

Л. А. Боярский<sup>1,2</sup>, В. А. Далецкий<sup>1</sup>, С. В. Корнев<sup>1,2</sup>, А. К. Фадин<sup>2</sup>,  
Е. Ю. Филатов<sup>1,2</sup>, Ю. В. Шубин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет  
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия  
E-mail: boy@che.nsk.su

## МАГНЕТИЗМ АНСАМБЛЯ НАНОЧАСТИЦ ЭКВИАТОМНОГО СПЛАВА $\text{Co}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$

Изучены кривые намагничивания и петли гистерезиса ансамбля наночастиц эквиприатомного сплава  $\text{Co}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$ . Полученные данные интерпретируются в рамках представлений о вихревых возбуждениях в квазидвумерных магнитных системах.

*Ключевые слова:* магнетизм наночастиц, прямоугольная петля гистерезиса, вихревые возбуждения.

### Введение

Явление ферромагнетизма всегда привлекало внимание исследователей как с теоретической (фундаментальной) точки зрения, так и в целях разнообразного применения. По магнитным свойствам ранее было принято разделять материалы на магнитомягкие (с малой коэрцитивной силой), пригодные для использования, например, в качестве сердечников трансформаторов и электрических машин, и магнитожесткие (с большой коэрцитивной силой), из которых можно было изготавливать постоянные магниты. Позднее появилась потребность в магнитных материалах и с иными магнитными характеристиками. В частности, для нужд вычислительной техники интерес представляют системы с прямоугольной петлей гистерезиса. Два устойчивых состояния в этом случае позволяют создавать как ячейки памяти, так и другие вычислительные среды.

Хорошо известны высокие потребительские качества эквиприатомных сплавов  $\text{Co}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$ . Массивные образцы этого сплава отличаются высокой намагниченностью насыщения, а также коэрцитивной силой, близкой к 3 кЭ. Такие характеристики опре-

деляются большой энергией анизотропии, связанной со слоистостью структуры и тетрагональной симметрией решетки. Существенную роль в намагничивании играют необратимые процессы смещения доменных границ. Результаты подробного исследования магнитных свойств указанного сплава, выполненного в Институте физики металлов Уральского отделения РАН, можно найти в статье [1]. В дальнейшем нам понадобится учесть именно то обстоятельство, что рассматриваемый сплав в упорядоченном состоянии представляет собой слои кобальта и платины, образуя как бы квазидвумерные образования.

В настоящее время, однако, повышенный интерес вызывают исследования размерного эффекта в физике магнитных явлений. Хорошо известно, что при уменьшении размеров образца примерно до 1 мкм разбиение магнитной структуры на домены оказывается энергетически невыгодным, образец переходит в однодоменное состояние. Намагничивание в этом случае происходит путем процессов вращения. Однако и это представление в ряде случаев оказывается несправедливым. К примеру, изучение магнитных свойств сверхтонких пленок эквиприатомного сплава  $\text{Co}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$  (см. [2]), показало,

что при намагничивании в поле, перпендикулярном поверхности пленки, в образце наблюдается структура цилиндрических магнитных доменов (ЦМД), а петля гистерезиса оказывается прямоугольной. Следует сразу упомянуть важное исследование магнетизма тонких, нанометровой толщины, пленок чистого кобальта, выполненного группой зарубежных исследователей [3]. Авторами была обнаружена и изучена вихревая структура распределения магнитных моментов. Мы этот вопрос обсудим далее при анализе наших результатов.

### Получение образцов

Нами было предпринято независимое исследование размерного эффекта в ферромагнитном сплаве  $\text{Co}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$ . Образцы экваторного состава были получены следующим образом. В начале (по методике, описанной в [4]) синтезировали двойную комплексную соль – прекурсор



содержащую одновременно платину и кобальт в требуемом соотношении 1 : 1. Полученное соединение характеризовали комплексом физико-химических методов для подтверждения индивидуальности и однофазности образца.

При восстановлении



в токе водорода при температуре 330 °С образуется неупорядоченный экваторный твердый раствор  $\text{Co}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$ . Увеличение температуры отжига приводит к упорядочению образовавшегося твердого раствора. При этом, варьируя температуру и время отжига, можно получать твердые растворы  $\text{Co}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$  с различной степенью упорядочения. В данной работе исследовался твердый раствор  $\text{Co}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$  со степенью упорядочения  $\alpha = 60\%$  (рис. 1), который был получен отжигом продукта восстановления исходного прекурсора в атмосфере водорода при 400 °С в течение 1 ч. Степень упорядочения рассчитывали при описании дифрактограммы полнопрофильным методом и уточнении заселенности позиций атомов платины и кобальта. На рисунке видно, что при полном упорядочении атомов в решетке твердого раствора ( $\alpha = 100\%$ ) интенсивность сверхструктурных рефлексов 001 и 100 возрастает.

Полученные образцы представляли собой ансамбль наночастиц экваторного сплава  $\text{Co}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$  со средним размером 60 нм. Размер частиц определен по измерению областей когерентного рассеяния кристаллитов и подтвержден данными электронной микроскопии (рис. 2). Частицы неправильной формы, поверхность их, по-видимому, покрыта тонким слоем окисла кобальта. Ансамбль, таким образом, похож на металло-керамику, поскольку частицы в объеме образца представляют собой единое целое. На рисунке представлено электронно-микроскопическое изображение фрагмента образца.

### Магнитные измерения

Магнитные измерения выполнены методом Фарадея при напряженности магнитного поля до 11 кЭ. Основные измерения магнитного момента, кривых намагничивания и магнитного гистерезиса проводились при комнатной температуре, кроме того измерялась температурная зависимость момента насыщения от 77 до 300 К. Результаты выявили почти постоянное значение магнитного момента, что не должно вызывать удивления, поскольку весь температурный диапазон находился существенно ниже точки Кюри (около 1 000 К). Дополнительно при помощи СВВД-магнитометра были получены кривые намагничивания в поле до 50 кЭ. Результаты измерений представлены на рис. 3–4.

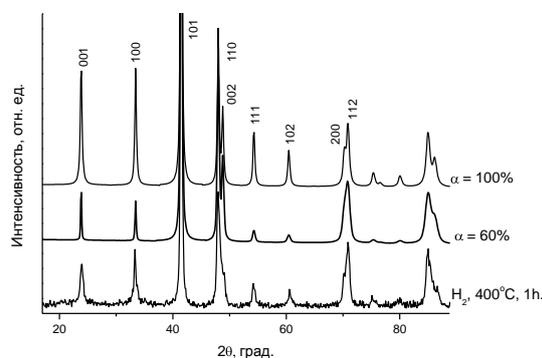
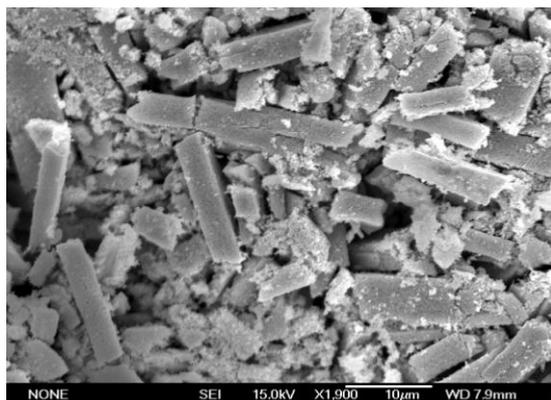
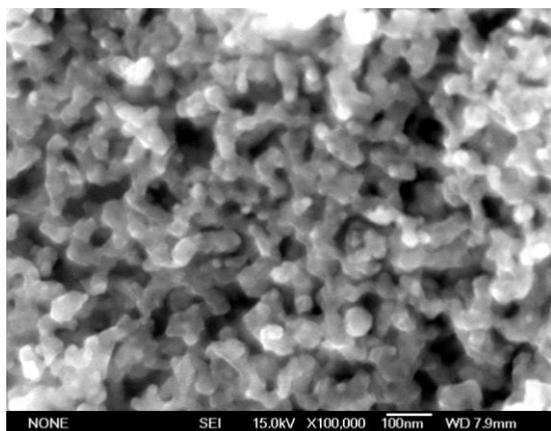


Рис. 1. Сравнение экспериментальной дифрактограммы частично упорядоченного твердого раствора  $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ , полученного восстановлением в атмосфере водорода при 400 °С в течение 1 ч, с теоретическими дифрактограммами, рассчитанными для степени упорядочения ( $\alpha$ ) 60 и 100 %



а



б

Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение фрагмента образца с различным увеличением:  
а – 10 мкм, б – 10 нм

На рис. 3 представлены результаты измерений, проводившихся во внешнем магнитном поле напряженностью от 0 до 11 кЭ – как в положительной области, так и в отрицательной. Полученная кривая значительно отличается от обычной для ферромагнетиков петли гистерезиса. Стоит, также заметить, что намагниченность меняется вдоль кривой I только один раз, вначале. После намагничивания, кривые II и III практически однозначно определяют поведение вещества в магнитном поле.

Результаты другого эксперимента представлены на рис. 4. Увеличение внешнего поля чередовалось с его уменьшением. Каждое последующее увеличение поля было больше предыдущего. Максимальное достигнутое внешнее поле – 11 кЭ. В этом эксперименте, подобно предыдущему, намагничивание вдоль кривой I происходило только вначале. Так, например, если помес-

тить образец во внешнее поле 7,5 кЭ, то его намагничивание будет осуществляться вдоль кривой I. Если теперь не включать поле более указанного значения, то поведение образца будет однозначно определяться по кривой II. В случае же увеличения поля до больших величин, намагничивание будет осуществляться вдоль кривой I. При увеличении поля до 11 кЭ зависимость попадет на кривую III. Теперь эта кривая определяет поведение образца.

### Обсуждение результатов

Объяснить полученные нами результаты можно попытаться, приняв модель жесткого вихря Усова [5]. В указанной работе методами компьютерного моделирования изучено вихревое распределение намагниченности в малой плоской цилиндрической частице с материальными параметрами типа пермаллоя.

В рамках этой модели элементарный магнитный домен состоит из двух областей с цилиндрической симметрией: внутренней с радиусом  $a$  и внешней с радиусом  $R$  (рис. 5). Вертикальная компонента намагниченности отлична от нуля лишь в центральной области, во внешней же области она равна нулю. Расчет пространственного распределения осуществляется исходя из вариационного принципа минимума энергии системы без внешнего поля. В этом случае минимизируется сумма обменного взаимодействия, а также поправок, связанных, например, с магнитоупругими силами.

Частицы размером несколько десятков нанометров чаще всего однодоменные (см. работу [1]). Вещество, состоящее из таких частиц, проявляет суперпарамагнитные свойства.

В то же время поправочные взаимодействия в частицах большего размера препятствуют образованию магнитных моментов на поверхности, из-за чего происходит их закручивание с последующим формированием вихревой структуры.

Численное моделирование в рамках предложенной модели привело к оценке радиуса ядра вихря в 70 нм. Далее было показано, что при увеличении внешнего магнитного поля происходит формирование однородной микромагнитной структуры.

Магнитные моменты частиц ориентируются по полю до насыщения. При уменьше-

нии внешнего поля большая часть домена сохраняет прежнюю намагниченность, но на периферии происходит зарождение вихря. Таким образом, образец сохраняет почти постоянную намагниченность в довольно широком диапазоне полей. Когда внешнее поле приближается к нулю, вихрь выталкивается с периферии в центральную область, а намагниченность резко падает. Теперь же, если продолжать изменение поля в отрицательную область, вихрь снова вытеснится на периферию, и возникнет симметричная ситуация, изложенная выше.

В рамках этой модели в принципе хорошо объясняется поведение вещества. Когда происходит намагничивание в поле, не являющемся насыщающим, образуются цилиндрические магнитные домены. И вместе с тем формируется вихревая структура. Так как на образование таких магнитных доменов требуется определенная энергия, в ненасыщающих полях не все частицы образуют цилиндрические домены. Однако распределение намагничивания в образованных доменах имеет вихревую структуру. С увеличением внешнего поля происходит процесс образования дополнительных цилиндрических магнитных доменов.

Модель Усова описывает магнитное поведение тонких пленок железоникелевых сплавов типа пермаллоя, помещенных в поле, перпендикулярное плоскости пленки. Магнитное поведение таких объектов, как уже указывалось, связано с генерацией цилиндрических магнитных доменов – ближайших родственников вихревых спиновых структур. Именно такие структуры были экспериментально исследованы в работе [3]. Предельно тонкие пленки кобальта представляли собой ансамбль отдельных магнитных вихрей. Магнитный гистерезис разительно был похож на наши данные о экваторном сплаве  $\text{Co}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ . В нашем случае, однако, мы имеем дело, хотя и с наноразмерными, но вовсе не пленочными объектами. Частицы сплава обладают анизотропией, поскольку, как известно, в магнитоупорядоченной фазе сплав кристаллизуется в тетрагональной решетке и, кроме того, атомы кобальта и платины располагаются упорядоченными слоями. Для понимания магнитных явлений в нашем случае следует обратить внимание на работу [6], в которой описана теоретическая модель нелинейных коллективных возбуждений в легкоплоскост-

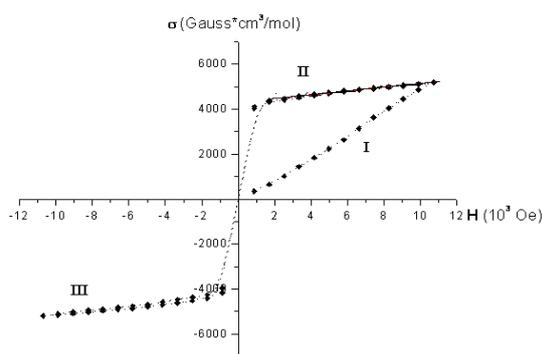


Рис. 3. Кривая намагничивания и гистерезис

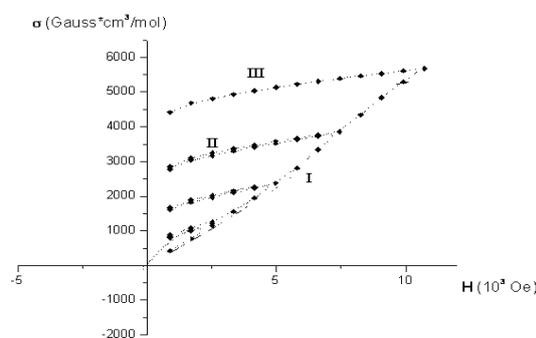


Рис. 4. Кривые намагничивания и размагничивания

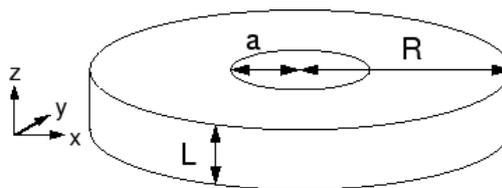


Рис. 5. Модельное представление элементарного фрагмента магнитной структуры

ном магнетике, помещенном в магнитное поле, перпендикулярное оси легкого намагничивания. Экспериментально такие структуры, представляющие собой вихревые образования, были обнаружены [7] в редкоземельном металле диспрозии в области температур, непосредственно вблизи точки Нееля, когда вещество находится в процессе перехода из квазиферромагнитного в анти-

ферромагнитное состояние [8]. Измерительное магнитное поле при этом было направлено вдоль оси шестого порядка (трудное направление для гексагонального диспрозия). Исследованные в настоящей работе образцы, как указывалось выше, представляли собой ансамбль частиц наноразмерного масштаба, кристаллизующихся в тетрагональной решетке. При этом сохраняется квазидвумерная слоистая структура, характерная для массивного сплава. При первичном намагничивании происходит переориентация векторов намагничивания, что выражается в практически линейной зависимости магнитного момента от поля. Далее образец оказывается в устойчивом намагниченном состоянии в соответствии с изложенными теоретическими представлениями. Характерно, что, в отличие от результатов [3], коэрцитивная сила весьма мала. Заметим, что пленки в цитированной работе [3] осаждались на подложку из окиси магния. Это обстоятельство, а также высокая дефектность пленок, могли стать источником высокой коэрцитивной силы.

В заключение заметим, что дальнейшее изучение экваторного сплава  $\text{Co}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$  может открыть возможности для использования подобных нанобъектов в качестве добротной двоичной системы.

### Список литературы

1. Власова Н. И., Кандаурова Г. С., Щеголева Н. Н. Влияние параметров двойниковой микроструктуры на магнитную доменную структуру и гистерезисные свойства

сплавов типа  $\text{CoPt}$  (обзор) // ФММ. 2000. Т. 90, № 3. С. 31–50.

2. Ким П. Д., Турпанов И. А., Столяр С. В. и др. Перпендикулярная магнитная анизотропия в монокристаллических пленках  $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{MgO}$  (100) // ЖТФ. 2004. Т. 74, № 4. С. 53–57.

3. Cebollada A., Garcia-Martin J. M., Clavero C. et al. Growth and Magnetic Characterization of Co Nanoparticles Obtained by Femtosecond Pulsed Laser Deposition // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 79. #014414. 13 p.

4. Zadesenets A. V., Filatov E. Yu., Yusenko K. V. et al. Double Complex Salts  $[\text{M}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ) – Single-Source Precursors // Inorg. Chim. Acta. 2008. Vol. 361. P. 199–207.

5. Усов Н. А., Песчаный С. Е. Вихревое распределение намагниченности в тонком ферромагнитном цилиндре // ФММ. 1994. Т. 78, № 6. С. 13–24.

6. Косевич А. М., Воронов В. П., Манжос И. В. Нелинейные коллективные возбуждения в легкоплоскостном магнетике // ЖЭТФ. 1983. Т. 84, вып. 1. С. 148–159.

7. Бессергенов В. Г. О нелинейных коллективных возбуждениях в диспрозии и их вкладе в намагниченность // ФТТ. 1984. Т. 26. С. 879–881.

8. Боярский Л. А. Особенности магнитного упорядочения в тяжелых редкоземельных металлах // ФНТ. 1996. Т. 22, № 8. С. 912–919.

Материал поступил в редколлегию 19.05.2009

L. A. Boyarsky, V. A. Daletsky, S. V. Korenev, A. K. Fadin,  
E. S. Filatov, Yu. V. Shubin

### MAGNETISM OF NANOPARTICLE'S ENSEMBLE OF AN EQUIATOM ALLOY $\text{Co}_{0,5}\text{Pt}_{0,5}$

The curves of magnetization and the hysteresis loops of nanoparticle's ensemble of an equiatomic alloy  $\text{CoPt}$  are investigated. The received data are interpreted within the framework of ideas of the vortical excitations in the quasi 2D magnetic systems.

*Keywords:* magnetism of nanoparticles, rectangular hysteresis loops, vortical excitations.