

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

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

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

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

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 не критические редкоземельные элементы (такие как Ce, Sm) все еще остается первоочередной задачей для ученых во всех развитых странах мира [1].

3d-переходные металлы являются одними из наиболее важных элементов, используемых при разработке безредкоземельных постоянных магнитов [2]. 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 ($Nd_2Fe_{14}B$). 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 [3].

При этом нанокomпозиты на основе магнитомягких и магнитотвердых фаз (или магнитотвердых и антиферромагнитных фаз) могут достичь, или даже превзойти свойства постоянных магнитов на основе неодима [4]. 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 [5].

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 РФФИ № 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» № К4-2015-013 «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 L1₀ (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 L1₀.

– Методами микромагнитного моделирования исследовать влияние кристаллографической текстуры и морфологии на магнитные свойства анизотропных обменно-связанных ферро-/ферромагнитных и ферро-/антиферромагнитных

наноконпозитов. Синтезировать образцы обменно-связанных конпозитов 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 L1₀.

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

– Впервые экспериментально исследовано влияние текстуры в обменно-связанных наноконпозитах состава Co/Co₃O₄ 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 L1₀ 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 химическим со-осаждением 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 эквиатомному, 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 L1₀ 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 перемагничивания.

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 Magnetics 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.

Основное содержание работы

Во **введении** приведено обоснование актуальности проведения данной работы. Определены цели и задачи диссертационного исследования. Показана научная новизна и практическая значимость работы. Сформулированы положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведено краткое введение в теорию магнетизма, в частности, описаны различные магнитные характеристики, которые будут использоваться в работе. Проведен литературный обзор по проблематике работы, а именно, получению материалов для производства замещающих постоянных магнитов на основе 3d-переходных металлов. Выделены перспективные материалы для получения на их основе постоянных магнитов. Описаны различные подходы, которые позволяют сформировать в них высокоанизотропное состояние и, соответственно, улучшить магнитные свойства таких материалов: получение тетрагональных сплавов, тетрагональное искажение решеток, использование анизотропии формы и обменно-связанных композитов.

Вторая глава посвящена методике проведения эксперимента и методам исследования образцов. Описаны методы стабилизации тетрагональных сплавов: циклирование окислительно-восстановительных реакций и азотирование с последующей топотактической экстракцией. Приведены реакции, по которым идет восстановления FeNi из раствора на поверхность наночастиц CuAu при помощи этиленгликоля и боразана с целью тетрагонализации FeNi путем получения наночастиц со структурой «ядро-оболочка». Описан метод получения обменно-связанных композитов в работе путем электроосаждения в поликарбонатные мембраны.

Магнитные свойства образцов измерялись на вибрационном магнитометре (Vibrating-sample magnetometer или VSM) Lake Shore 7407 и VSM 130. Низкотемпературные измерения проводились на установке Quantum Design PPMS-9.

Морфология и элементный состав образцов исследовались на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN Vega 3 SB с приставкой EDX. Также использовались просвечивающие электронные микроскопы (ПЭМ) JEM 1400 и JEM 2100.

Фазовый и кристаллографический анализ проводился при помощи просвечивающей электронной микроскопии на JEM 1400 и JEM 2100. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Дифрей 401 с излучением Cr. Фазовый анализ полученных дифрактограмм проводился в ПО Match! 3 с использованием баз данных Crystallography Open Database. Для определения параметров кристаллической решетки и проведения количественного фазового анализа использовался метод Ритвельда. Для теоретического описания экспериментальных дифракционных спектров использовалось ПО FullProf. Также

для фазового анализа использовался метод комбинационного рамановского рассеяния на микроскопе Thermo Scientific DXR 3 Raman Microscope.

Для микромагнитного моделирования использовалась среда Mumax3, в которой рассчитывается пространственное изменение намагниченности во времени по уравнению Ландау-Лившица.

Предобработка результатов экспериментов, обработка данных и построение графиков проводилось в ПО Spyder с использованием языка программирования Python.

В **третьей главе** описаны результаты получения фазы FeNi с тетрагональной структурой L1₀ (тетратаенит).

В *первом разделе* показано, что при обработке методом циклирования процессов окисления и восстановления нанопорошков FeNi, полученных методом химического соосаждения, не наблюдается сильного изменения фазового состава после обработки (рисунок 1).

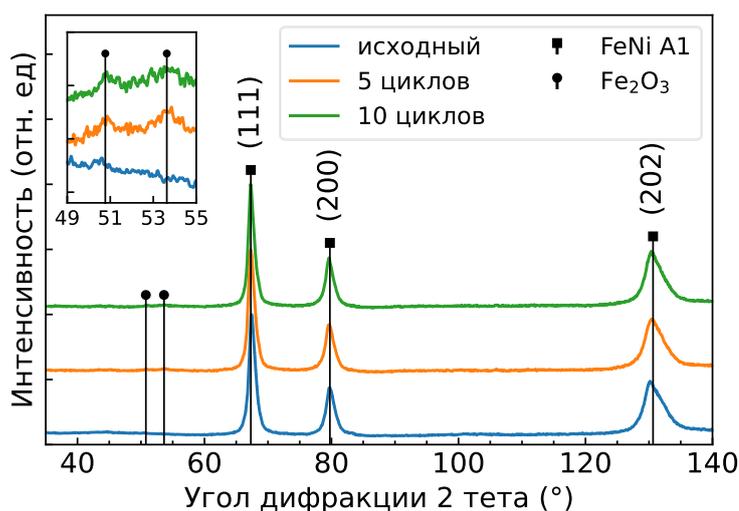


Рисунок 1 – Дифрактограммы образцов до и после обработки циклированием

При этом 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 [6].

Поэтому наличие фазы в образце было подтверждено результатами дифференциальной сканирующей калориметрии (наблюдается пик, соответствующий разупорядочению фазы тетратаенита) и SPD (Singular Point Detection) кривыми (наблюдаются пики, показывающие наличие высокоанизотропной фазы), которые представлены на рисунке 2.

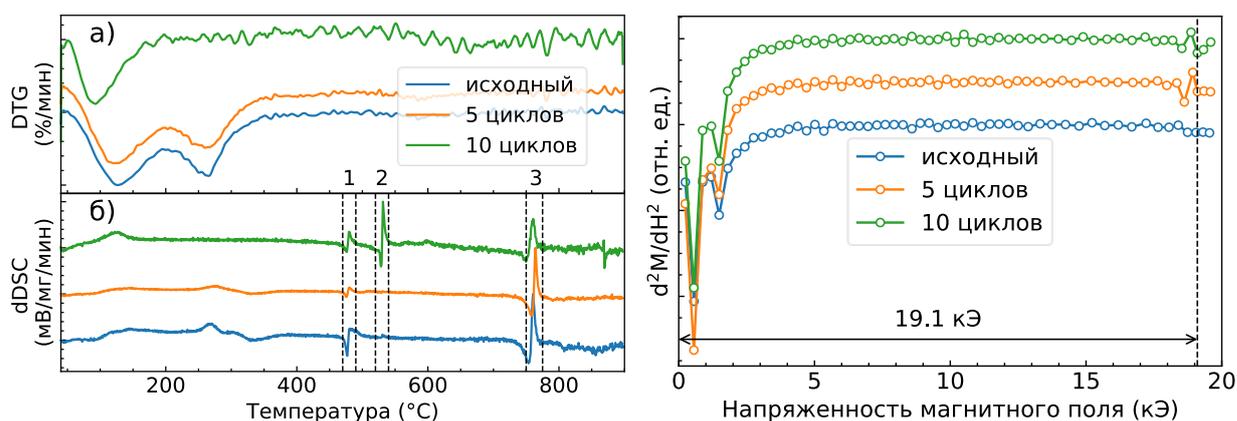


Рисунок 2 – Результаты исследования образцов методом ДСК: а) скорость изменения массы (DTG); б) скорость изменения теплового потока (мВ/мг/мин) образцов до и после обработки циклированием (слева) и SPD кривые образцов до и после обработки (справа)

Также были описаны возможные причины малого содержания необходимой фазы в образце. Проведение рентгенофазового анализа образцов после одного цикла окисления и одного цикла восстановления, и дальнейшего обсчёта полученных дифрактограмм методом Ритвельда показало, что в процессе одного цикла окисления и одного цикла восстановления не весь образец участвует в реакции, а только его треть. Агрегация частиц может приводить к уменьшению общей доли поверхности в образце, что не позволяет получить фазу тетраэнита в образце после обработки в большем количестве, чем 10 вес.%.

Во *втором разделе* главы описано получение монокристаллов тетраэнита методом азотирования и последующей топотактической экстракции монокристаллов FeNi. Исходные монокристаллы были получены традиционным методом флюсов с использованием висмута в качестве растворителя. СЭМ микрофотографии монокристаллов и их дифрактограмма представлены на рисунке 3. Получение нитрида необходимого состава FeNiN при обработке азотированием таких монокристаллов может быть затруднительно из-за линейных размеров образцов.

Для определения критического размера частиц, позволяющего получать фазу нитрида FeNiN, был изготовлен был изготовлен порошковый образец состава Fe₅₀Ni₅₀ путем размолла в вибрационной мельнице SPEX SamplePrep 8000M. Результаты рентгенофазового анализа образцов разных размеров после обработки азотированием показали, что за время обработки полностью были успешно азотированы только образцы размером менее 50 мкм. Для дальнейших экспериментов была отделена наименьшая фракция (менее 20 мкм). СЭМ микрофотографии показали, что после помола в планетарной мельнице образцы представляют собой тонкие пластинки толщиной менее 1 мкм.

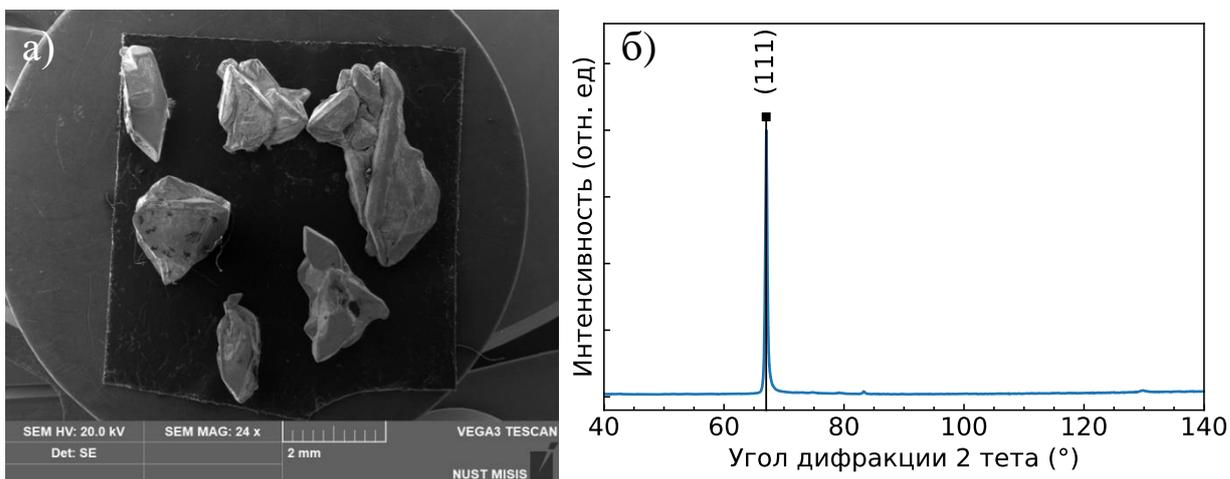


Рисунок 3 – Результаты исследования монокристаллов FeNi, полученных традиционным методом флюсов. а) СЭМ микрофотографии; б) дифрактограмма одного из монокристаллов

Методом Ритвельда были обчислены дифрактограммы образцов после проведения дополнительной обработки азотированием. Это позволило оценить, как меняется фазовый состав образцов при разном времени обработки. Анализ данных показал, что содержание фазы FeNiN растет вплоть до 370 часов обработки росло 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 частицами, которые использовались в литературе [7].

С целью определения причин подобного характера зависимости содержания фазы нитрида от времени обработки было проведено исследование образца методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения, которое показало, 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 работы было именно получение монокристаллов образцов данным методом, и при сильном уменьшении размеров манипуляции с образцами станут более затруднительны.

Однако, так как в образце присутствовало около 80 % искомой фазы нитрида, он был подвергнут процессу деазотирования в атмосфере водорода. Измерение магнитных свойств образца (рисунок 4) после деазотирования показало, что в нем наблюдается увеличение значения коэрцитивности с 126 для исходного образца до 243 Э для образца после

обработки. Однако, в образце не наблюдается значительных изменений магнитных свойств, как сообщалось в литературе [7].

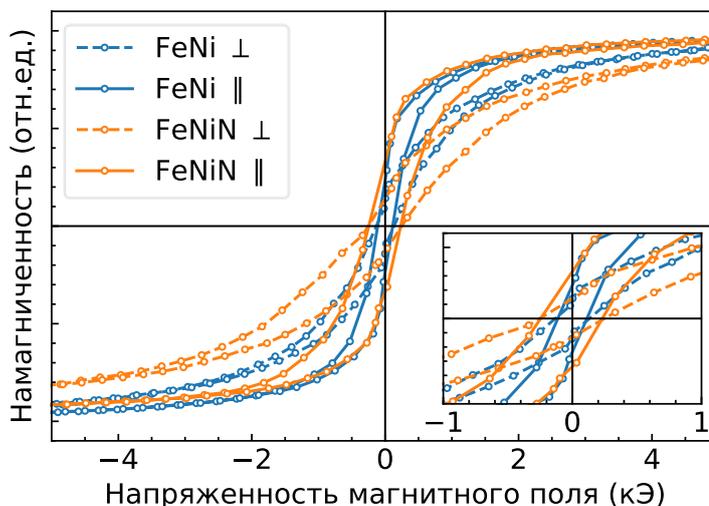


Рисунок 4 – Петли гистерезиса исходных образцов (FeNi) и для образцов после обработки (FeNiN), измеренные вдоль и перпендикулярно оси текстурирования

Это может говорить как о том, что для улучшения свойств необходимо наличие однофазного нитрида FeNiN, так и о невозможности получения тетраэритта этим методом.

В **четвертой главе** описаны результаты экспериментов по тетрагонализации FeNi в наночастицах со структурой ядро-оболочка состава CuAu/FeNi путем их одновременного восстановления из раствора и дальнейшего отжига.

В *первом разделе* описаны результаты экспериментов при использовании этиленгликоля в качестве восстановителя. Методами ДСК и РФА было показано, что при восстановлении солей Fe и Ni не наблюдается большого количества оксидных фаз, а образец в основном состоит из ОЦК фазы на основе Fe и ГЦК на основе FeNi.

При этом результаты исследования образцов, восстановленных в присутствии солей Cu и Au, методом РФА (рисунок 5), показали, что после восстановления солей из раствора с различным соотношением между солями Cu, Au и Fe, Ni, а именно – 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. Количественный фазовый анализ методом Ритвельда показал, что содержание фазы CuAu L1₀ в образцах составляет 3, 5 и 15 вес. %, соответственно.

Результаты магнитных измерений (рисунок 6) показали, что для образцов с увеличенным содержанием CuAu коэрцитивная сила незначительно растет.

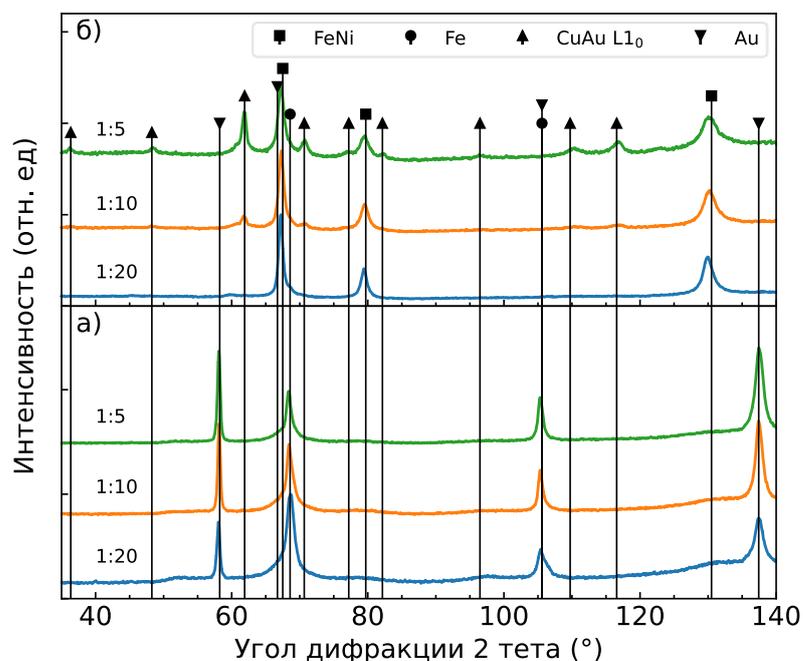


Рисунок 5 – Фазовый анализ нанопорошков FeNi, восстановленных этиленгликолем. а) до отжига; б) после отжига

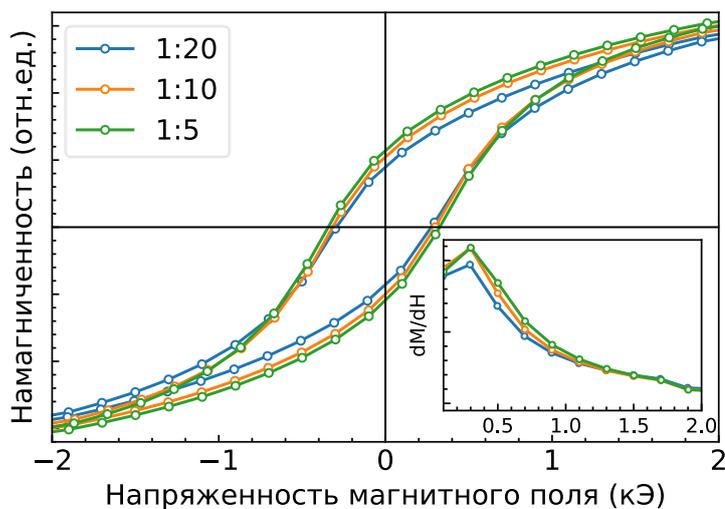


Рисунок 6 – Петли гистерезиса и зависимость dM/dH для образцов после отжига с различным соотношением солей Cu, Au:Fe, Ni

Ожидалось, что 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.

Во *втором разделе* описаны результаты экспериментов при использовании боразана в качестве восстановителя. 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, представленные на рисунке 7, показали, что для данного восстановителя доля наночастиц со структурой «ядро-оболочка» выше, так как в основном на микрофотографиях встречаются частицы с очень темным ядром, которое соответствует золоту, согласно фазовому контрасту на ТЭМ.

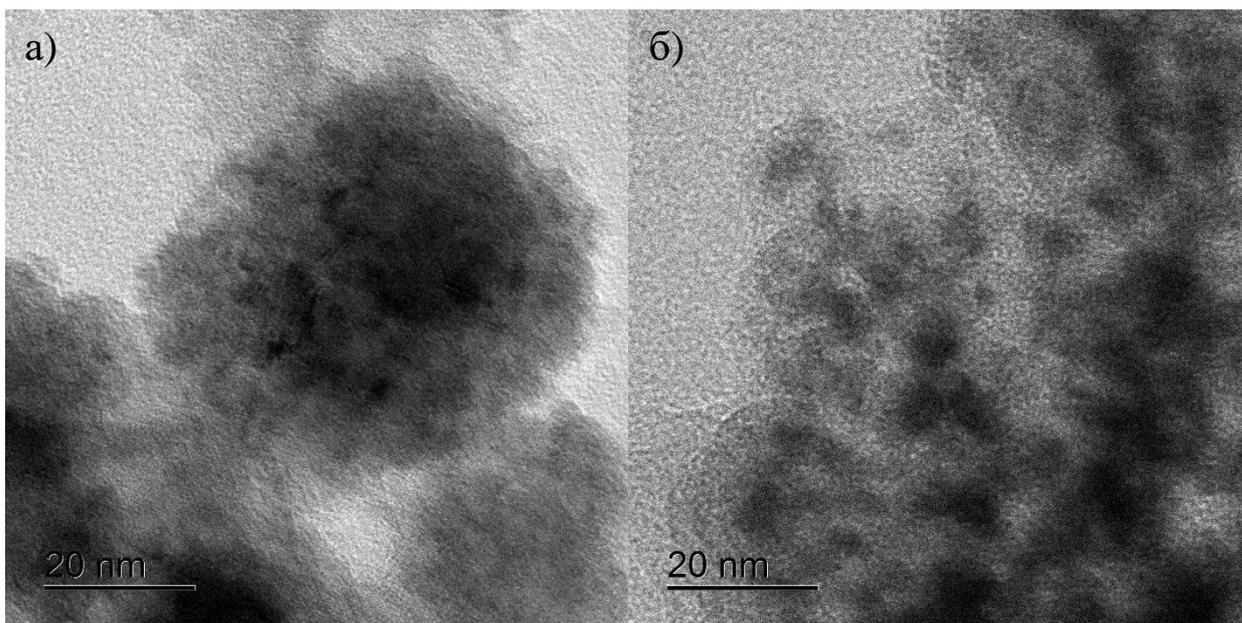


Рисунок 7 – Микрофотографии ТЭМ высокого разрешения образцов CuAu-FeNi при использовании разных восстановителей. а) этиленгликоль; б) боразан

В литературе было показано, что в данном случае восстановление солей идет в соответствии с их восстановительными потенциалами, и происходит в следующей последовательности: $Au \rightarrow Cu \rightarrow FeNi$ [8]. То есть, на поверхности золота должна была восстановиться медь, на которую уже должен был восстановиться FeNi.

Фазовый анализ образцов до и после отжига (рисунок 8) показал, что в отличие от порошков, восстановленных полиольным методом, доля фазы CuAu L1₀ в образцах выше. После отжига образцов при том же режиме обработки, как и в случае с этиленгликолем, образцы содержат 5, 17 и 38 вес. % CuAu L1₀, соответственно. Также видно, что образцы до отжига обладают меньшей кристалличностью.

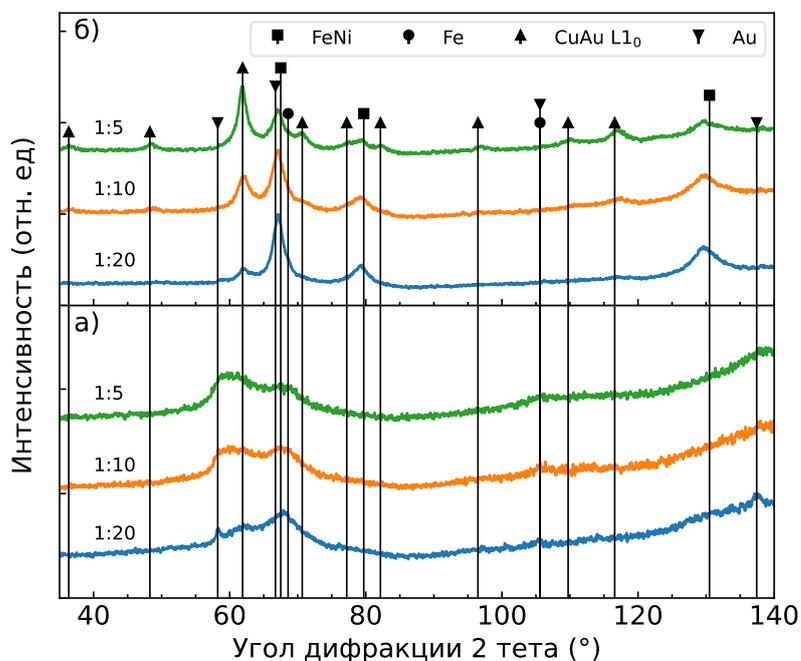


Рисунок 8 – Фазовый анализ нанопорошков FeNi, восстановленных этиленгликолем. а) до отжига; б) после отжига

Магнитные измерения (рисунок 9) показали, что 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 [9].

Полученные результаты показывают, что ни для какого восстановителя не удалось получить значительного увеличения анизотропии и коэрцитивности, как было показано в литературе [9]. 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.

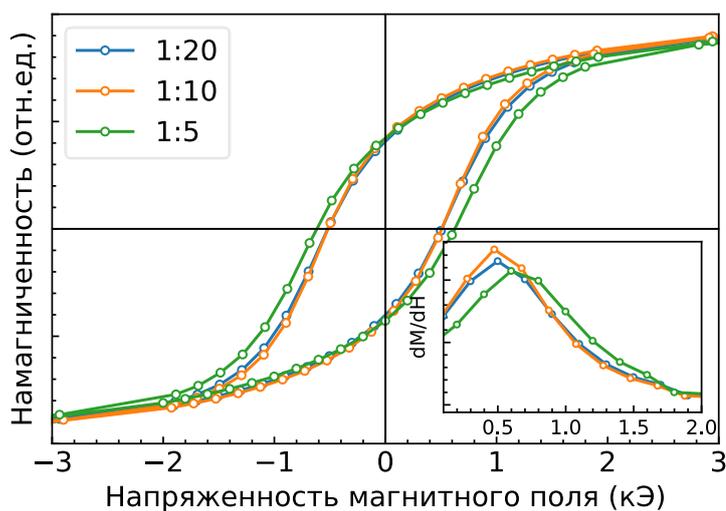


Рисунок 9 – Петли гистерезиса и зависимость dM/dH для образцов после отжига с различным соотношением CuAu:FeNi

С другой стороны, в литературе было описано [10], что для тонких пленок механизмом тетрагонализации является уменьшение параметра решетки оболочки до параметра решетки ядра, что приводит к «растягиванию» решетки оболочки в перпендикулярном направлении. То есть, ядро должно быть текстурировано вдоль определенного направления. Для нанопорошков не наблюдается текстурирования ядра, то есть оно – поликристаллично. Тогда «растягивание» решеток на поверхности поликристаллического сферического ядра будет случайно, и не будет наблюдаться никакого выделенного направления анизотропии, а только увеличение коэрцитивности, что и наблюдалось для образцов в данной работе. То есть, для увеличения эффекта от тетрагонализации можно использовать текстурированные подложки или «ядра». Но как было описано выше, если механизм тетрагонализации – не эпитаксиальный рост, а увеличение периода решетки в одном из направлений, тогда нет необходимости в использовании именно CuAu для тетрагонализации FeNi. Возможно использование любого другого материала с меньшим параметром решетки в качестве ядра.

В **пятой главе** описаны результаты теоретического и экспериментального исследования обменно-связанных композитов.

На *первом разделе* главы приведены результаты моделирования наностержней в среде Mux3. Моделируемые наностержни представляли собой полу-магнитотвердую фазу диаметром 40 нм (который был определен как оптимальный с точки зрения значений коэрцитивности и остаточной намагниченности) со свойствами, соответствующими FeNi L1₀, покрытую магнитотвердой фазой толщиной 4 нм, соответствующей по свойствам SmCo₅. Длина стержня составляла 1 мкм. Моделирование массива 120x120 наностержней

(с использованием периодических граничных условий) показало (рисунок 10 и 11), 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.

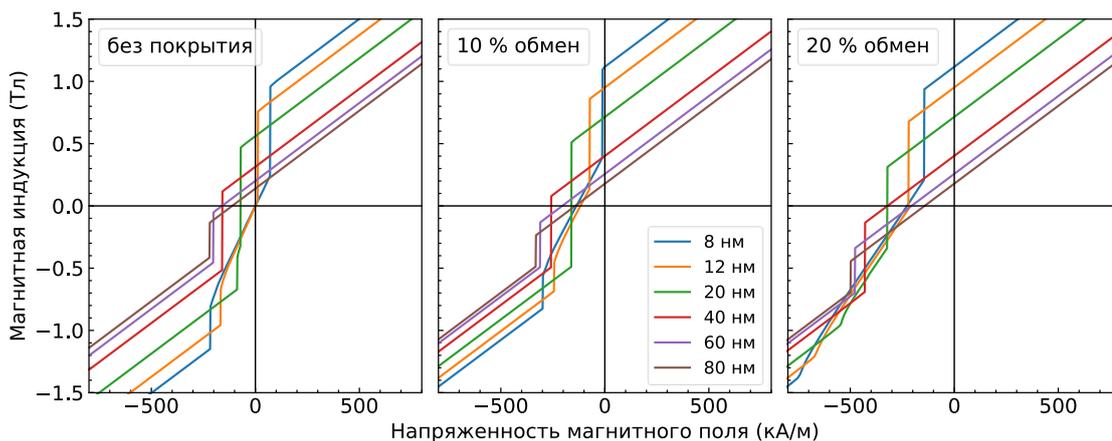


Рисунок 10 – Петли гистерезиса для массивов наностержней с различным расстоянием между ними

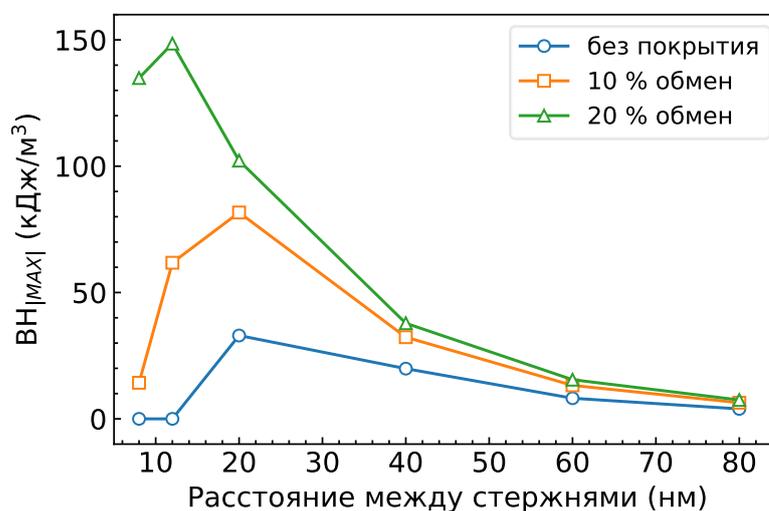


Рисунок 11 – График зависимости энергетического произведения от расстояния между стержнями

Во *втором разделе* были описаны эксперименты по получению наностержней кобальта методом электроосаждения в поликарбонатные мембраны с порами диаметром 100 нм. Путем изменения плотности тока при электроосаждении возможно получение наностержней с разной текстурой. Методом РФА было показано (рисунок 12а), что при

осаждении с плотностью тока 2 mA/cm^2 наностержни состоят из фазы ГПУ Co с предпочтительной текстурой по направлению (002), а при использовании плотности тока 4 mA/cm^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 12б 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.

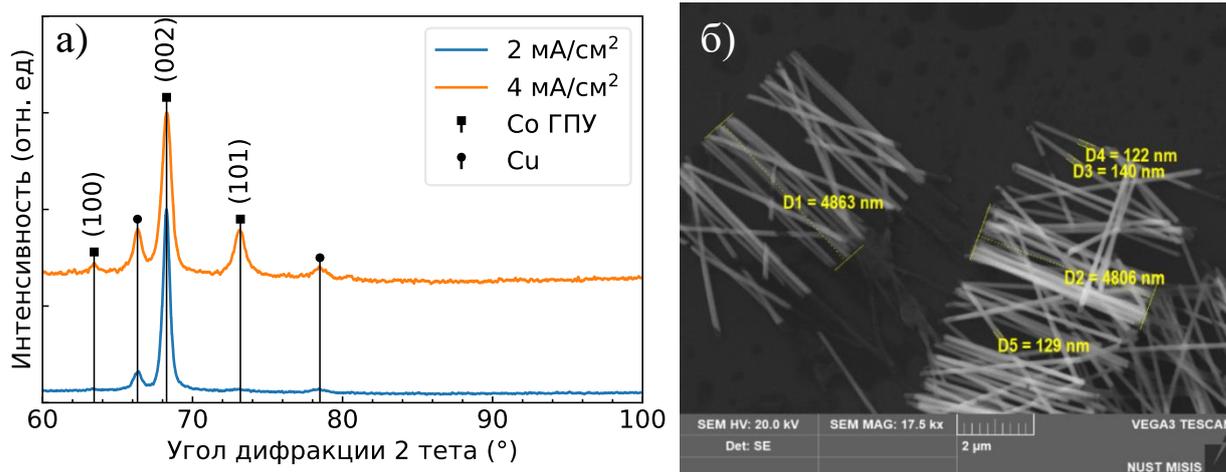


Рисунок 12 – а) Дифрактограммы наностержней, полученных при разных плотностях тока; б) СЭМ микрофотографии полученных наностержней

На рисунке 13 представлены петли гистерезиса для образцов, полученных при разных плотностях тока, то есть с разной текстурой 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.

На полученных кривых видно, что петля, 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 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 mA/cm^2 , соответственно). Также наблюдается увеличение анизотропии при текстурировании.

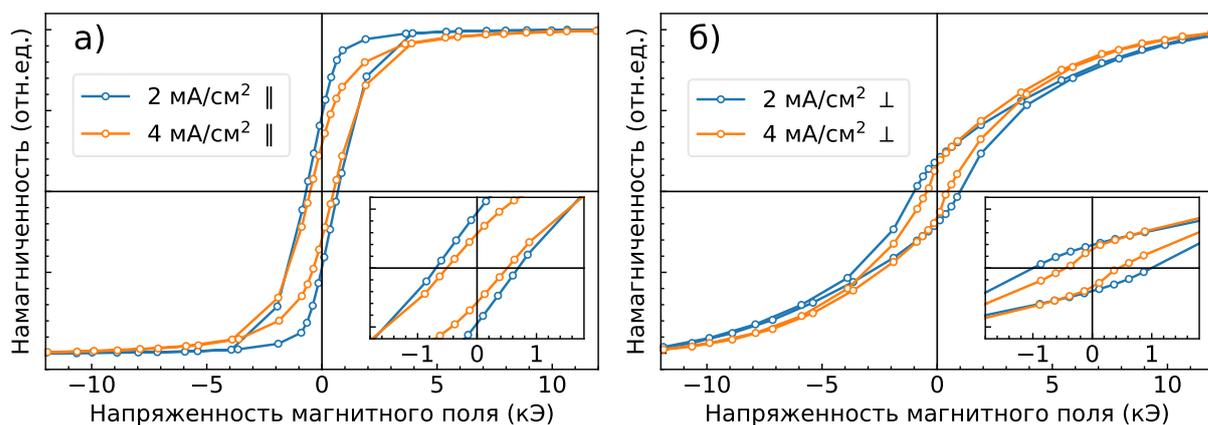


Рисунок 13 – Результаты магнитных измерений наностержней. а) вдоль оси наностержней; б) перпендикулярно оси наностержней

Анализ кривых Хенкеля (рисунок 14а) и результатов измерения методом FORC (First Order Reversal Curves) (рисунок 14б) показал, 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 13).

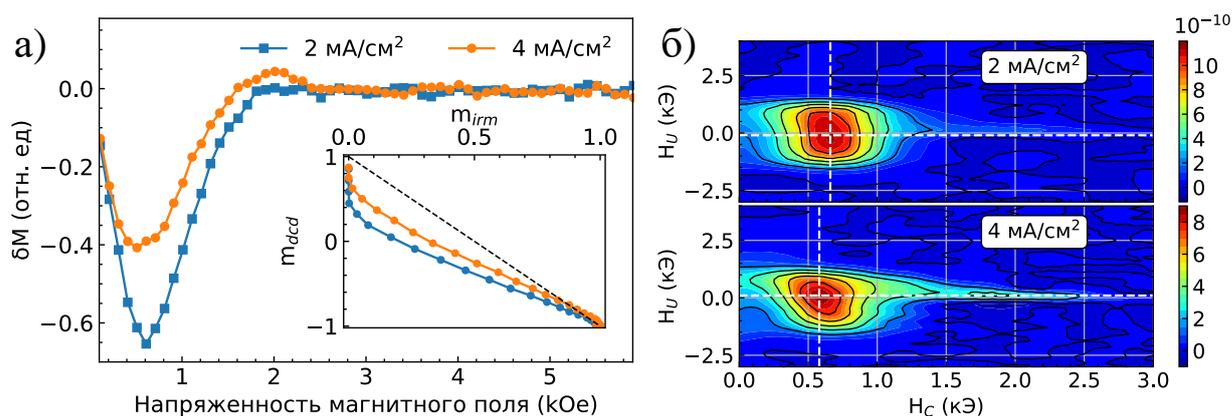


Рисунок 14 – а) Зависимость $\delta m(H)$ для образцов; б) FORC кривая для образцов

Результаты магнитных измерений наностержней после окисления при температуре 140 °С в течение 12 ч в атмосфере воздуха представлены на рисунке 15. Видно, что в текстурированном образце наблюдается сдвиг петли от 1,57 до 1,75 кЭ, что можно связать

с эффектом обменной связи между фазами в образце. Для нетекстурированного образца этот сдвиг также наблюдается, но менее выражен по сравнению с увеличением значения коэрцитивной силы.

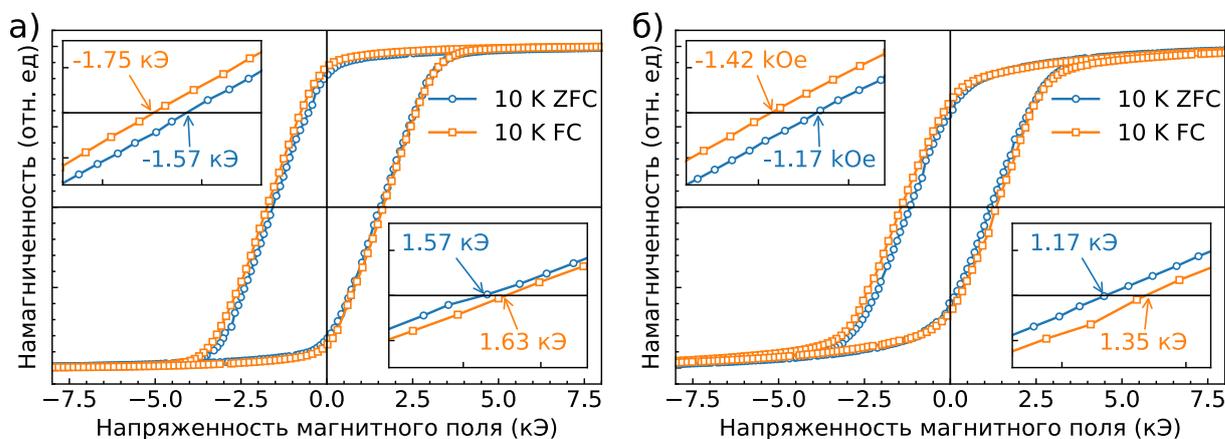


Рисунок 15 – Низкотемпературные петли гистерезиса образцов после окисления, снятые по протоколам ZFC и FC. а) текстурированный образец (плотность тока 2 мА/см²); б) нетекстурированный образец (плотность тока 4 мА/см²)

Соответствующее значения поля обменного смещения H_{EB} можно рассчитать с помощью уравнения:

$$H_{EB} = \frac{(H_{C1} + H_{C2})}{2} \quad (1)$$

где H_{C1} – коэрцитивная сила при намагничивании;

H_{C2} – коэрцитивная сила при размагничивании.

Соответствующие значения обменного поля H_{EB} для текстурированных и нетекстурированных образцов составляет -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 [11].

Поскольку экспериментально полученные результаты показали, что влияние кристаллографической текстуры на обменно-смещенные свойства несущественно, было проведено микромагнитное моделирование в среде Muph3 для дополнительного исследования эффекта от обменной связи. На рисунке 16 представлены полученные петли гистерезиса, из которых были рассчитаны значения H_{C1} , H_{C2} и H_{EB} .

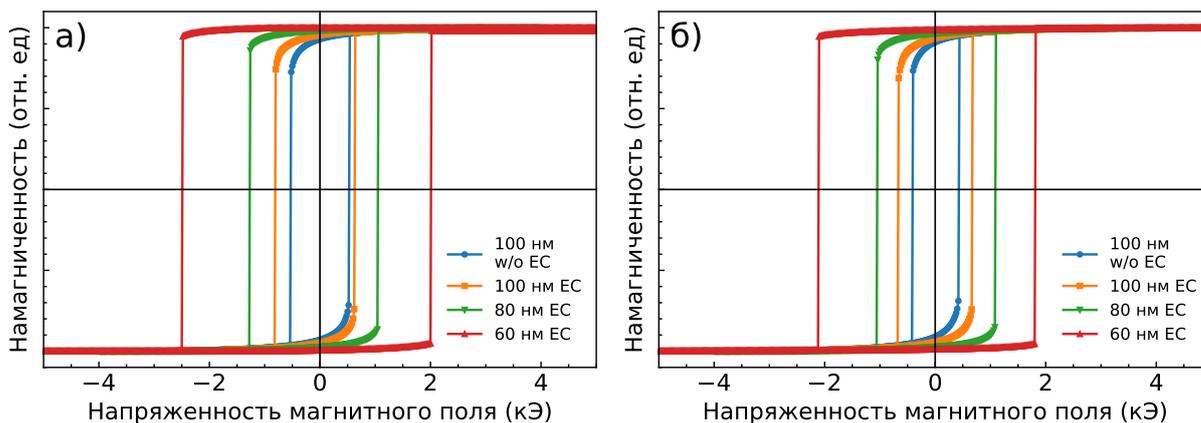


Рисунок 16 – Рассчитанные петли гистерезиса образцов. а) 2 мА/см²; б) 4 мА/см²

На рисунке 17а представлены зависимости коэрцитивной силы при намагничивании H_{C1} и размагничивании H_{C2} для обменно-несвязанных наностержней диаметром 100 нм, а также для обменно-связанных наностержней меньшего диаметра. На рисунке 17б показаны значения поля обменного смещения H_{EB} .

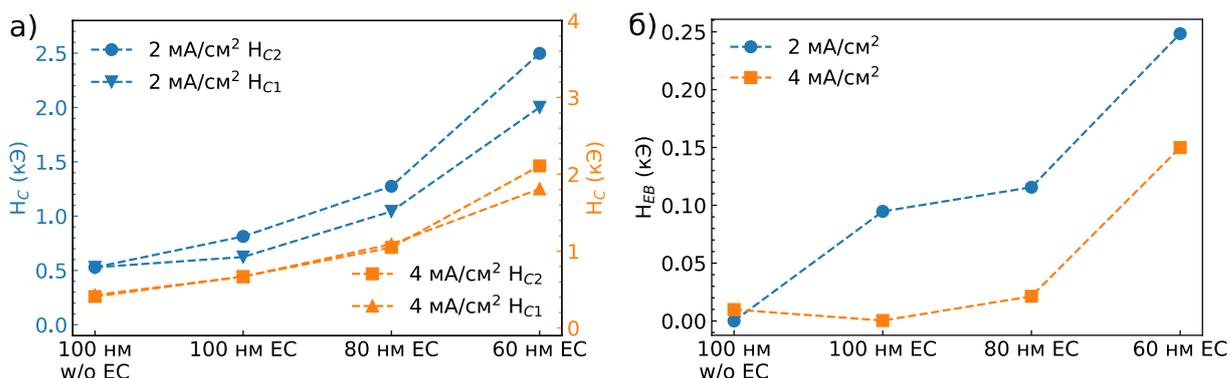


Рисунок 17 – Значения H_{C1} , H_{C2} и H_{EB} , рассчитанные из петель гистерезиса, представленных на рисунке 16. а) H_{C1} и H_{C2} ; б) H_{EB}

На рисунке 17а 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 [11]. При этом рассчитанные значения H_{EB} (рисунок 17б) показывают, что для образца, в котором отсутствует обменная связь между фазами, H_{EB} равен нулю. В свою очередь, для текстурированного образца толщиной 100 нм, в котором присутствует обменная связь между фазами, значение H_{EB} увеличивается по

сравнению со значением для нетекстурированного образца. Оба расчета согласуются с экспериментальными результатами, представленными на рисунке 15. Кроме того, видно, что при уменьшении диаметра ферромагнитного ядра значение $H_{ЕВ}$ увеличивается для обоих образцов, но выше для текстурированных наностержней. Это можно объяснить тем, что эффект обменного смещения в композите на основе ферромагнитной/антиферромагнитной фаз обратно зависит от толщины ферромагнитной фазы [12].

Основные результаты и выводы

1. Методом циклирования окислительно-восстановительной реакции были получены наночастицы FeNi, содержащие фазу тетрагнитита 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 тетрагнитита, путем отжига в атмосфере газообразного аммиака необходимо обеспечить следующие условия: i) элементный состав монокристаллов должен быть близок к эквиатому; 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 перемагничивания, что также было подтверждено по результатам микромагнитного моделирования в среде Mumax3.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Kurichenko, V., Karpenkov, D., & Gostischev, P. (2020). Micromagnetic modelling of nanorods array-based L10-FeNi/SmCo5 exchange-coupled composites. *Journal of Physics: Condensed Matter*.
2. Kurichenko, V. L., Karpenkov, D. Y., Karpenkov, A. Y., Lyakhova, M. B., & Khovaylo, V. V. (2019). Synthesis of FeNi tetrataenite phase by means of chemical precipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 470, 33-37.
3. Патент: Способ комбинаторного получения новых композиций материалов в многокомпонентной системе: пат. 2745223 Рос. Федерация: C22C 1/00 (2020.08); G01N 25/02 (2020.08); C22C 1/005 (2020.08); G01N 33/20 (2020.08); G01N 2033/0003 (2020.08); B01J 19/00 (2020.08) / Карпенков Д.Ю., Бочканов Ф.Ю., Куриченко В.Л., Карпенков А.Ю., Скоков К.П.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС – № 2020120055; заявл. 17.06.2020; опублик. 22.03.2021, Бюл. № 9. – 10 с. (ВАК).
4. V. Kurichenko, D. Karpenkov, A. Degtyarenko. “Nanorods array-based $\text{Co}/\text{Co}_3\text{O}_4$ exchange-bias composites” *Book of Abstracts of The IEEE 2022 Around-the-Clock Around-the-Globe Magnetism Conference (AtC-AtG) (31 August, 2022)*, p. 128.

5. V. Kurichenko, D. Karpenkov, "Production of tetrataenite nanorods via nitriding technique" Book of Abstracts of International Baltic Conference on Magnetism (IBCM-2019) (18 – 22 August, 2019, Svetlogorsk, Russia), p. 53.

6. Куриченко В.Л., «Синтез наностержней Fe-Ni со структурой L10 методом топотактических реакций». XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов–2019». Секция «Физика». Сборник тезисов. – М. Физический факультет МГУ (2019);

7. Куриченко В.Л., «Исследование магнитных свойств анизотропных наноструктурированных материалов на основе Fe-Ni». XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов–2018». Секция «Физика». Сборник тезисов. – М. Физический факультет МГУ (2018).

8. V. Kurichenko, D. Karpenkov, and V. Khovaylo, "Production of Iron-Nickel nanorods and their magnetic properties" Book of Abstracts of International Baltic Conference on Magnetism (IBCM-2017) (20 – 24 August, 2017, Svetlogorsk, Russia), p. 59.

9. Куриченко В.Л., «Исследование влияния термических обработок на процесс формирования фазы FeNi со структурой L10». XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов–2017». Секция «Физика». Сборник тезисов. – М. Физический факультет МГУ (2017).

10. V.L. Kurichenko, D.Yu. Karpenkov, and V.V. Khovaylo, "Synthesis of FeNi tetrataenite phase by means of chemical precipitation" Book of Abstracts of Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2017) (1 – 5 July, 2017, Moscow, Russia), p. 792.

11. Куриченко В.Л., Карпенков Д.Ю., Карпенков А.Ю., Ховайло В.В. Получение фазы Fe-Ni со структурой L10 методом химического осаждения. // «Физика и технология наноматериалов и структур» – Сборник научных статей 3-й международной научно-практической конференции. В 2-х томах. Издательство: Закрытое акционерное общество "Университетская книга" (Курск) (2017).

Список использованных источников

1. Cui J. et al. Current progress and future challenges in rare-earth-free permanent magnets // Acta Mater. 2018. Vol. 158. P. 118–137.

2. 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.

3. Mohapatra J. et al. Hard and semi-hard magnetic materials based on cobalt and cobalt alloys // *J Alloys Compd.* 2020. Vol. 824. P. 153874.
4. Skomski R., Coey J.M.D. Giant energy product in nanostructured two-phase magnets // *Phys Rev B.* 1993. Vol. 48, № 21. P. 15812–15816.
5. Liu F., Hou Y., Gao S. Exchange-coupled nanocomposites: chemical synthesis, characterization and applications // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43, № 23. P. 8098–8113.
6. Lewis L.H. et al. Inspired by nature: Investigating tetrataenite for permanent magnet applications // *Journal of Physics Condensed Matter.* 2014. Vol. 26, № 6.
7. 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.
8. 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.
9. Gong M., Ren S. Phase Transformation-Driven Surface Reconstruction of FeNi Nanostructures // *Chemistry of Materials.* 2015. Vol. 27, № 22. P. 7795–7800.
10. Hasegawa T. Challenges toward development of rear-earth free fcco based permanent magnet // *IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials.* 2021. Vol. 141, № 2.
11. Patsopoulos A., Kechrakos D., Moutis N. Magnetic properties of nanowires with ferromagnetic core and antiferromagnetic shell // *J Magn Magn Mater.* 2019. Vol. 475.
12. Nogués J. et al. Exchange bias in nanostructures // *Physics Reports.* 2005. Vol. 422, № 3.