восстановительной реакции были получены наночастицы FeNi, содержащие фазу тетрагенита со структурой $L1_0$ в количестве 10 вес. %. Использование наночастиц позволило увеличить содержание искомой фазы в образцах после обработки за счет увеличения скорости диффузии атомов на поверхности и увеличения относительного содержания последних.

2. Впервые была оценена возможность получения монокристаллов тетрагональной фазы FeNi $L1_0$ методом азотирования и деазотирования. Было установлено, что для максимизации получения промежуточной фазы нитрида FeNiN, которая служит прекурсором для фазы тетрагенита, путем отжига в атмосфере аммиака необходимо обеспечить следующие условия: i) элементный состав монокристаллов должен быть близок к эквиаtomному; ii) размер частиц должен быть менее 20 мкм; iii) форма частиц должна быть ближе к сферической.

3. Были разработаны методики синтеза наночастиц CuAu/FeNi со структурой «ядро-оболочка» путем одновременного восстановления из раствора. Установлен механизм тетрагонализации кристаллической решетки оболочки при использовании наномодификаторов со структурой $L1_0$ в качестве ядра. Установлено, что для получения наночастиц со структурой «ядро-оболочка» CuAu/FeNi с целью тетрагонализации решетки оболочки необходимо использовать агент с меньшей восстановительной способностью. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению скорости реакции и увеличивает долю частиц с необходимой структурой. При этом, основным механизмом тетрагонализации решетки оболочки при использовании наномодификаторов со структурой $L1_0$ является не эпитаксиальный рост фазы, а увеличение параметра решетки оболочки в одном направлении за счёт её искажения.

4. По результатам микромагнитного моделирования обменно-связанных композитов на основе анизотропных наночастиц со структурой «ядро-оболочка» были предложены два подхода к максимизации их магнитных свойств: 1) увеличение количества обменно-связанных спинов на поверхности раздела фаз и уменьшение расстояния между наностержнями, что приведет к уменьшению вклада от анизотропии формы отдельного элемента массива анизотропных наночастиц; 2) использование немагнитной фазы между наностержнями и оптимизация расстояния между ними для увеличения анизотропных свойств массива наностержней за счёт вклада от анизотропии формы каждого элемента.

5. Были синтезированы нанокompозиты состава $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$ в виде массива наностержней с толщиной приповерхностной оксидной фазы 13 нм. Исследовано влияние текстуры на магнитные свойства данных нанокompозитов. Было установлено, что текстурирование наностержней позволяет увеличить анизотропию и коэрцитивную силу образцов в два раза. При этом, в текстурированных образцах обменно-связанных композитов, полученных после дополнительного окисления наностержней наблюдалось значение поля обменного смещения величиной -60 Э. В нетекстурированном образце эта величина оказалась равной -35 Э. Подобное поведение нанокompозитов объясняется влиянием текстуры на доминирующий механизм перемангничивания, что также было подтверждено по результатам микромагнитного моделирования в среде Mumax3.

Список использованных источников

1. Coey J.M.D. Permanent magnets: Plugging the gap // *Scr Mater.* 2012. Vol. 67, № 6. P. 524–529.
2. Coey J.M.D. Hard Magnetic Materials: A Perspective // *IEEE Trans Magn.* 2011. Vol. 47, № 12. P. 4671–4681.
3. Mohapatra J., Liu J.P. Rare-Earth-Free Permanent Magnets: The Past and Future. 2018. P. 1–57.
4. Cui J. et al. Current progress and future challenges in rare-earth-free permanent magnets // *Acta Mater.* 2018. Vol. 158. P. 118–137.
5. Li D. et al. Prospect and status of iron-based rare-earth-free permanent magnetic materials // *J Magn Magn Mater.* 2019. Vol. 469. P. 535–544.
6. Mohapatra J. et al. Hard and semi-hard magnetic materials based on cobalt and cobalt alloys // *J Alloys Compd.* 2020. Vol. 824. P. 153874.
7. Skomski R., Coey J.M.D. Giant energy product in nanostructured two-phase magnets // *Phys Rev B.* 1993. Vol. 48, № 21. P. 15812–15816.
8. Liu F., Hou Y., Gao S. Exchange-coupled nanocomposites: chemical synthesis, characterization and applications // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43, № 23. P. 8098–8113.
9. Skomski R., Coey J.M.D. Magnetic anisotropy — How much is enough for a permanent magnet? // *Scr Mater.* 2016. Vol. 112. P. 3–8.
10. Goll D. et al. High-throughput search for new permanent magnet materials // *Journal of Physics: Condensed Matter.* 2014. Vol. 26, № 6. P. 064208.
11. Shao Z., Ren S. Rare-earth-free magnetically hard ferrous materials // *Nanoscale Advances.* 2020. Vol. 2, № 10.
12. Liu Y. et al. Effects of annealing temperature on the structure and magnetic properties of the L10-FePt nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method // *Powder Technol.* 2013. Vol. 239.
13. В.В. Лёвина, Ю.В. Конюхов, М.Р. Филонов и др. Физико-химия наноструктурных материалов: Лаб. практикум. М.: Изд. Дом МИСиС, 2010. 95 р.
14. Abel F.M. et al. Enhancing the Ordering and Coercivity of L10 FePt Nanostructures with Bismuth Additives for Applications Ranging from Permanent Magnets to Catalysts // *ACS Appl Nano Mater.* 2019. Vol. 2, № 5.
15. Abel F.M. et al. Ferromagnetic L10-Structured CoPt Nanoparticles for Permanent Magnets and Low Pt-Based Catalysts // *ACS Appl Nano Mater.* 2021. Vol. 4, № 9.

16. Varvaro G. et al. Synthesis of L10 alloy nanoparticles. Potential and versatility of the pre-ordered Precursor Reduction strategy // *J Alloys Compd.* 2020. Vol. 846.
17. Burkert T. et al. Giant magnetic anisotropy in tetragonal FeCo alloys // *Phys Rev Lett.* 2004. Vol. 93, № 2.
18. Hasegawa T. Challenges toward development of rare-earth free fcc based permanent magnet // *IEEE Transactions on Fundamentals and Materials.* 2021. Vol. 141, № 2.
19. Lewis L.H., Jiménez-Villacorta F. Perspectives on permanent magnetic materials for energy conversion and power generation // *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci.* 2013. Vol. 44, № SUPPL. 1.
20. Lewis L.H. et al. Inspired by nature: Investigating tetrataenite for permanent magnet applications // *Journal of Physics Condensed Matter.* 2014. Vol. 26, № 6.
21. Néel L. et al. Magnetic properties of an iron - nickel single crystal ordered by neutron bombardment // *J Appl Phys.* 1964. Vol. 35, № 3.
22. Ito K. et al. Fabrication of L10-fcc films by denitriding FeNiN films // *Journal of the Magnetics Society of Japan.* 2019. Vol. 43, № 4.
23. Kim J. et al. Properties of a rare earth free L1₀-FeNi hard magnet developed through annealing of FeNiPC amorphous ribbons // *Current Applied Physics.* 2019. Vol. 19, № 5.
24. Tashiro T. et al. Fabrication of L10-FeNi phase by sputtering with rapid thermal annealing // *J Alloys Compd.* 2018. Vol. 750.
25. Makino A. et al. Artificially produced rare-earth free cosmic magnet // *Sci Rep.* 2015. Vol. 5.
26. Lee S. et al. Formation of FeNi with L10-ordered structure using high-pressure torsion // *Philos Mag Lett.* 2014. Vol. 94, № 10.
27. Lima E., Drago V. A New Process to Produce Ordered Fe₅₀Ni₅₀ Tetrataenite // *physica status solidi (a).* 2001. Vol. 187, № 1. P. 119–124.
28. Goto S. et al. Synthesis of single-phase L10-FeNi magnet powder by nitrogen insertion and topotactic extraction // *Sci Rep.* 2017. Vol. 7, № 1. P. 13216.
29. Goto S. et al. Synthesis and magnetic properties of tetragonally ordered Fe₂Ni₂N alloy using topotactic nitriding reaction // *J Alloys Compd.* 2021. Vol. 885.
30. Goto S. et al. Positive Weiss Temperature in Layered Antiferromagnetic FeNiN for High-Performance Permanent Magnets // *ACS Appl Nano Mater.* 2019. Vol. 2, № 11.
31. Wang J. et al. Massive transformation in FeNi nanopowders with nanotwin-assisted nitridation // *Sci Rep.* 2022. Vol. 12, № 1. P. 3679.

32. Nishio T. et al. Fabrication of L1₀-FeNi films with island structures by nitrogen insertion and topotactic extraction for improved coercivity // *APL Mater.* 2021. Vol. 9, № 9. P. 091108.
33. Bordeaux N. et al. Thermodynamic and kinetic parameters of the chemical order–disorder transformation in L10 FeNi (tetrataenite) // *Acta Mater.* 2016. Vol. 103. P. 608–615.
34. Wysocki A.L. et al. Concentration-tuned tetragonal strain in alloys: Application to magnetic anisotropy of FeNi_{1-x}Cox // *Phys Rev B.* 2019. Vol. 100, № 10.
35. Hasegawa T. et al. Stabilisation of tetragonal FeCo structure with high magnetic anisotropy by the addition of V and N elements // *Sci Rep.* 2019. Vol. 9, № 1.
36. Andersson G. et al. Perpendicular magnetocrystalline anisotropy in tetragonally distorted Fe-Co alloys // *Phys Rev Lett.* 2006. Vol. 96, № 3.
37. Andersson G. et al. Structure of Fe-Co/Pt(001) superlattices: A realization of tetragonal Fe-Co alloys // *Journal of Physics Condensed Matter.* 2007. Vol. 19, № 1.
38. Winkelmann A. et al. Perpendicular magnetic anisotropy induced by tetragonal distortion of FeCo alloy films grown on Pd(001) // *Phys Rev Lett.* 2006. Vol. 96, № 25.
39. Yildiz F. et al. Strong perpendicular anisotropy in Fe_{1-x} Cox alloy films epitaxially grown on mismatching Pd(001), Ir(001), and Rh(001) substrates // *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* 2009. Vol. 80, № 6.
40. Gong M. et al. Phase transformation-induced tetragonal FeCo nanostructures // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14, № 11.
41. Gong M., Ren S. Phase Transformation-Driven Surface Reconstruction of FeNi Nanostructures // *Chemistry of Materials.* 2015. Vol. 27, № 22. P. 7795–7800.
42. Pousthomis M. et al. Localized magnetization reversal processes in cobalt nanorods with different aspect ratios // *Nano Res.* 2015. Vol. 8, № 7.
43. Gandha K. et al. High energy product developed from cobalt nanowires // *Sci Rep.* 2014. Vol. 4.
44. Gandha K., Mohapatra J., Liu J.P. Coherent magnetization reversal and high magnetic coercivity in Co nanowire assemblies // *J Magn Magn Mater.* 2017. Vol. 438.
45. Kneller E.F., Hawig R. The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets // *IEEE Trans Magn.* 1991. Vol. 27, № 4. P. 3588–3560.
46. de Moraes I., Dempsey N.M. Nanocomposites for Permanent Magnets // *Springer Series in Materials Science.* 2021. Vol. 308.
47. Xing M. et al. Effects of packing density on the magnetic properties of cobalt nanowire assemblies // *AIP Adv.* 2019. Vol. 9, № 3.

48. Ener S. et al. Consolidation of cobalt nanorods: A new route for rare-earth free nanostructured permanent magnets // *Acta Mater.* 2018. Vol. 145.
49. Li X. et al. Novel Bimorphological Anisotropic Bulk Nanocomposite Materials with High Energy Products // *Advanced Materials.* 2017. Vol. 29, № 16.
50. Gandha K. et al. Giant exchange bias and its angular dependence in Co/CoO core-shell nanowire assemblies // *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics.* 2017. Vol. 381, № 25–26.
51. Patsopoulos A., Kechrakos D. Exchange bias effect in cylindrical nanowires with ferromagnetic core and polycrystalline antiferromagnetic shell // *J Magn Magn Mater.* 2018. Vol. 465.
52. Patsopoulos A., Kechrakos D., Moutis N. Magnetic properties of nanowires with ferromagnetic core and antiferromagnetic shell // *J Magn Magn Mater.* 2019. Vol. 475.
53. Азот газообразный технический 1 сорт // Компания «НИИ КМ» [Electronic resource]. URL: https://www.niikm.ru/products/azot/nitrogen_26/ (accessed: 31.01.2022).
54. Phelan W.A. et al. Adventures in Crystal Growth: Synthesis and Characterization of Single Crystals of Complex Intermetallic Compounds // *Chemistry of Materials.* 2012. Vol. 24, № 3. P. 409–420.
55. Bi-Fe Binary Phase Diagram 0-100 at.% Fe // Springer Materials [Electronic resource]. URL: https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0906264 (accessed: 31.01.2022).
56. Bi-Ni Binary Phase Diagram 0-100 at.% Ni // Springer Materials [Electronic resource]. URL: https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0100072 (accessed: 31.01.2022).
57. W. A. Salandro, J. J. Jones, C. Bunget. Electrically assisted forming: modeling and control. Springer Series in Advanced Manufacturing, 2015. 366 p.
58. Conrad H. Effects of electric current on solid state phase transformations in metals // *Materials Science and Engineering: A.* 2000. Vol. 287, № 2. P. 227–237.
59. Joseyphus R.J. et al. Size controlled Fe nanoparticles through polyol process and their magnetic properties // *Mater Chem Phys.* 2010. Vol. 123, № 2–3. P. 487–493.
60. Li G.G. et al. Overcoming the Interfacial Lattice Mismatch: Geometry Control of Gold–Nickel Bimetallic Heteronanostructures // *Particle & Particle Systems Characterization.* 2018. Vol. 35, № 5. P. 1700361.
61. Viau G. Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles prepared in polyols // *Solid State Ion.* 1996. Vol. 84, № 3–4. P. 259–270.

62. Jacob G.A. et al. Magnetic properties of metastable bcc phase in Fe₆₄Ni₃₆ alloy synthesized through polyol process // *Applied Physics A*. 2020. Vol. 126, № 2. P. 120.
63. Leybo D. et al. Ascorbic acid-assisted polyol synthesis of iron and Fe/Go, Fe/h-BN composites for Pb²⁺ removal from wastewaters // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10, № 1.
64. Aranishi K. et al. One-step synthesis of magnetically recyclable Au/Co/Fe triple-layered core-shell nanoparticles as highly efficient catalysts for the hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane // *Nano Res.* 2011. Vol. 4, № 12.
65. Yan J.M. et al. One-step seeding growth of magnetically recyclable AU@Co core-shell nanoparticles: Highly efficient catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane // *J Am Chem Soc.* 2010. Vol. 132, № 15.
66. Vansteenkiste A. et al. The design and verification of MuMax3 // *AIP Adv.* 2014. Vol. 4, № 10.
67. Poirier E. et al. Intrinsic magnetic properties of L10 FeNi obtained from meteorite NWA 6259 // *J Appl Phys.* 2015. Vol. 117, № 17.
68. Coey J.M.D. Magnetism and magnetic materials // *Magnetism and Magnetic Materials*. 2010. Vol. 9780521816144.
69. Xue S. et al. Electrochemically synthesized binary alloy FeNi nanorod and nanotube arrays in polycarbonate membranes // *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 517, № 20.
70. Montazer A.H. et al. Developing high coercivity in large diameter cobalt nanowire arrays // *J Phys D Appl Phys.* 2016. Vol. 49, № 44.
71. Isopore Membrane Filter | GTTP04700 // Merck [Electronic resource]. URL: https://www.merckmillipore.com/RU/ru/product/Isopore-Membrane-Filter,MM_NF-GTTP04700 (accessed: 02.02.2022).
72. Saeki R., Ohgai T. Determination of cathode current efficiency for electrodeposition of ferromagnetic cobalt nanowire arrays in nanochannels with extremely large aspect ratio // *Results Phys.* 2019. Vol. 15.
73. Tracy J.B. et al. Exchange biasing and magnetic properties of partially and fully oxidized colloidal cobalt nanoparticles // *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* 2005. Vol. 72, № 6.
74. CoO: magnetic properties // SpringerMaterials [Electronic resource]. URL: https://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-31361-8_542 (accessed: 04.02.2022).
75. Co₃O₄: magnetic properties // SpringerMaterials [Electronic resource]. URL: https://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-31361-8_508 (accessed: 04.02.2022).

76. 7400-S Series VSM // Lake Shore Cryotronics, Inc. [Electronic resource]. URL: <https://www.lakeshore.com/products/categories/overview/discontinued-products/discontinued-products/7400-s-series-vsm> (accessed: 04.02.2022).
77. А.Г. Пастушенков. Вибрационный магнитометр: Техн. описание и инструкция по эксплуатации. Тверь: Тверской государственный университет, 2000. 30 р.
78. Автоматизированный комплекс PPMS-9 // ЦКП ФИАН “Исследования сильно-коррелированных систем” [Electronic resource]. URL: <http://sites.lebedev.ru/ru/cac/3322.html> (accessed: 17.05.2022).
79. Tescan VEGA // ЭМТИОН Атомно-силовая и электронная микроскопия [Electronic resource]. URL: <https://www.mteon.ru/katalog/jelektronnye-mikroskopy/kompaktnye-sjem/tescan-vega/> (accessed: 07.02.2022).
80. SEM vs TEM // Technology Networks - The Online Scientific Community [Electronic resource]. URL: <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/sem-vs-tem-331262/> (accessed: 08.02.2022).
81. Scanning Electron Microscopy // Thermo Fisher Scientific [Electronic resource]. URL: <https://www.thermofisher.com/blog/microscopy/what-is-sem-scanning-electron-microscopy-explained/> (accessed: 07.02.2022).
82. JEOL JEM-1400PLUS // Tokyo Boeki (RUS) Ltd [Electronic resource]. URL: <http://tokyo-boeki.ru/equipment/scientific-equipment/jeol/prosvechivayushhie-elektronnyie-mikroskopyi/jem-1400-plus.html> (accessed: 07.02.2022).
83. Torigoe K. Electron Microscopy Observation of Solid Particles // Measurement Techniques and Practices of Colloid and Interface Phenomena. 2019.
84. Gatan Microscopy Suite Software // Gatan, Inc. [Electronic resource]. URL: <https://www.gatan.com/products/tem-analysis/gatan-microscopy-suite-software> (accessed: 16.08.2022).
85. Harrington G.F., Santiso J. Back-to-Basics tutorial: X-ray diffraction of thin films // J Electroceram. 2021.
86. Дифрей-401к. Настольный рентгеновский дифрактометр // АО «Научные приборы» [Electronic resource]. URL: <https://www.sinstr.ru/products/analytics/difrey/> (accessed: 08.02.2022).
87. Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Сидорова. Методы исследования характеристик и свойств металлов: исследование металлов на рентгеновском дифрактометре «Дифрей»: лаб. практикум. М.: Изд. Дом МИСиС, 2013. 138 р.
88. Match! - Phase Analysis using Powder Diffraction [Electronic resource]. URL: <https://www.crystalimpact.com/match/> (accessed: 09.02.2022).

89. Crystallography Open Database [Electronic resource]. URL: <http://www.crystallography.net/cod/> (accessed: 09.02.2022).
90. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // J Appl Crystallogr. 1969. Vol. 2, № 2.
91. FullProf Suite [Electronic resource]. URL: <https://www.ill.eu/sites/fullprof/index.html> (accessed: 09.02.2022).
92. STA 449F1 Jupiter // NETZSCH [Electronic resource]. URL: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/us/products-solutions/simultaneous-thermogravimetry-differential-scanning-calorimetry/sta-449-f1-jupiter/> (accessed: 10.02.2022).
93. Raman spectroscopy // Wikipedia, the free encyclopedia [Electronic resource]. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy (accessed: 11.02.2022).
94. DXR 3 Raman Microscope // Thermo Fisher Scientific [Electronic resource]. URL: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAADGABFFAHCMAPB> (accessed: 11.02.2022).
95. Overview // Spyder IDE [Electronic resource]. URL: <https://www.spyder-ide.org/> (accessed: 17.05.2022).
96. Konyukhov Y. v., Nguyen V.M., Ryzhonkov D.I. Kinetics of Reduction of α -Fe₂O₃ Nanopowder with Hydrogen under Power Mechanical Treatment in an Electromagnetic Field // Inorganic Materials: Applied Research. 2019. Vol. 10, № 3.
97. Xiong W. et al. Magnetic phase diagram of the Fe-Ni system // Acta Mater. 2011. Vol. 59, № 2.
98. Asti G., Rinaldi S. Singular points in the magnetization curve of a polycrystalline ferromagnet // J Appl Phys. 1974. Vol. 45, № 8.
99. Darezereshki E. Synthesis of maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles by wet chemical method at room temperature // Mater Lett. 2010. Vol. 64, № 13.
100. Arabczyk W., Ekiert E., Pelka R. Size-Dependent Transformation of α -Fe into γ' -Fe₄N in Nanocrystalline the Fe-NH₃-H₂ System // Journal of Physical Chemistry C. 2016. Vol. 120, № 32.
101. Au-Cu Binary Phase Diagram 0-100 at.% Cu // Springer Materials [Electronic resource]. URL: https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0900209 (accessed: 17.03.2022).
102. Han X. et al. Influence of crystal orientation on magnetic properties of hcp Co nanowire arrays // J Phys D Appl Phys. 2009. Vol. 42, № 9.

103. Saeki R., Ohgai T. Determination of cathode current efficiency for electrodeposition of ferromagnetic cobalt nanowire arrays in nanochannels with extremely large aspect ratio // *Results Phys.* 2019. Vol. 15.
104. Kovacs A. et al. Micromagnetic Simulations for Coercivity Improvement Through Nano-Structuring of Rare-Earth-Free L10-FeNi Magnets // *IEEE Trans Magn.* 2017. Vol. 53, № 11.
105. The spontaneous magnetization of cobalt // *Proc R Soc Lond A Math Phys Sci.* 1951. Vol. 207, № 1091.
106. Paige D.M., Szpunar B., Tanner B.K. The magnetocrystalline anisotropy of cobalt // *J Magn Magn Mater.* 1984. Vol. 44, № 3.
107. Henkel O. Remanenzverhalten und Wechselwirkungen in hartmagnetischen Teilchenkollektiven // *physica status solidi (b).* 1964. Vol. 7, № 3.
108. Kelly P.E. et al. Switching mechanisms in cobalt-phosphorus thin films // *IEEE Trans Magn.* 1989. Vol. 25, № 5.
109. Dobrotă C.I., Stancu A. What does a first-order reversal curve diagram really mean? A study case: Array of ferromagnetic nanowires // *J Appl Phys.* 2013. Vol. 113, № 4.
110. Bolyachkin A.S. et al. δM plots of nanocrystalline hard magnetic alloys // *J Magn Magn Mater.* 2021. Vol. 529.
111. Vieira C.A.M. et al. Blocking and remanence properties of weakly and highly interactive cobalt ferrite based nanoparticles // *Journal of Physics Condensed Matter.* 2019. Vol. 31, № 17.
112. García-Otero J., Porto M., Rivas J. Henkel plots of single-domain ferromagnetic particles // *J Appl Phys.* 2000. Vol. 87, № 10.
113. Dobrotă C.I., Stancu A. PKP simulation of size effect on interaction field distribution in highly ordered ferromagnetic nanowire arrays // *Physica B Condens Matter.* 2012. Vol. 407, № 24.
114. Wu J. et al. Direct measurement of rotatable and frozen CoO spins in exchange bias system of CoO/Fe/Ag(001) // *Phys Rev Lett.* 2010. Vol. 104, № 21.
115. Hussain Z., Reddy V.R. Role of anti-ferromagnetic layer thickness in exchange bias: Case study of Co/CoO with Kerr microscopy // *Mater Res Express.* 2019. Vol. 6, № 6.
116. Magnetocrystalline anisotropy // Wikipedia, the free encyclopedia [Electronic resource]. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Magnetocrystalline_anisotropy (accessed: 17.05.2022).
117. Nogués J., Schuller I.K. Exchange bias // *J Magn Magn Mater.* 1999. Vol. 192, № 2. P. 203–232.

118. Antón R.L. et al. High-vacuum annealing reduction of Co/CoO nanoparticles // Nanotechnology. 2014. Vol. 25, № 10.
119. Polycarbonate // Wikipedia, the free encyclopedia [Electronic resource]. URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polycarbonate> (accessed: 18.05.2022).
120. Tompkins H.G., Augis J.A. The oxidation of cobalt in air from room temperature to 467°C // Oxidation of Metals. 1981. Vol. 16, № 5–6.
121. Rivas-Murias B., Salgueiriño V. Thermodynamic CoO–Co₃O₄ crossover using Raman spectroscopy in magnetic octahedron-shaped nanocrystals // Journal of Raman Spectroscopy. 2017. Vol. 48, № 6.
122. Nogués J. et al. Exchange bias in nanostructures // Physics Reports. 2005. Vol. 422, № 3.