



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

МАГНИТОМЯГКИЕ ПЛЕНКИ FeCo-C НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ: СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Чеканова Л.А., Денисова Е.А., Комогорцев С.В.,
Исхаков Р.С., Немцев И.В., Волочаев М. ,
Кузовникова Л.А., Шепета Н.А.



Институт физики им. Л.В. Киренского Со РАН ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск
Сибирский федеральный университет, Красноярск
Федеральный исследовательский центр КНЦ СО РАН, Красноярск

Сплавы FeCo

В работе представлены результаты исследования микроструктуры и магнитных свойств пленок сплавов FeCo-C, синтезированных методом химического осаждения с использованием в качестве восстановителей различных полисахаридов. Морфология поверхности пленок и коэрцитивная сила (H_c) определяются содержанием Fe в пленке и типом восстановителя. В зависимости от условий осаждения величина H_c лежит в пределах 12-40Э, намагниченность насыщения изменяется от 160 до 240Э.

В настоящее время большое внимание уделяется разработке и исследованию магнитно-мягких материалов с высокой индукцией насыщения для создания сверхчувствительных магнитных датчиков, записывающих головок быстродействующей магнитной записи, в устройствах микроэлектроники, системах защиты от излучения и других [1-3]. Сплавы FeCo обладают наибольшим значением намагниченности насыщения и высокой температурой Кюри, низкой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью. Наноструктурированные сплавы FeCo могут быть получены различными методами, среди них молекулярно-лучевая эпитаксия, механическое сплавление, магнетронное распыление, электролитическое осаждение и пр [4-6]. Наиболее перспективным является метод химического осаждения, как эффективный, не имеющий ограничений по размеру и форме поверхности, не требующий создания электролитической ячейки. В условиях перехода современного мира к устойчивому развитию одним из основных требований к технологическим процессам становится исключение токсичных реагентов. В нашей работе используется подход замены традиционных восстановителей (боргидрид, гипофосфит Na) углеводами, являющимися нетоксичными и возобновляемыми.

Цель работы – синтез пленок FeCo с высокой индукцией насыщения; исследование зависимости магнитных характеристик от условий осаждения

Синтез пленок FeCo-C

Методом химического осаждения получены три серии наноструктурированных пленок $Fe_XCo_{100-X}-C$ ($0 < X < 100$)

Состав раствора:

Соли металлов: соль Мора ($FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$);
сульфат кобальта ($CoSO_4$)

Комплексообразователи и стабилизаторы:
цитрат натрия ($Na_3C_6H_5O_7$);
трилон Б ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$);

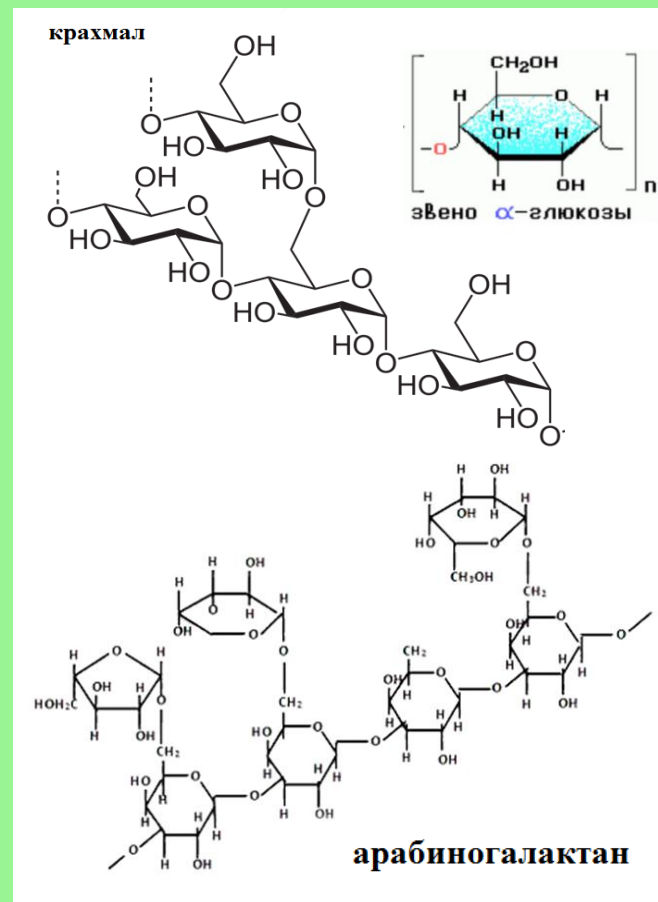
Восстановители:

арабиногалактан (природный полисахарид, получаемый из древесины лиственницы) $[(C_5H_8O_4)(C_6H_{10}O_5)]_n$ -серия А;
кукурузный крахмал $(C_6H_{10}O_5)_n$ -серия Б;
сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ -серия В.

Уровень pH поддерживался раствором NH_4OH ;

Температура осаждения пленок $80^\circ C$

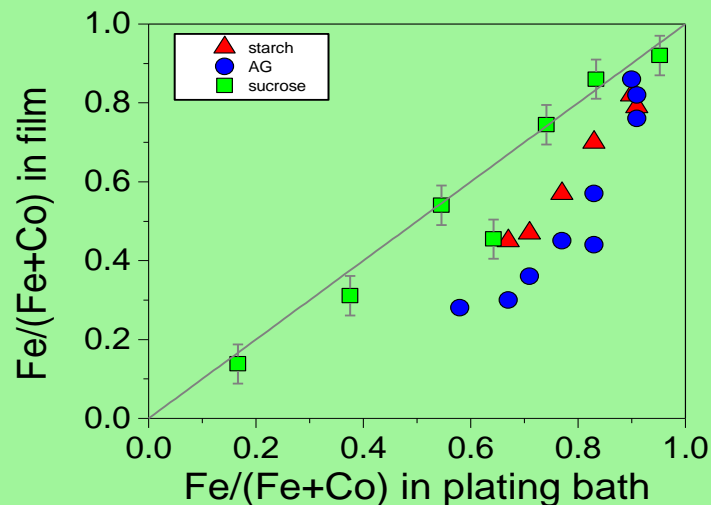
Были изготовлены пленки с толщиной от 0,6 до 2 мкм



Метод химического осаждения основан на восстановлении катионов солей металлов Me^{n+} из водных растворов до нейтральных атомов Me^0 : с последующим их объединением в сложные наноразмерные образования и одновременно окислении биовосстановителей.

Особенность метода химического осаждения –одновременно с восстановлением катионов металла происходит восстановление гипофосфита до элементарного фосфора (традиционный восстановитель –гипофосфит натрия) или углеводов до углерода. Т.е. в пленках металла, полученных этим методом, всегда содержится некоторое количество фосфора или углерода.

На рисунке приведена зависимость содержания Fe в пленках FeCo-C, восстановленных различными полисахаридами, от количества ионов железа в растворе для осаждения. Наибольшая скорость осаждения пленки FeCo-C зафиксирована при использовании в качестве восстановителя сахарозы (50нм/с).

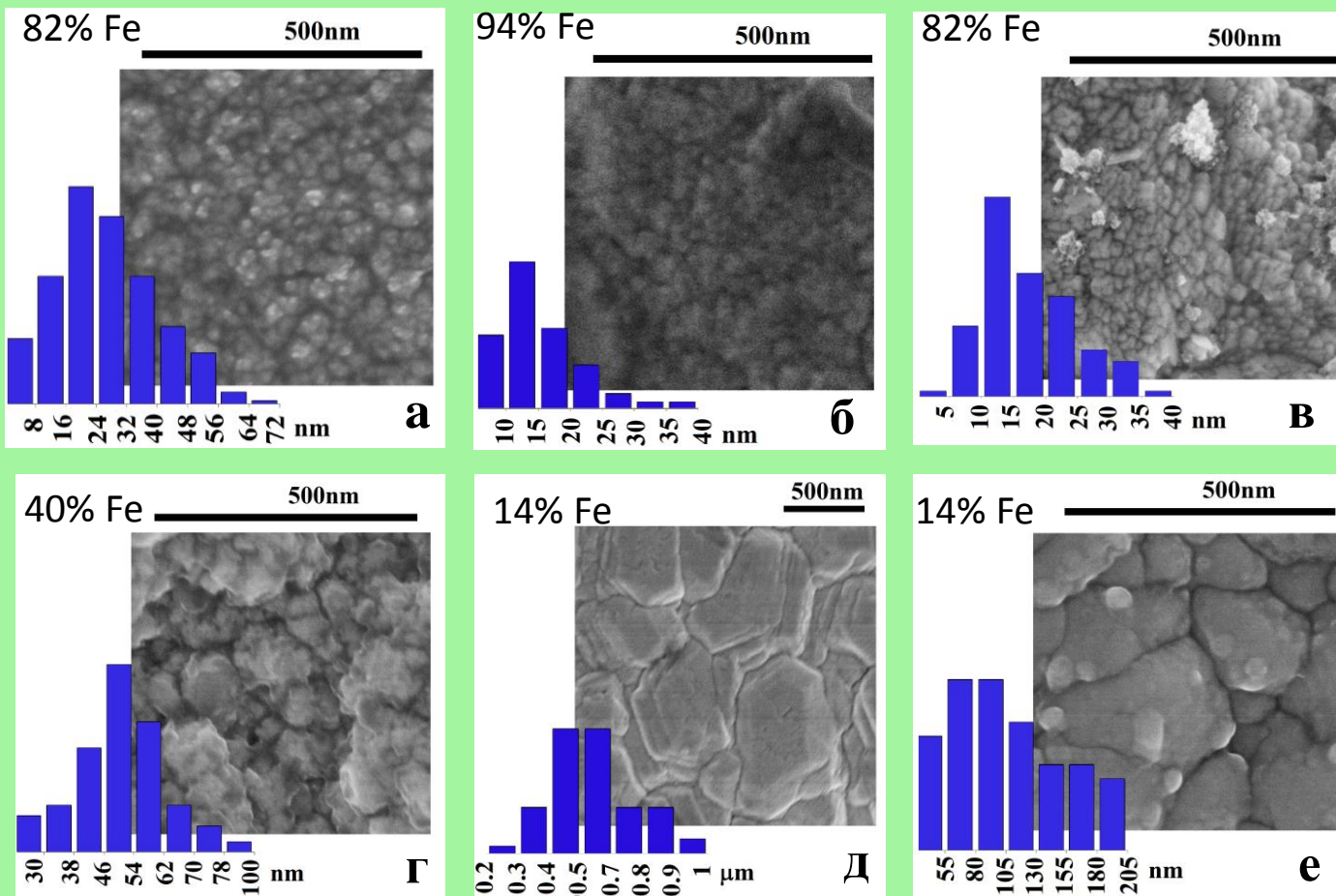


Методы исследования образцов

Пленки $\text{Fe}_x\text{Co}_{100-x}\text{-C}$ изучались методами рентгеновской дифракции (Дрон-3) и электронной микроскопии (сканирующие микроскопы S5500 и TM3000 Hitachi с приставкой для энерго-дисперсионного анализа; просвечивающий микроскоп Hitachi HT7700)

Измерения полевых зависимостей намагниченности выполнялись на вибрационном магнетометре в области полей от 0 до 14 кЭ. Дополнительная информация была получена методом корреляционной магнитометрии, позволяющим по прецизионным измерениям кривых намагничивания до насыщения определять величину поля локальной анизотропии, размер области ее пространственной корреляции, размерность пространственной упаковки нанозерен (см. приложение).

Электронная микроскопия



Варьирование состава раствора для осаждения позволяет изменять морфологию и размер зерна. Для всех серий пленок FeCo-C увеличение содержания Fe в сплаве вызывает уменьшение размеров зерен.

Рис.1. РЭМ изображения и гистограммы распределения зерен по размерам для пленок FeCo, полученных с различными восстановителями и различным содержанием Fe: арабиногалактан (а, г); сахароза (б, д); крахмал (в, е).

Электронная микроскопия

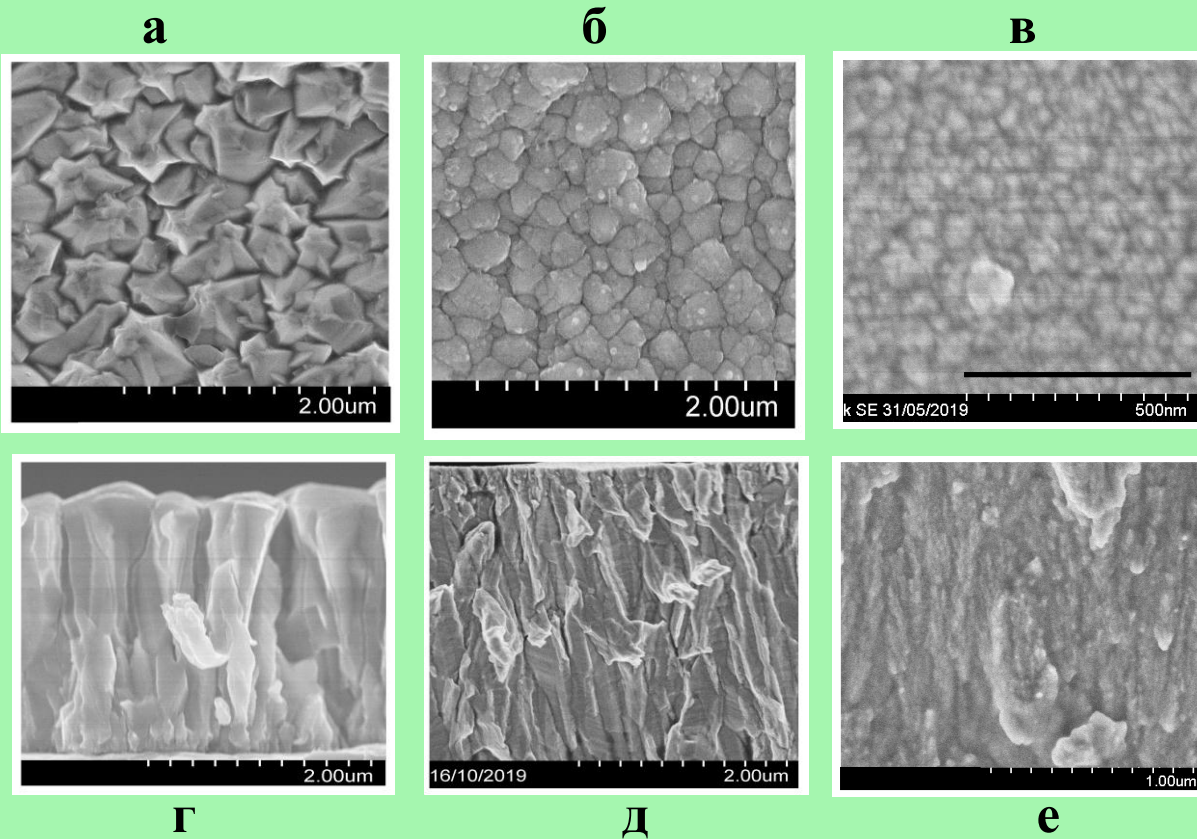
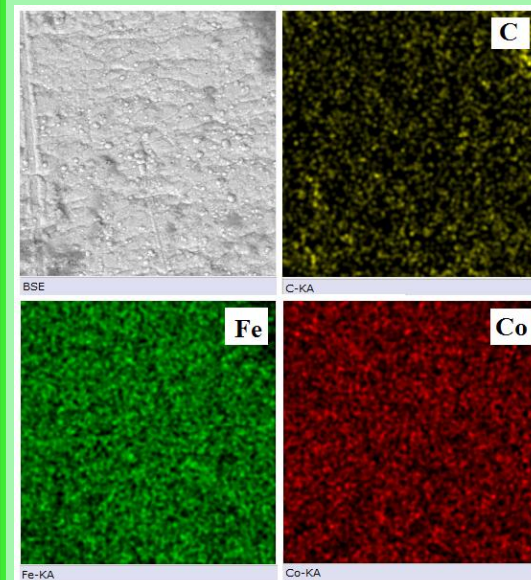


Рис.2. РЭМ изображения поверхности и поперечного сечения пленок FeCo, полученных с различными восстановителями: сахара (а,г); крахмал (б,д); арабиногалактан (в,е).

Рис.3. Карта распределения элементов для $Fe_{46}Co_{54}$ пленки (серия Б). Видно, что метод химического осаждения позволяет получить пленки с однородным распределением элементов.



Электронная микроскопия, EDX-анализ

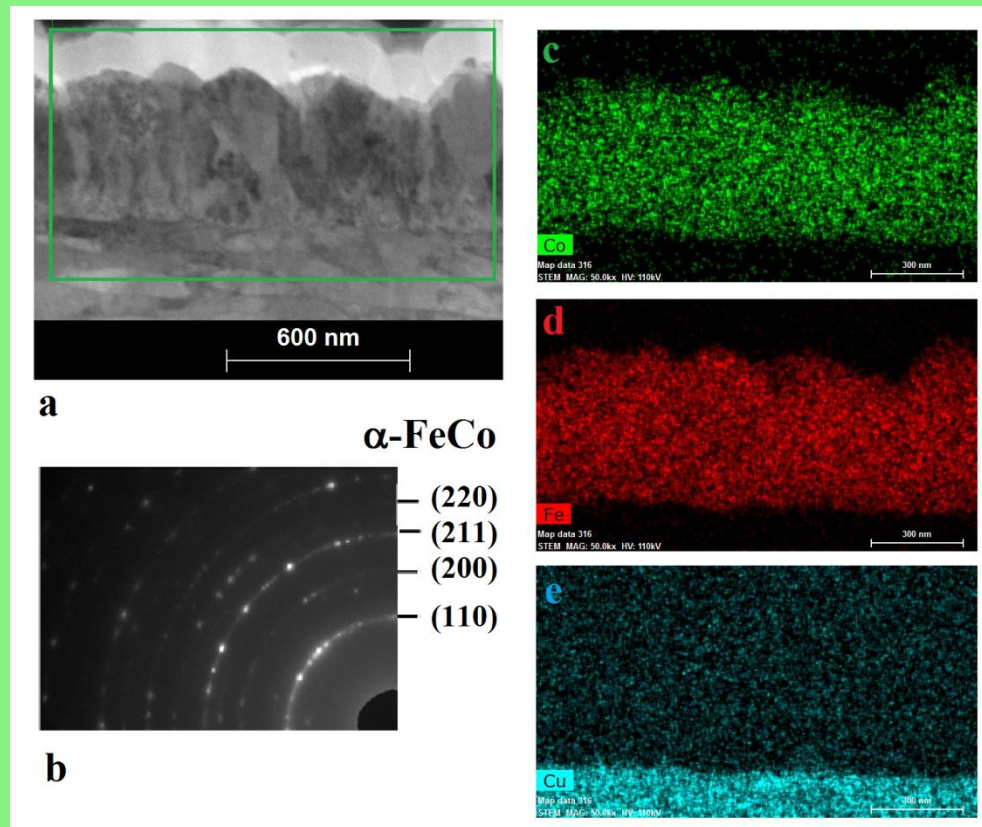


Рис.4. ПЭМ изображение поперечного сечения пленки $\text{Fe}_{73}\text{Co}_{27}$ (a), электронная дифракция (b), карты распределения элементов (Co, Fe и Cu) по сечению пленки (c-e). Согласно данным электронной микроскопии образуется ОЦК твердый раствор FeCo

Рентгеновская дифракция

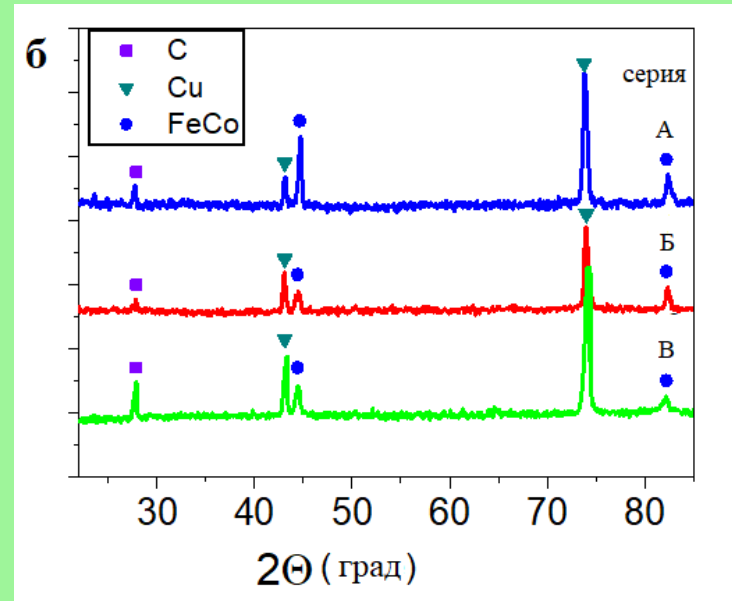
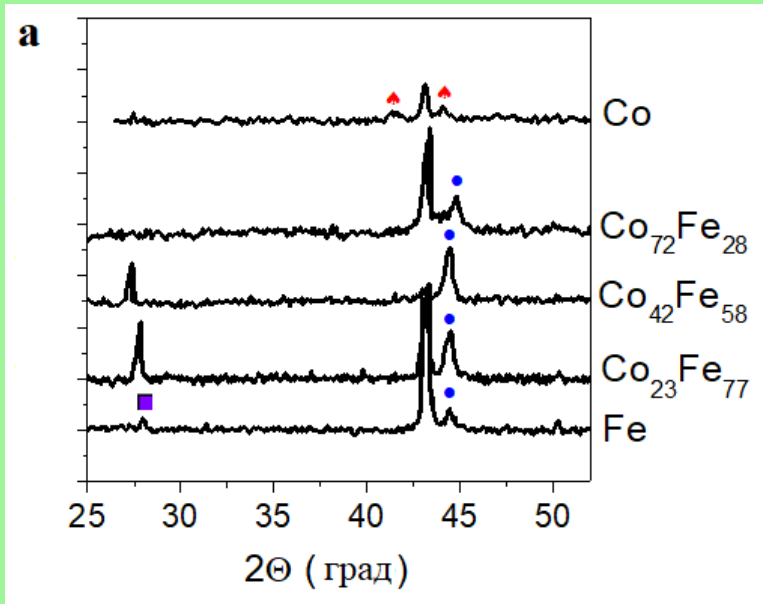


Рис.5. Дифрактограммы пленок FeCo-C, полученных с различным содержанием Fe – восстановитель арабиногалактан (а); пленок $(\text{Fe}_{25}\text{Co}_{75})_{82}\text{C}_{18}$, полученных с различными восстановителями (б)

Для всех серий образцов пленки $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{-C}$ характеризуются ОЦК структурой в широкой области концентраций кобальта $X < 95$ (превышающих равновесные значения для объемных сплавов $X < 80$). Размер области когерентного рассеяния, оцененный по формуле Шеррера, изменяется в пределах 12-22нм при использовании в качестве восстановителя арабиногалактана, 14-28нм для сахарозы и 20-30нм для крахмала. Установлено, что уменьшение содержания Fe в пленках FeCo-C приводит к увеличению размера зерна.

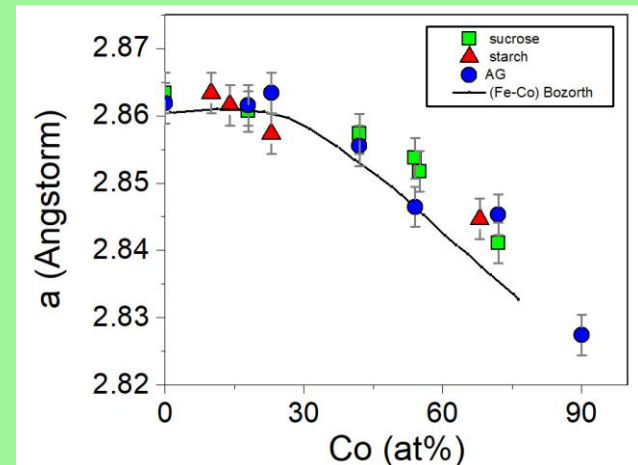


Рис.6. Зависимость параметра решетки пленок FeCo-C от содержания Co

Магнитные свойства

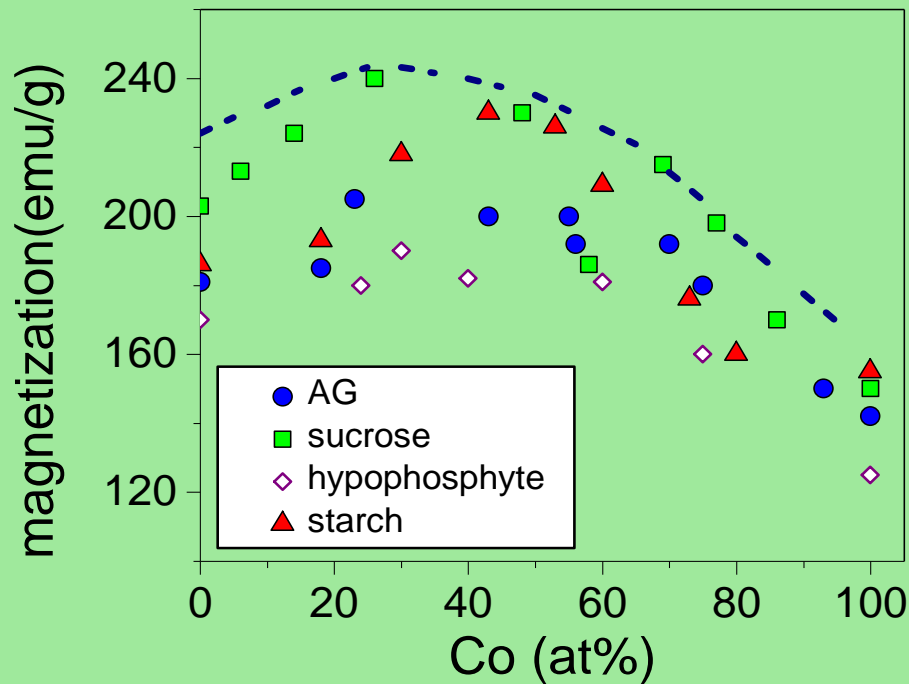


Рис. 7. Намагниченность насыщения FeCo-C пленок, синтезированных методом химического осаждения с различными восстановителями. Пунктиром показана концентрационная зависимость намагниченности насыщения для объемных материалов

Исследование магнитных характеристик показало, что наибольшей намагниченностью обладает пленка с содержанием Co 30% и использованием сахарозы в качестве восстановителя. Наибольшее значение намагниченности FeCo(P) пленок при использовании гипофосфита Na как восстановителя составляет 190emu/g. В случае использования углеводов для восстановления катионов металлов величина M_s составляет 205, 235 и 240 emu/g для арабиногалактана, крахмала и сахарозы соответственно.

Магнитные свойства

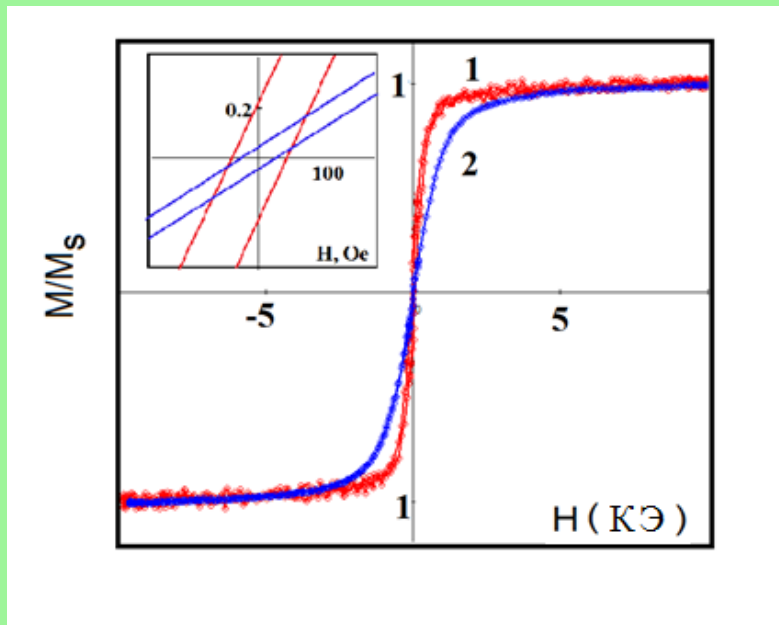


Рис.8. Петли гистерезиса FeCo-C пленок с различным содержанием Fe (восстановитель арабиногалактан):

80% Fe –красная линия,
20% Fe -синяя

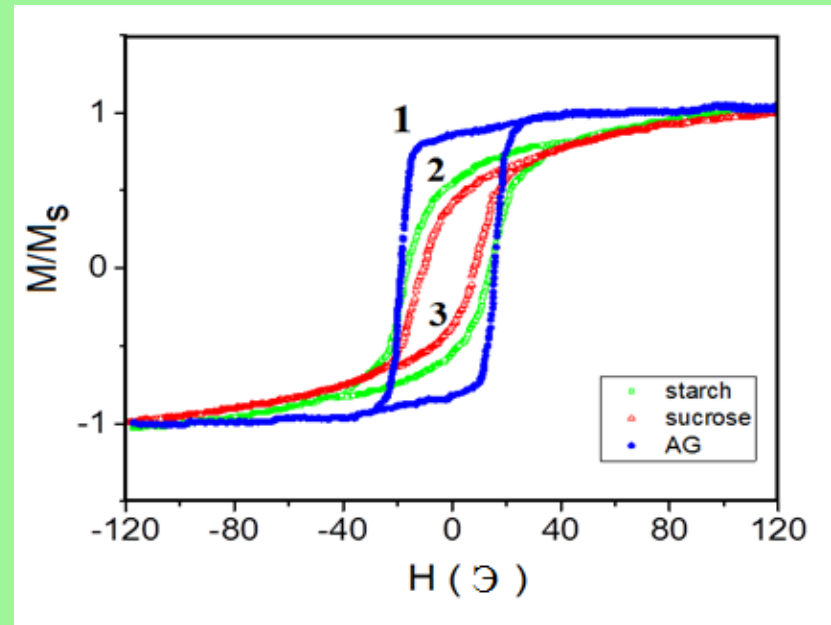


Рис.9. Петли гистерезиса FeCo-C пленок полученных с различными типами восстановителей:

1- арабиногалактан; 2- сахароза
3- крахмал

Коэрцитивная сила FeCo-C пленок изменяется в пределах 12-35 Э. Не прямоугольная форма петель гистерезиса может быть связана со «столбчатым» ростом пленок. Наиболее ярко такой рост наблюдается для пленок серии В (восстановитель сахароза, рис.2 г) и, как видно из рис.9, эти пленки характеризуются наименьшим значением M_r/M_s

Приближение намагниченности к насыщению

В области больших полей кривые намагничивания следуют закону Акулова. Это позволило определить H_a .

$$M = M_s \left(1 - \left(\frac{a \cdot H_a}{H} \right)^2 \right)$$

$$H_a = \frac{2K}{M_s} \quad \text{- поле локальной магнитной анизотропии}$$

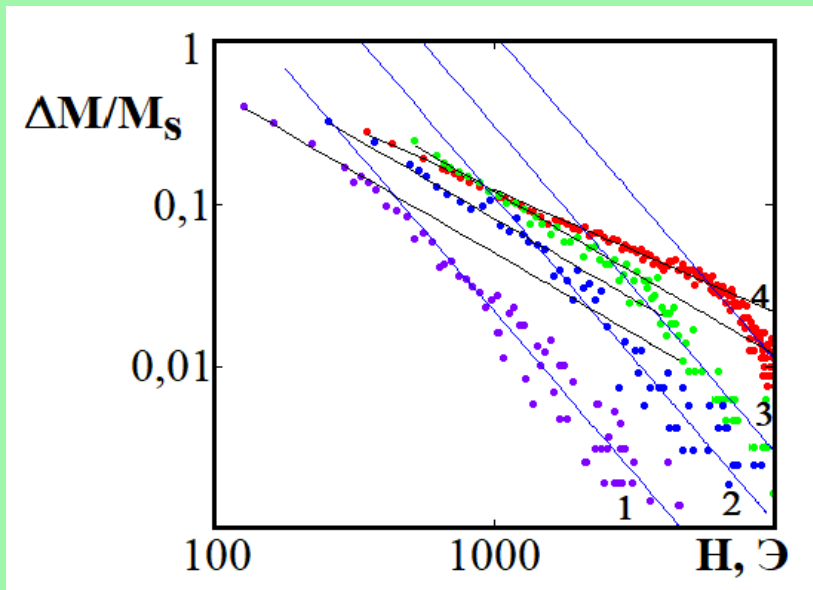


Рис.10. Дисперсия намагниченности насыщения для пленок FeCo(P) (1-гипофосфит), FeCo-C (2-арабиногалактан; 3-сахароза; 4-крахмал), синтезированных методом химического осаждения с различными восстановителями.

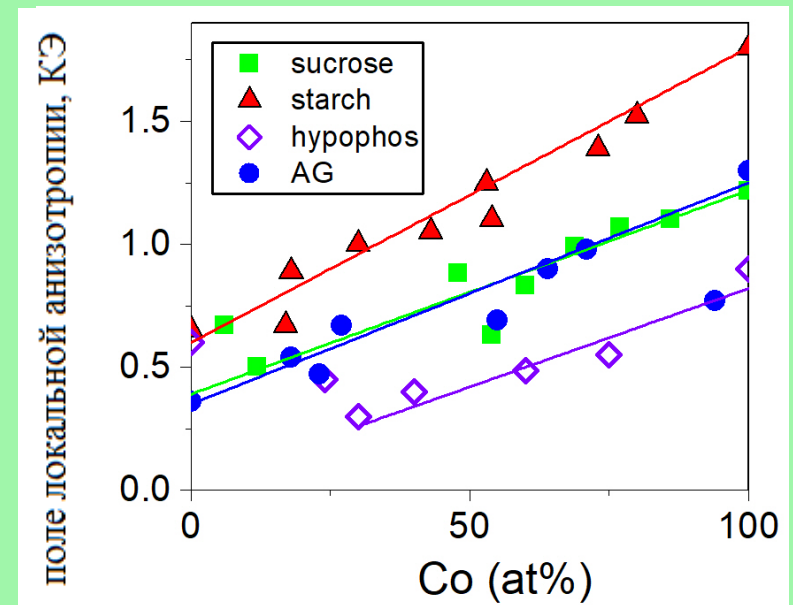


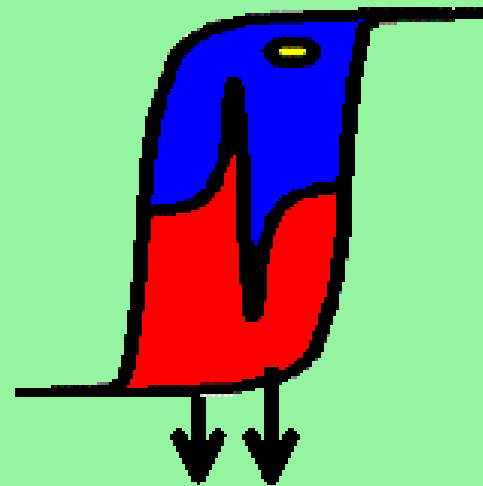
Рис.11. Зависимость поля локальной анизотропии от содержания кобальта для FeCo-C пленок, синтезированных методом химического осаждения с различными восстановителями.

Заключение

- Методом химического осаждения синтезированы магнитомягкие пленки сплава FeCo-C при использовании в качестве восстановителей природных полисахаридов: арабиногалактана, крахмала и сахарозы.
- Установлено, что тип полисахарида обуславливает скорость осаждения и размер зерна в пленках. Наименьший размер зерна (~12нм) наблюдается при осаждении пленок с арабиногалактаном. Наибольшая скорость осаждения пленки FeCo зафиксирована при использовании в качестве восстановителя сахарозы (50нм/с).
- Исследовано влияние соотношения атомов Fe и Co в сплаве на микроструктуру и магнитные характеристики синтезированных образцов. Обнаружено, что увеличение содержания Fe в сплаве вызывает уменьшение размеров зерен. Величина поля локальной анизотропии увеличивается с уменьшением содержания Fe для всех серий FeCo пленок. Установлено, что максимальное значение намагниченности насыщения для пленок FeCo-C достигается при 30% Co для всех видов восстановителей.

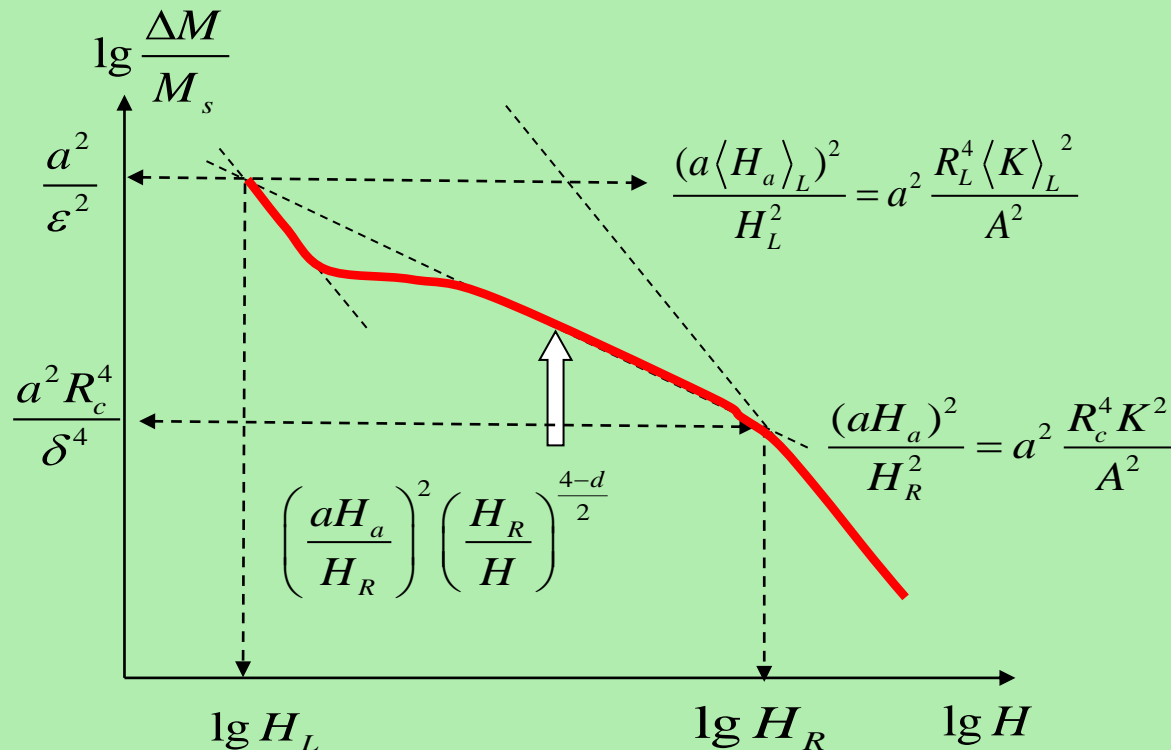
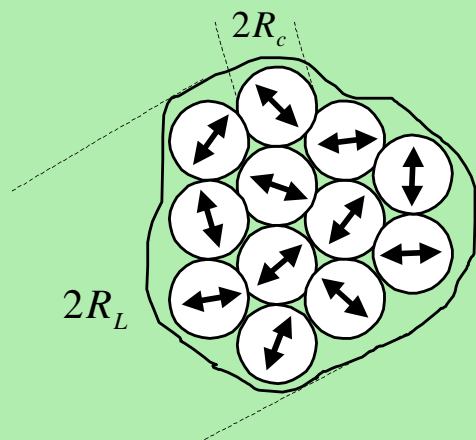
Спасибо

за внимание!



Приложение: Определение параметров случайной магнитной анизотропии из закона приближения намагниченности к насыщению

Стохастический магнитный домен



$$\langle H_a \rangle_L = \frac{H_a}{\sqrt{N}} = H_a \left(\frac{R_c}{R_L} \right)^{3/2}$$

$a^2 = 1/15$ – симметричный коэффициент

- Поле анизотропии стохастического магнитного домена

$$H_a = \frac{2K}{M_s} \quad \text{- поле локальной магнитной анизотропии}$$

$$H_L = \frac{2A}{M R_L^2},$$

$$H_L = \epsilon \langle H_a \rangle_L$$