

УДК 548:537.611.44

УПОРЯДОЧЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ CoPt

© 2017 г. С. В. Комогорцев¹*, Р. С. Исхаков¹, А. А. Зимин², Е. Ю. Филатов³, С. В. Корнев³,
Ю. В. Шубин³, Е. В. Еремин¹, Г. Ю. Юркин¹

¹Институт физики имени Л.В. Киренского, Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр
Сибирского отделения Российской академии наук”, Красноярск

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
Сибирский федеральный университет, Красноярск

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии
имени А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск

*E-mail: komogor@iph.krasn.ru

Исследована кинетика упорядочения в наноструктурированных частицах CoPt. Низкая энергия активации процесса упорядочения (58 ± 2 кДж/моль) указывает на то, что кинетика процесса упорядочения не лимитируется объемной диффузией. Коэрцитивная сила растет с ростом степени упорядочения, достигая максимальной величины 14.2 кЭ при полном упорядочении сплава CoPt и размере кристаллита, не превышающем размер однодоменности.

DOI: 10.7868/S0367676517030188

ВВЕДЕНИЕ

Высокая магнитная жесткость сплавов CoPt связана с установлением в них особенного дальнего атомного порядка: фазой, представляющей собой упорядоченный твердый раствор (тип $L1_0$). Константа кристаллографической магнитной анизотропии этой фазы огромна $K(L1_0) = 4.7 \cdot 10^7$ Эрг \cdot см⁻³, что обуславливает приложения CoPt как материала для постоянных магнитов и магнитной записи. Константа магнитной анизотропии CoPt зависит от степени упорядочения твердого раствора. Эту зависимость экспериментально изучали для монокристаллов CoPt [1, 2]. Для наноструктурированных частиц CoPt, нами было показано, что константы анизотропии принимают промежуточные значения между экстремальными случаями $K = K(L1_0)S$ и $K(L1_0)S/3$ в зависимости от количества доменов упорядочения в пределах одного кристаллита [3]. В данной работе сообщаются результаты исследований кинетики упорядочения и магнитных свойств наноструктурированных частиц CoPt, а также обсуждается влияние упорядочения на коэрцитивную силу.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Наночастицы CoPt получены методом термического разложения комплексных соединений-предшественников $[Pt(NH_3)_4][Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ и далее подвержены отжигу в атмосфере гелия

при температурах 400, 500 и 600°C в течении 2, 4, 8 и 16 ч [4]. Исследования спектров рентгеновской дифракции проводилось в диапазоне углов 2θ от 5° до 120° на установке DRON RM4 на линии CuK_α ($\lambda = 1.5418$ Å) с использованием графитового монохроматора. В качестве стандарта профиля линии использовали спектр крупнозернистого порошка кремния. Вклад в инструментальное уширение линии учитывали с помощью псевдофункций Фойгта [5]. Оцененные, таким образом параметры использовали для полнопрофильного моделирования порошковой дифрактограммы (*Whole Powder Pattern Modeling (WPPM)*) с использованием пакета RM2K [6].

Измерения кривых намагничивания осуществляли с помощью установок MPMS и PPMS в полях до 90 кЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным просвечивающей электронной микроскопии, свежеприготовленные порошки состоят из конгломератов частиц с размерами 3–5 нм. Отжиг приводит к спеканию и укрупнению гранул порошка [3, 7, 8]. Согласно микроскопическим данным, размеры нанокристаллов в конгломерате порядка нескольких нанометров, в то время как размер самого конгломерата может достигать 500 нм. Из картин рентгеновской дифракции (рис. 1) видно, что свежеприготовленные частицы характеризуются ГЦК-структурой,

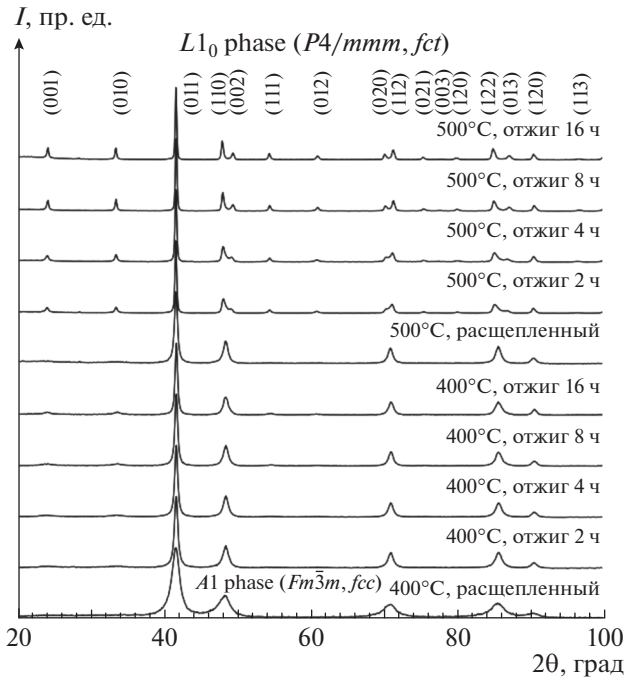


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции для свежеприготовленных и отожженных порошков наночастиц CoPt.

характерной для неупорядоченного твердого раствора CoPt. В ходе отжига частиц на спектрах рентгеновской дифракции появляются сверхструктурные рефлексы, интенсивность которых растет с ростом времени и температуры тепловой обработки. Ширина линий рентгеновской дифракции уменьшается, указывая на укрупнение кристаллитов. Количественную оценку параметра порядка S проводили из отношения интенсивности рефлекса от сверхструктуры к интенсивности основного рефлекса (001) к (002):

$$S = \left(\frac{I_{(001)}}{I_{(002)}} \left(\frac{f_{\text{Co}}(s_{002}) + f_{\text{Pt}}(s_{002})}{f_{\text{Co}}(s_{001}) - f_{\text{Pt}}(s_{001})} \right)^2 \right)^{0.5}, \quad (1)$$

где $s_{hkl} = (\sin \theta_{hkl})/\lambda$, $f(s) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp(-b_i s^2) + c$ – атомные факторы рассеяния [3]. Определенная из отношения интенсивностей сверхструктурного и структурного отражений по уравнению (1) степень упорядочения приведена на рис. 2. Оценка степени упорядочения по величине отношения c/a для структуры $L1_0$ показала, что для всех рассмотренных образцов отличие от идеального отношения не превышает 1–3%. Это означает, что упорядочение в сплаве протекает посредством образования зародышей фазы $L1_0$ в разупорядоченной матрице. Это подтверждается также данными электронной микроскопии высокого разрешения и наличием ненулевого ушире-

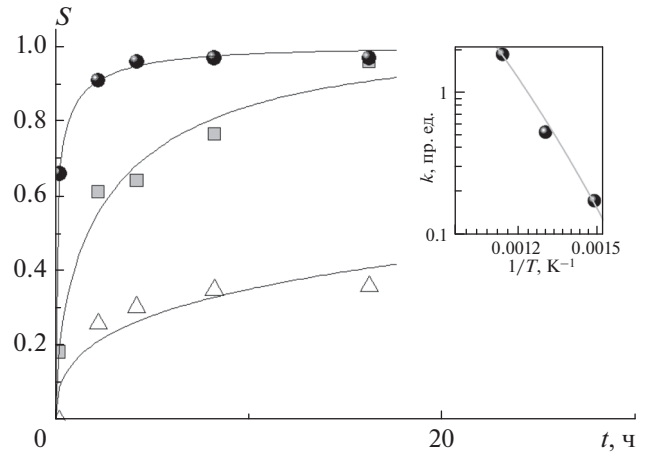


Рис. 2. Зависимость степени упорядочения в частицах CoPt от времени и температуры отжига. Кружки – отжиг при 600°C, квадраты – 500°C, треугольники – 400°C. Сплошные линии – описание данных уравнением (2). На вставке – зависимость константы скорости упорядочения от обратной температуры.

ния дифракционных линий, вносимого антифазными границами. Таким образом, можно заключить, что фазовый переход беспорядок–порядок протекает в данном случае как фазовый переход первого рода. Рост параметра порядка на рис. 2, определяемого по формуле (1), вызван ростом объемной доли упорядоченных областей.

Для описания временных зависимостей степени упорядочения мы воспользовались кинетическим уравнением Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова (сплошные линии на рис. 2):

$$S = 1 - \exp(-kt^n). \quad (2)$$

Из температурной зависимости констант скорости, определенных по методу наименьших квадратов, была оценена энергия активации процесса упорядочения. Полученные данные по k в координатах $(\ln(k), 1/T)$ хорошо укладываются на прямую линию (см. вставку на рис. 2), по наклону которой определена энергия активации процесса ($E_a = 58 \pm 2$ кДж/моль). Сопоставив ее с энергией активации взаимной диффузии в объеме CoPt, равной 274 кДж/моль, можно сделать вывод о том, что кинетика процесса упорядочения не лимитируется объемной диффузией.

Форма петли гистерезиса частиц изменяется в процессе отжига; в частности, происходит рост коэрцитивной силы H_c и приведенной величины остаточной намагниченности (или коэффициента прямоугловности петли гистерезиса) M_r/M_s [3, 7, 8]. Величины коэрцитивной силы и остаточной намагниченности возрастают при отжиге, что связано с формированием и последующим ростом упорядоченной фазы со структурой $L1_0$. Данные

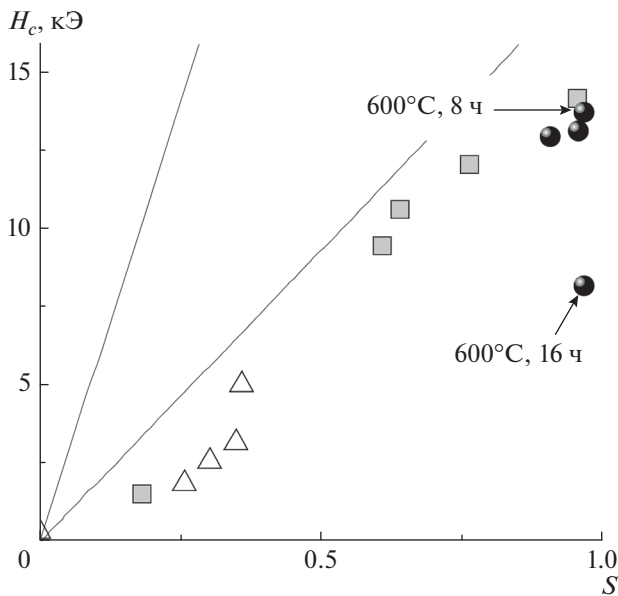


Рис. 3. Коэрцитивная сила в частицах CoPt с различной степенью упорядочения. Кружки – отжиг при 600°C, квадраты – 500°C, треугольники – 400°C. Линия с большим тангенсом наклона $H_c = 2 \times 0.48K(L_{10})S/M_s$, линия с меньшим наклоном $H_c = 2 \times 0.48K(L_{10})S/(3M_s)$.

рис. 3 демонстрируют корреляцию H_c с параметром порядка. Линия с большим тангенсом наклона на рис. 3 соответствует ожидаемому поведению коэрцитивной силы полностью изолированных моновариантных (содержащих единственный домен упорядоченной фазы) наночастиц в рамках модели Стонера–Вольфарта $H_c = 2 \cdot 0.48K(L_{10})S/M_s$. Для частиц, содержащих большое количество доменов фазы L_{10} , предсказание модели выражается линией с меньшим наклоном [3]: $H_c = 2 \times 0.48K(L_{10})S/(3M_s)$. Расположение экспериментальных точек на рис. 3 ниже этой прямой связано с тем, что величина коэрцитивной силы определяется как константой магнитной анизотропии, так и взаимодействиями между частицами [9]. В част-

ности, уменьшение H_c до 8.2 кЭ в ходе 16-часового отжига при 600°C от 13.7 кЭ (для отжига в течение 8 ч) можно связать с тем, что размер кристаллита превысил критический размер однодоменности. Максимальное значение $H_c = 14.2$ кЭ было достигнуто для 16-часового отжига при 500°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В наноструктурированных частицах CoPt энергия активации процесса упорядочения (58 ± 2 кДж/моль) значительно ниже энергии активации объемной диффузии. Коэрцитивная сила растет с ростом степени упорядочения, достигая максимальной величины 14.2 кЭ при полном упорядочении сплава CoPt и размере кристаллита не превышающем размер однодоменности.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ, проекты № 16-03-00256, 16-03-00969, 15-08-06673, РФФИ – ККФН р-сибирь-а проект № 15-42-04171.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майков В.В., Ермаков А.Е., Иванова Г.В. и др. // ФММ. 1989. Т. 67. № 1. Р. 79.
2. Andrezza P., Pierron-Bohnes V., Tournus F. et al. // Surf. Sci. Rep. 2015. V. 70. № 2. P. 188.
3. Komogortsev S.V., Iskhakov R.S., Zimin A.A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. № 15. P. 152404.
4. Zadesenets A., Filatov E., Plyusnin P. et al. // Polyhedron. 2011. V. 30. P. 1305.
5. Scardi P., Leoni M. // Acta Crystall. Sect. A Found. Crystallogr. 2002. V. 58. № 2. P. 190.
6. Leoni M., Confente T., Scardi P. // Zeitschrift fur Kristallographie, Supplement. 2006. V. 1. № 23. P. 249.
7. Komogortsev S.V., Iskhakov R.S., Zimin A.A. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2016. V. 401. P. 236.
8. Komogortsev S.V., Chizhik N.A., Filatov E.Y. et al. // Solid State Phenom. 2012. V. 190. P. 159.
9. Iskhakov R.S., Komogortsev S.V. // Phys. Met. Metallogr. 2011. V. 112. № 7. P. 666.