

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
СЛОИСТЫХ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ Co(P)/Cu , NiP/CoP

Л.А. Кузовникова, Ю.С. Федюкова*

В работе представлены результаты изучения структуры и магнитных свойств высокодисперсных композиционных порошков $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{100-x}/\text{Cu}_x$ и $\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x/\text{Co}_{93}\text{P}_7$, полученных методом химического осаждения. В качестве объектов исследования были выбраны система с отрицательной энтальпией смешения - Ni-Co, в которой образуется непрерывный ряд твердых растворов, а также система с положительной энтальпией смешения - Co-Cu, где формирование твердого раствора в обычных условиях невозможно. Показано, что при контакте материалов с положительной энтальпией смешения (порошки CoP/Cu) структура ядра частицы не влияет на структуру оболочки, тогда как для элементов, образующих непрерывный ряд твердых растворов, структура оболочки композиционных порошков определяется структурой ядра (порошки NiP/CoP). Вместе с тем для порошков CoP/Cu , несмотря на несмешиваемость в твердом состоянии, на границе раздела ядро-оболочка образуется метастабильная фаза. Влияние дополнительной границы раздела композиционных порошков NiP/CoP проявляется в изменении хода концентрационных зависимостей коэрцитивной силы и ширины линии ФМР.

Новые металлические материалы, создаваемые на основе ультрадисперсных и высокодисперсных порошков сплавов переходной металл - металлоид, имеют необычный комплекс физических и химических свойств и представляют собой перспективные материалы для микроэлектроники и магнитной записи. С уменьшением размера частиц возрастает роль поверхности, которой теперь принадлежит все большее число атомов, поверхностная энергия по порядку величины становится сравнимой с объемной. Это приводит к особенностям атомной и наноструктуры частиц порошка: композиционным неоднородностям, изменению типа и параметров кристаллической решетки, к зависящему от размера частиц смещению областей стабильности фаз, изменению пределов растворимости в твердом состоянии (по сравнению с массивными сплавами) [1-3]. Показано [4], что для получения максимального повышения физико-механических и ряда других свойств за счет целенаправленного использования поверхностных эффектов необходим переход на материалы с развитыми внешними и внутренними (межграничными и межфазными) поверхностями раздела. Такие поверхности раздела могут быть искусственно созданы при изготовлении композиционных частиц порошков сплавов переходных металлов, в частности методами химического осаждения.

В настоящей работе были исследованы структура и магнитные свойства высокодисперсных порошков $\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x/\text{Co}_{93}\text{P}_7$ ($3 < x < 20$) и $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{100-x}/\text{Cu}_x$ ($20 < x < 90$), частицы которых представляют собой ядро из одного сплава, окруженное сферической оболочкой из другого сплава. Данное сочетание указанных сплавов было выбрано с целью исследования влияния различного типа границ «ядро - оболочка» на свойства композиционных порошков. Действительно, система Ni-Co характеризуется отрицательной энтальпией смешения, поэтому в ней образуется непрерывный ряд твердых растворов. Следовательно, в процессе получения композиционных частиц NiP/CoP возможна диффузия Co в ядро частицы и граница «ядро - оболочка» может быть концентрационно «размыта». Сплавы же Co-Cu относятся к системам с положительной энтальпией смешения. Область концентраций, где согласно равновесным фазовым диаграммам возможно образование твердых растворов, в этих системах весьма ограничена: например, в равновесных условиях растворимость меди в кобальте составляет около 10 ат.%, а растворимость кобальта в меди близка к нулю, а значит, можно ожидать, что концентрационный профиль границы раздела «ядро-оболочка» будет резким.

Порошки всех составов были получены методом химического осаждения, основанным на реакции восстановления металлов из водных растворов соответствующих солей [3].

В настоящей работе для получения экспериментальных образцов использовалась реакция восстановления металла с помощью гипофосфита натрия (для порошков Co-P , Ni-P и NiP/CoP). Следует обратить внимание на одну важную особенность, присущую методу химического осаждения металлических порошков и покрытий с помощью гипофосфита. Одновременно с восстановлением металла всегда имеет место реакция восстановления гипофосфита до элементарного фосфора. Таким образом, в получаемых металлических осадках всегда имеется определенная примесь фосфора. При этом содержание фосфора зависит от многих факторов: pH раствора, концентрация основных (гипофосфит и соль металла) и вспомогательных (комплексобразующие, буферизирующие и стабилизирующие добавки) реагентов.

В случае серии $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{100-x}/\text{Cu}_x$ были получены порошки Co-P с содержанием фосфора 12% ат., находящиеся в аморфном состоянии, на которые затем было нанесена кристаллическая оболочка из меди различной толщины ($20 < x < 80$). В растворах химического меднения для нанесения медного покрытия на порошки Co-P в качестве восстановителя использовался формальдегид, являющийся единственным восстановителем, который катализирует реакцию восстановления ионов Cu^{2+} при комнатной температуре.

При изготовлении серии $\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x/\text{Co}_{93}\text{P}_7$ концентрация фосфора в ядре изменялась в пределах от 3 до 17 ат.%. Для всех образцов данной серии состав и толщину оболочки из сплава Co_{93}P_7 поддерживали постоянными.

Структуру и фазовый состав порошков исследовали методами рентгеновской дифракции на излучении $\text{Cu K}\alpha$. Морфологию частиц порошков наблюдали на электронном микроскопе JEM-100С. С целью построения диаграмм «состав - физическое свойство» были исследованы интегральные (ширина линии ФМР, коэрцитивная сила) и основные (намагниченность насыщения, константа обменного взаимодействия, величина поля локальной анизотропии) магнитные свойства порошков сплавов. Намагниченность насыщения (M_0) и величины константы Блоха (В) и спин-волновой жесткости (D) определяли из низкотемпературного хода намагниченности [5], измеренного на вибрационном магнитометре в области температур, где выполняется закон Блоха

$$M(T) = M_0(1 - BT^{3/2}); \quad B \sim D^{-3/2}.$$

Информацию о величине поля локальной анизотропии и о величине ориентационно выделенной области этой анизотропии получали из кривых намагничивания до насыщения [6]. Результаты измерения кривых намагничивания $M(H)$ в порошках $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})_{100-x}/\text{Cu}_x$ и $\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x/\text{Co}_{93}\text{P}_7$ показали, что в области приближения намагниченности к насыщению высокополевые части этих кривых удовлетворяют зависимости

$$M(H) = M_0(1 - D^* H_a^2 / H^2).$$

Последнее позволило вычислить величины поля локальной анизотропии H_a , характеризующие частицы порошка. (Согласно [6], здесь D^* -константа, равная $2/105$ для кубической симметрии и $1/15$ -для гексагональной; для кристаллической фазы $H_a = 2K/M_0$, где K – константа магнито-кристаллографической анизотропии.)

Ширину линии ферромагнитного резонанса (ΔH) измеряли на стандартном спектрометре ЭПА-2М на частоте 9,2 ГГц.

Морфология порошков

Электронно-микроскопические исследования проводили на электронном микроскопе JEM-100С в растровом режиме при увеличении 3000 и 10000. Полученные изображения порошков показали, что частицы исходных порошков Ni-P и Co-P сплавов и композиционных порошков Ni(P)/Co(P) и Co(P)/Cu имеют сферическую форму для всех исследуемых концентраций фосфора и меди. На рис. 1 приведены типичные электронно-микроскопические изображения частиц порошков. Анализ распределений частиц порошков Ni-P по размерам показывает, что средний размер частиц линейно уменьшается с увеличением содержания металлоида (увеличение концентрации фосфора на 5 ат% приводит к уменьшению среднего размера частиц на 12%). Размеры частиц исходных порошков Co-P и Ni-P сплавов лежат в пределах от 0,1 до 2 мкм. Порошки Co-P крупнее и имеют более широкое распределение частиц по размерам. После нанесения оболочки средний размер частиц увеличился, а ширина распределения осталась постоянной, что позволило оценить толщину оболочки в композиционных порошках. Было установлено, что толщина Co-P оболочки составляет 0,1 мкм для всех образцов, толщина слоя меди изменялась от 0,1 до 0,4 мкм.

Рентгеноструктурные исследования

Согласно данным рентгеноструктурного анализа ядро из сплава $\text{Co}_{88}\text{P}_{12}$ имеет аморфную структуру. Рентгенограмма представляет собой аморфное гало в диапазоне углов $2\theta = 41 \dots 47^\circ$. Медная оболочка при нанесении на

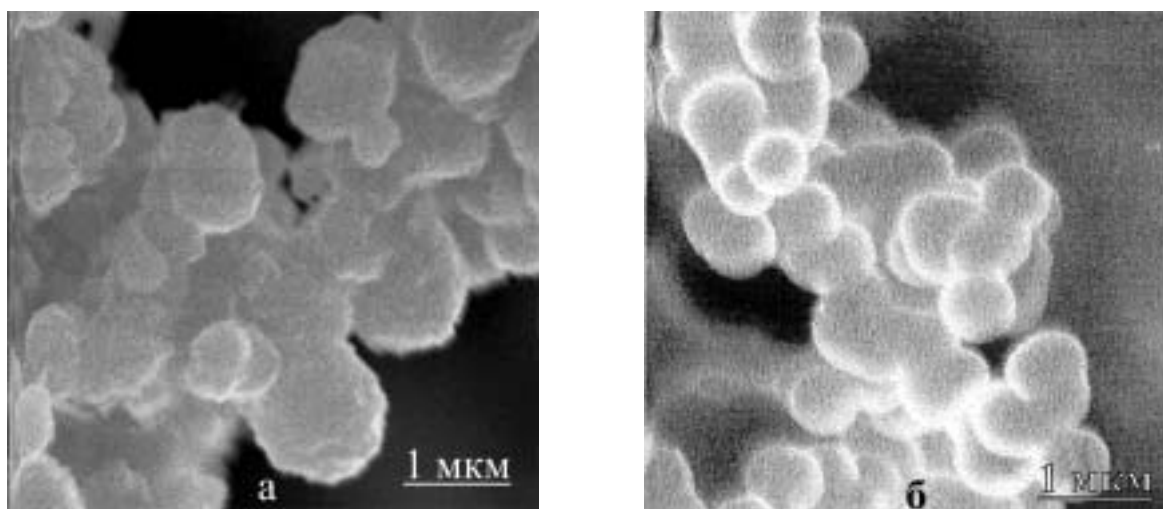


Рис. 1. Электронномикроскопические изображения частиц порошков $(\text{Co}_{88}\text{P}_{12})$ (а) и $\text{Ni}_{90}\text{P}_{10}/\text{Co}_{93}\text{P}_7$ (б)

аморфное ядро сохраняет присущую меди ГЦК структуру (рис. 2). При нанесении медной оболочки на кристаллическое ядро Co(P) с ГПУ-структурой оболочка также остается гранецентрированной.

Из анализа дифрактограмм никелевых сплавов было выявлено, что порошки $Ni_{100-x}P_x$ с $x < 5,2$ ат% представляют собой пересыщенный твердый раствор на основе ГЦК Ni, в интервале концентраций от 5,2 до 10 ат% фосфора образцы содержат и кристаллическую и аморфную фазы, при $x > 10$ ат% порошки рентгеноаморфны. Обнаружено, что атомная структура оболочки из сплава $Co_{93}P_7$ определяется атомной структурой ядра. В сферическом слое $Co_{93}P_7$ наблюдается структурный переход ГЦК - аморфный сплав. Действительно, как видно на рис.3, в $Ni_{100-x}P_x/Co_{93}P_7$ порошках реализуются следующие структурные состояния: при концентрации фосфора в ядре частицы композиционного порошка менее 7 ат% оболочка представляет собой твердый раствор Co(P) с ГЦК структурой с незначительной примесью фазы с ГПУ структурой. В качестве примера на рис.3а представлена дифрактограмма композиционного порошка $Ni_{97}P_3/Co_{93}P_7$.

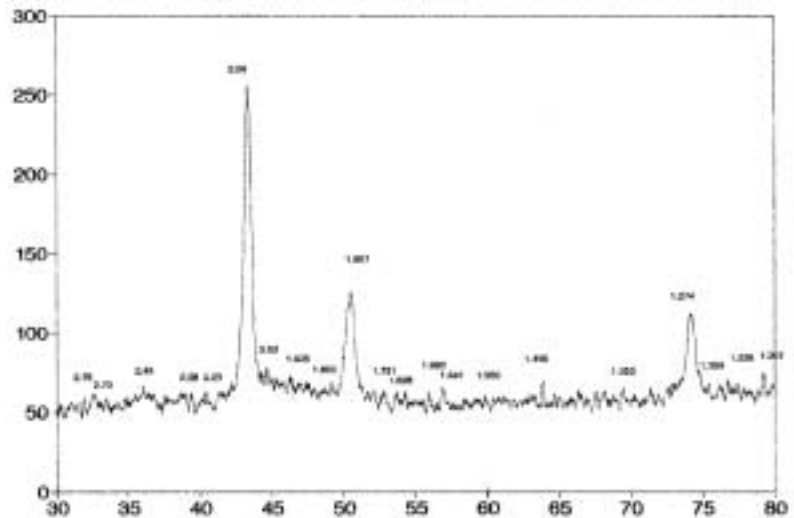


Рис. 2. Дифрактограмма композиционного порошка $(Co_{88}P_{12})_{100-x}/Cu_x$

Дифрактограмма может быть индцирована как смесь фаз ГЦК Ni (отражения 111, 200) и ГЦК Co (отражения 111, 200, 220) с незначительными добавками ГПУ Co (интенсивность отражений ГЦК Co значительно больше отражений ГПУ Co), т.е. сферический слой Co - P (P = 7 ат. %) на Ni - P при содержании P = 3 ат. %, характеризовался ГЦК структурой. По мере увеличения концентрации фосфора свыше 7 ат. % ($7 < x < 10$) в ядре частицы наблюдается уширение дифракционных пиков, что свидетельствует о наличии в композиционных порошках аморфной фазы и кристаллитов одновременно (рис.3б). Особенностью композиционного порошка с концентрацией фосфора в ядре 10 ат.% явилось произошедшее в сферическом покрытии Co (P)- 7 ат. % структурное превращение ГЦК - аморфное состояние, инициированное аморфным ядром Ni. Это подтверждается наличием аморфного гало в диапазоне углов $2\theta = 41...47^\circ$. При концентрации фосфора свыше 10 ат. % порошки $Ni_{100-x}P_x/Co_{93}P_7$ идентифицируются как полностью аморфные, на дифрактограммах порошков обнаруживается широкое диффузное гало с максимумом вблизи $2\theta = 45^\circ$ (рис.3в).

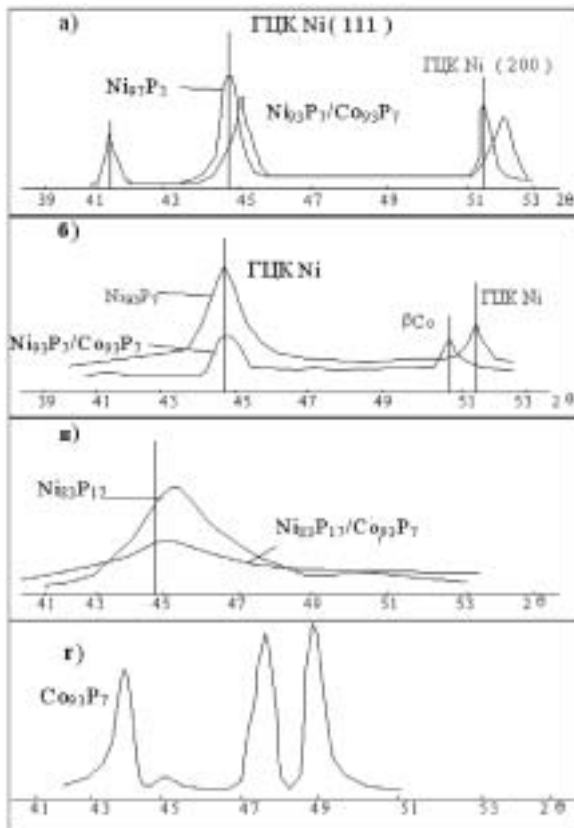


Рис.3. Дифрактограммы композиционных порошков NiP/CoP

Итак, нами было исследовано два типа границы «ядро - оболочка»: в случае порошков Co(P)/Cu на границе соприкасаются материалы, практически несмешивающиеся в твердом состоянии, и согласно дифракционным исследованиям структура ядра не влияет на структуру оболочки; в случае порошков Ni(P)/Co(P) - система Ni-Co образует непрерывный ряд твердых растворов и атомная структура ядра определяет атомную структуру оболочки, где сплав $Co_{93}P_7$ может характеризоваться и ГЦК структурой, и аморфной в зависимости от структуры ядра.

Магнитные исследования

Большая степень внутренних напряжений, а также высокая дисперсность порошков затрудняют использование рентгеновских методов для анализа структуры и фазового состава образцов. Поэтому в дальнейшем мы

использовали магнитные методы исследования сплавов. Были исследованы интегральные (ширина линии ФМР, коэрцитивная сила) и основные (намагниченность насыщения, константа обменного взаимодействия, величина поля локальной анизотропии) магнитные свойства порошков сплавов.

Композиционные порошки $(Co_{88}P_{12})_{100-x}/Cu_x$

Установлено, что композиционные порошки $(Co_{88}P_{12})_{100-x}/Cu_x$ характеризуются одной магнитной фазой, причем величина H_a не меняется от содержания меди и составляет 2,4 КЭ. Величина же ширины линии резонансного поглощения, которая считается пропорциональной H_a , остается постоянной лишь до $x=50$ вес.% (рис.4). При дальнейшем увеличении толщины слоя меди наблюдается резкое уменьшение значения ΔH с 4,5 КЭ для $(Co_{88}P_{12})_{50}/Cu_{50}$ порошка до 1,6 КЭ для частиц состава $(Co_{88}P_{12})_{10}/Cu_{90}$.

Увеличение объемного содержания меди свыше 60 вес.% приводит также и к изменению величины коэрцитивной силы. Так, если порошки $(Co_{88}P_{12})_{100-x}/Cu_x$ с $x < 60$ вес.% характеризуются значением $H_c = 300$ Э, то при $x > 60\%$ значение H_c возрастает до 600Э (рис.5). Заметим, что подобное увеличение значения коэрцитивной силы при увеличении толщины внешнего слоя наблюдалось и в композиционных порошках Co/Ag [7].

Исследования намагниченности насыщения показали, что несмотря на положительную энтальпию смешения Co и Cu граница раздела «ядро - оболочка», по-видимому, не является резкой. Действительно, если бы граница раздела была резкой, значение намагниченности насыщения не зависело бы от толщины медной оболочки, т.е. весовой доли меди.

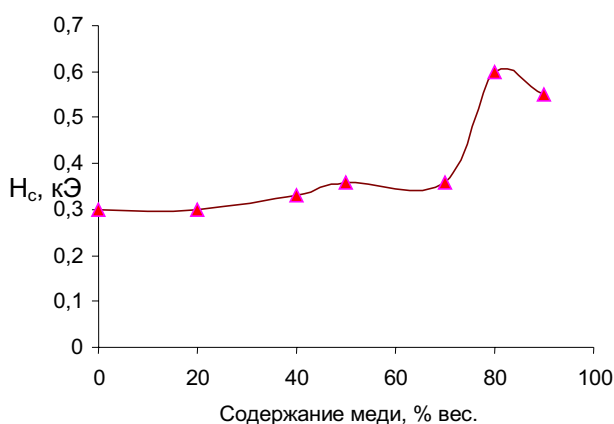


Рис. 5. Зависимость коэрцитивной силы от содержания меди в порошках $(Co_{88}P_{12})_{100-x}/Cu_x$

тивной силы от температуры отжига, критические температуры которых сдвинуты относительно $T_{крит}$ аналогичных зависимостей порошка $Co_{88}P_{12}$ (зависимости ширины линии резонансного поглощения и коэрцитивной силы от температуры отжига $(Co_{88}P_{12})_{50}/Cu_{50}$ представлены на рис. 7).

Для идентификации этой метастабильной фазы был проведен анализ вида спектров ЯМР композиционных порошков $(Co_{88}P_{12})_{100-x}/Cu_x$, а также характера модификации этого спектра при отжиге. На рис.8 представлены спектры ЯМР порошка $(Co_{88}P_{12})_{50}/Cu_{50}$ на различных этапах термообработки. Спектры имеют сложную структуру и занимают широкий диапазон частот от 160 до 220 МГц. Широкий спектр ЯМР сигнала исходного Co-P порошка свидетельствует о случайном распределении атомов разного сорта (Co, P), типичном для аморфной фазы. Вид спектра ЯМР композиционного порошка Co/Cu незначительно

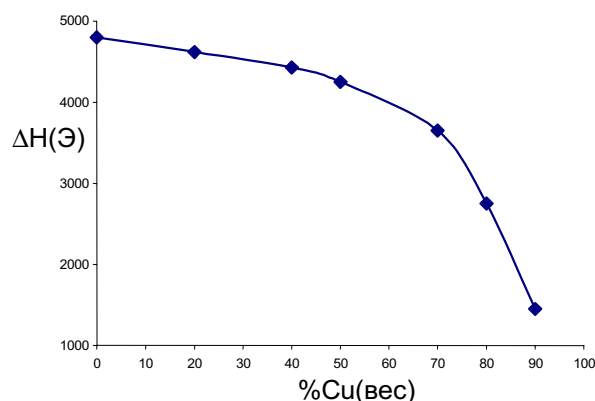


Рис. 4. Зависимость ширины линии ФМР от концентрации меди в композиционных порошках $(Co_{88}P_{12})_{100-x}/Cu_x$

В наших же измерениях наблюдалось уменьшение значения намагниченности, рассчитанной на атом Co, при увеличении весовой доли меди в композиционных порошках $(Co_{88}P_{12})_{100-x}/Cu_x$ (см. рис.6). Таким образом, из-за энергонасыщенности порошков возможно образование метастабильной фазы на этой границе.

О существовании такой фазы на границе раздела «ядро - оболочка» композиционных порошков $(Co_{88}P_{12})_{100-x}/Cu_x$ свидетельствуют и особенности характера зависимости ширины линии ФМР и коэрцитивной силы от содержания меди.

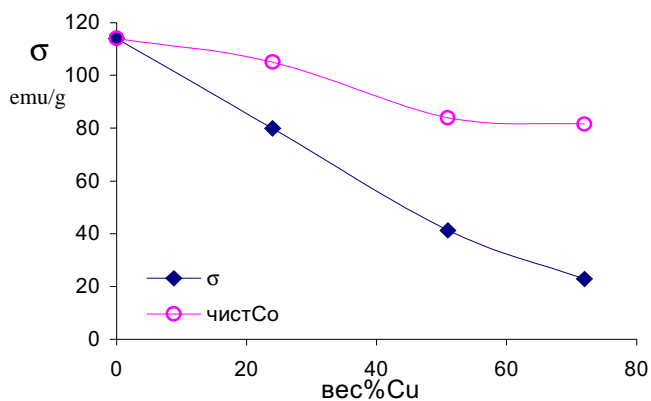


Рис. 6. Зависимость удельной намагниченности насыщения от содержания меди в композиционных порошках $(Co_{88}P_{12})_{100-x}/Cu_x$

отличается от ЯМР спектра порошка Co-P. Характер этого отличия стал ясен после дополнительных исследований.

Отжиг при 100°C, что значительно ниже температуры кристаллизации (~ 300 °C) аморфного Co(P), приводит к формированию составного спектра ЯМР, часть сателлитов которого может относиться к включению одного или двух атомов меди в ближайшее окружение кобальта. (В работе [8] установлено, что замещение атома кобальта в ближайшем окружении на атом меди приводит к сдвигу частоты на 18 ± 3 МГц.) Последнее указывает, что и широкий спектр ЯМР исходного композиционного порошка Co/Cu также является составным и может быть разложен на два пика, один из которых (~170 МГц) может быть отнесён к образованному твёрдому раствору Co-Cu. Отжиг исходного порошка $(Co_{88}P_{12})_{50}/Cu_{50}$ при 500°C приводит к кристаллизации аморфного Co-P и к образованию ГЦК - Co.

Композиционные порошки $Ni_{100-x}P_x/Co_{93}P_7$

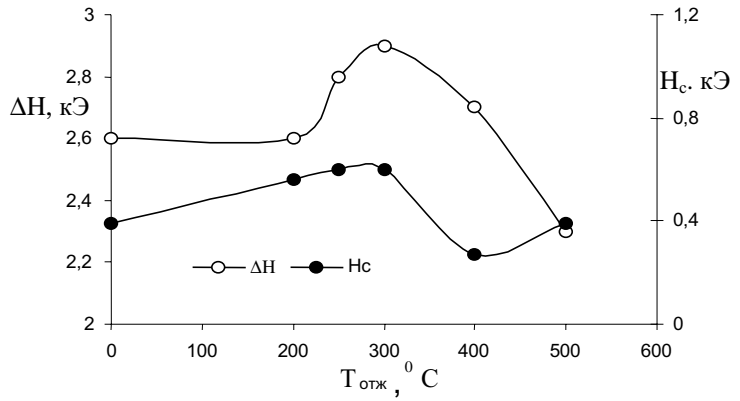


Рис. 7. Зависимости ширины линии резонансного поглощения и коэцитивной силы от температуры отжига композиционного порошка $(Co_{88}P_{12})_{50}/Cu_{50}$

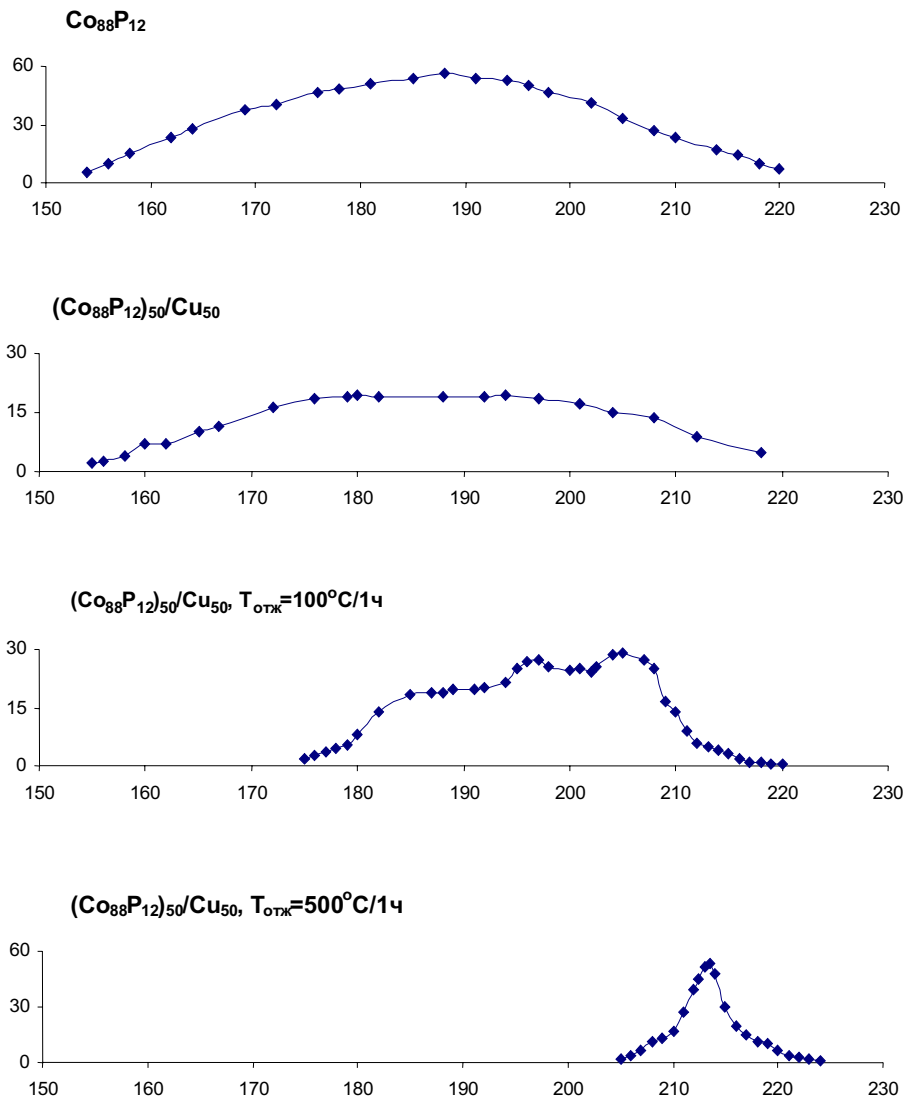


Рис.8. ЯМР-спектры композиционных порошков $(Co_{88}P_{12})_{50}/Cu_{50}$

В отличие от порошков Co(P)/Cu (где величина локальной анизотропии не менялась) для частиц порошка Ni(P)/Co(P) методом магнитоструктурного анализа [6] установлена немонотонная зависимость величины H_a от концентрации фосфора в ядре частицы (см. рис. 9).

Исследование характеристик ФМР для порошков Ni(P)/Co₉₃P₇ и Ni(P) также указывают на немонотонную зависимость ΔH (% P) (рис. 10).

Ширина линии в NiP/CoP порошках имеет большую величину ΔH , чем в Ni-P порошках, что связано с вкладом Co-P слоя, имеющего большую намагниченность. Увеличение значений ΔH в области концентраций фосфора в ядре частицы от 1 до 7 ат. % может быть связано с влиянием поля локальной анизотропии, которое создается за счет включений фосфора, дефектов, пор. При дальнейшем увеличении концентрации фосфора в ядре свыше 7 ат. % наблюдается уменьшение ΔH , которое, по-видимому, обусловлено аморфизацией порошков с сохранением ближнего порядка.

Влияние границы раздела проявляется и на концентрационной зависимости коэрцитивной силы композиционных порошков (рис. 11). Здесь наблюдается качественное различие

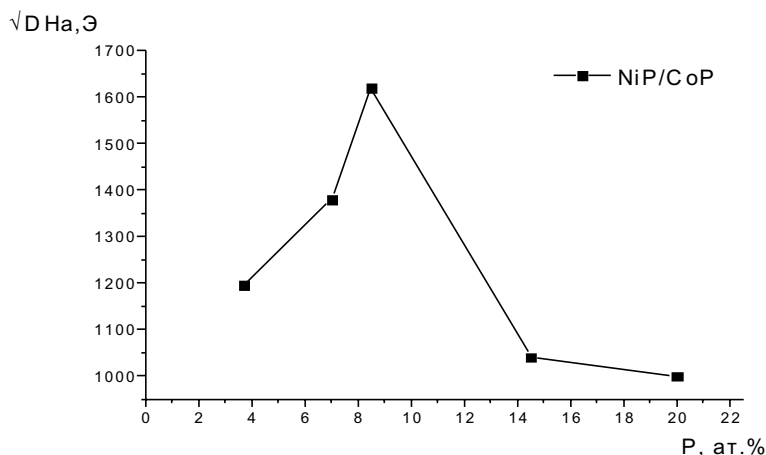


Рис. 9. Концентрационная зависимость поля локальной анизотропии для композиционных порошков $Ni_{100-x}P_x/Co_{93}P_7$

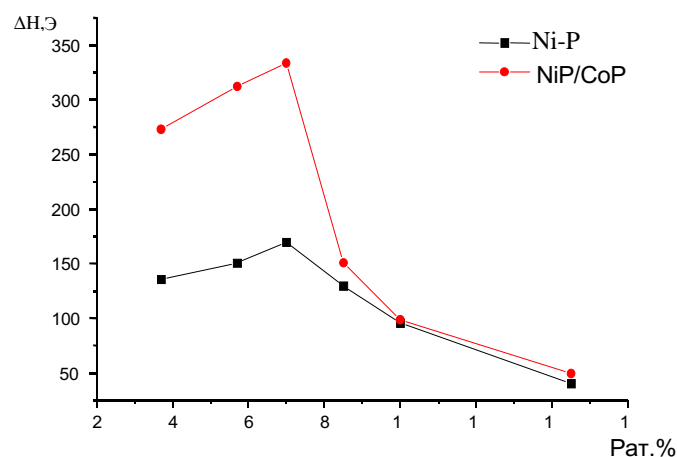


Рис. 10. Концентрационная зависимость ширины линии ФМР композиционных порошков Ni-P и CoP/NiP

свойства композиционных порошков частицы представляли собой ядро из одного сплава, окруженное сферической оболочкой из другого сплава. В качестве объектов исследования были выбраны система с отрицательной энтальпией смешения - Ni-Co, в которой образуется непрерывный ряд твердых растворов, а также система с положительной энтальпией смешения - Co-Cu, где формирование твердого раствора в обычных условиях невозможно.

Показано, что при контакте материалов с положительной энтальпией смешения (порошки CoP/Cu) атомная структура ядра частицы не влияет на атомную структуру оболочки. Тогда как для элементов, образующих непрерывный ряд твердых

хода зависимостей $H_c(x)$ для порошков NiP и NiP/CoP.

Величина H_c зависит от основных магнитных и структурных характеристик как $H_a^{4*}R_c^6/A^3$, где $2R_c$ – размер зерна, а A – константа обмена. Поэтому резкое падение величины H_c (8 ат. % P) может быть обусловлено уменьшением размера зерна R_c в слое сплава Co-8%P. Относительно большое значение коэрцитивной силы композиционных порошков может быть связано с поверхностной анизотропией границы раздела ядро-оболочка.

В работе представлены результаты изучения структуры и магнитных свойств высокодисперсных композиционных порошков $(Co_{88}P_{12})_{100-x}/Cu_x$ и $Ni_{100-x}P_x/Co_{93}P_7$. Для установления влияния различного типа границ «ядро - оболочка» на

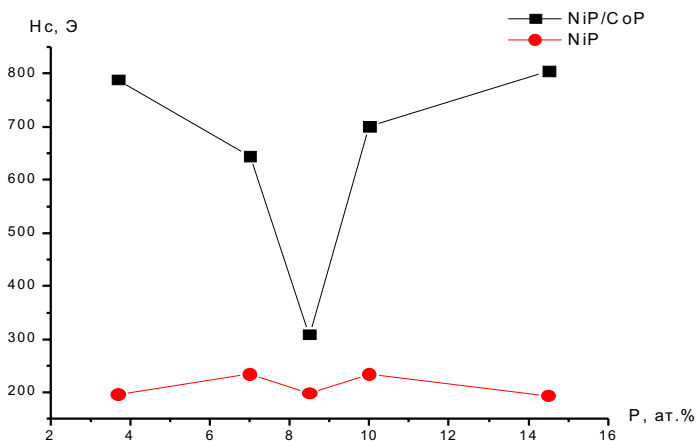


Рис. 11. Концентрационная зависимость коэрцитивной силы композиционных порошков NiP и NiP/CoP.

растворов, атомная структура оболочки композиционных порошков определяется атомной структурой ядра (порошки NiP/CoP). Вместе с тем для порошков CoP/Cu, несмотря на термодинамический запрет на смешиваемость элементов в твердом состоянии, на границе раздела «ядро-оболочка» образуется метастабильная фаза Co-Cu. В то же время формирование композиционных частиц позволяет эффективно менять магнитные характеристики таких материалов. Так, влияние дополнительной границы раздела композиционных порошков NiP/CoP проявляется в изменении хода концентрационных зависимостей коэрцитивной силы и ширины линии ФМР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морохов И.Д. Структура и свойства малых металлических частиц. // УФН.-1981.-Т.133.-вып. 4.-С. 653-692.
2. Петров Ю.И. Физика малых частиц. – М.: Наука, 1982.
3. Горбунова К.М., Никифорова А.А. Физико-химические основы процесса химического никелирования.-М.: Изд-во АН СССР, 1974.
4. R. Iskhakov, L. Chekanova, E. Denisova. Magnetic properties of electroless fine Co-P particles. // IEEE Transaction on Magnetics.-V. 33.-№5.-P. 199 (1977).
5. Исхаков Р. С., Попов Г.В., Карпенко М.М., Низкотемпературный ход намагниченности в аморфных Co-P сплавах. // ФММ.-1983.-Т. 56.-вып.1.-С. 85-93.
6. Игнатченко В.А., Исхаков Р.С., Попов Г.В. Закон приближения к насыщению намагниченности в аморфных ферромагнетиках. // ЖЭТФ.-1982.-Т.82.-№5.-С. 1518-1531.
7. J. Rivas, R.D. Sanchez, A. Gonzalez. Structural and magnetic characterization of cobalt particles coated with Ag. // J. Appl. Phys.-76 (10).-P.6564-6566. (1994).
8. E.H.C.P. Sinnecker, I.S. Oliveira, P. Tiberto, A.P. Guimaraes, Magnetic and structural properties of Cu-Co granular alloys measured with NMR. // JMMM.-218.-P. L132-L136. (2000).