

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ МАГНИТНОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ И СЛУЧАЙНЫХ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ПЛЕНКАХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ Ni-Fe-P.

Д.Е. Прокофьев, С.В. Комогорцев, Л.А. Чеканова*

Проведено экспериментальное определение характеристик неоднородности магнитной микроструктуры: ферромагнитный корреляционный радиус R_c , среднеквадратичной флуктуации средней анизотропии в этой области $\sqrt{\langle D \rangle} < H_a \rangle$ в пленках нанокристаллических сплавов Ni-Fe-P в пермаллоевой области концентраций. Косвенно определены характеристики неоднородности направления локальной магнитной анизотропии: радиус пространственной корреляции R_c и величина константы локальной анизотропии этих пленок.

Показано, что магнитные параметры K и R_c определяются параметрами субмикроструктуры: размером зерна L и внутренними напряжениями σ , причем область локализации внутренних напряжений лежит в пределах R_c . По-видимому, источником локальных напряжений являются границы зерен.

Известно, что в нанокристаллических ферромагнетиках существенную роль в процессах статического намагничивания играют явления, связанные с неоднородным состоянием магнитного момента [1]. Источник этих эффектов - ориентационная неоднородность локальной магнитной анизотропии K и ее конкуренция с обменным взаимодействием A . В случае поликристаллов корреляционные свойства неоднородного состояния ориентации M всегда повторяют корреляционные свойства флуктуаций локальной анизотропии. Здесь справедливо приближение обменно-невоздействующих кристаллитов, которое используется при расчете закона приближения намагниченности к насыщению:

$$\frac{\Delta M}{M_s} = \left(\frac{2 \cdot D^{1/2} \cdot K}{H \cdot M_s} \right)^2, \quad H > H_{ex}. \quad (1)$$

Здесь D - симметричный числовой коэффициент (см. [1]). Для НК ферромагнетиков в области полей, меньших так называемого обменного поля $H < H_{ex}$ ($H_{ex} = 2A/MR_c^2$), изменение корреляционных свойств стохастической магнитной структуры обуславливают изменение характера намагничивания. Закон приближения намагниченности насыщения в этом случае характеризуется видом:

$$\Delta M / M_s = (D^{1/2} H_a / H_{ex})^2 (H_{ex} / H)^{1/2}, \quad H < H_{ex}. \quad (2)$$

Как показано в [2], при дальнейшем понижении поля $H \ll H_{ex}$ в магнитной системе НК ферромагнетиков проявляется эффект Ири и Ма [3]. В этом случае магнитная структура описывается ансамблем слабосвязанных магнитных блоков размером $2R_f$ ($R_f = R_c (H_{ex} / D^{1/2} H_a)^2$). Средняя анизотропия в блоке $\langle K \rangle = K/N^{1/2} = K(R_c/R_f)^{3/2}$. В полях $H \gg D^{1/2} \langle H_a \rangle$ дисперсия намагниченности связана с средней анизотропией $\langle K \rangle$ соотношением:

$$\frac{\Delta M}{M_s} = \left(\frac{2 \cdot D^{1/2} \cdot \langle K \rangle}{H \cdot M_s} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad H_f \ll H < H_{ex}, \quad (3)$$

где $H_f = 2A/MR_f^2$

Наблюдение на эксперименте упомянутых выше эффектов позволяет определять для НК материалов такие важные параметры магнитной микроструктуры, как K , R_c и $\langle K \rangle$, R_f [2]. Однако в реальном эксперименте для многих НК материалов наблюдается лишь корневая зависимость (2),(3) [4-6]. Причиной этого являются высокие значения обменного поля H_{ex} , реализующихся в данных материалах, значительно превышающие возможности экспериментальных установок. Так, например, в работе [4] для НК железа в диапазоне поле от 1 до 40 кЭ наблюдался только корневой закон $\Delta M \sim H^{1/2}$. Такая ситуация позволяет экспериментаторам лишь качественно судить о характеристиках случайной анизотропии (K и R_c). Однако информация об этих параметрах магнитной микроструктуры может быть, на наш взгляд, извлечена с использованием дополнительных экспериментов по изучению структурных параметров материала: величин размера зерна L и внутренних напряжений σ . Экспериментальное исследование параметров магнитной микроструктуры K , R_c и $\langle K \rangle$, R_f и их взаимосвязи с локальными внутренними напряжениями, реализующимися в пленках НК сплавов Ni-Fe-P разного состава, является целью данной работы.

Две серии пленок сплавов Ni-Fe-P разного состава ($X_{Ni} - 91 \div 77$ ат %, $X_P - 2$ ат %) были получены методом химического осаждения [7]. Первая серия пленок толщиной ($d \sim 5000 \text{ \AA}$) получена на медные подложки с целью

накопления сигнала для исследования рассеяния магнитного момента в близи насыщения индукционным методом.

Вторая серия образцов ($d \sim 1500 \text{ \AA}$) получена на стеклянные подложки. Эта серия использовалась для измерения спектров спин-волнового резонанса (СВР) с целью получения величин обменной константы A . Содержание Ni в материале пленки контролировалось рентгеноспектральным методом, содержание P – методом химического анализа.

Измерения $M(H)$ проводили с помощью вибрационного магнитометра в полях до 10 кЭ при комнатной температуре. Намагничивание проводили в плоскости пленки.

Спектры СВР пленок Ni-Fe-P изучали на спектрометре X-band с частотой накачки резонатора 9.2 ГГц при комнатной температуре, в диапазоне волновых векторов ($10^{-5} \div 10^{-6} \text{ см}^{-1}$). При перпендикулярной ориентации пленки относительно внешнего поля были получены спектры СВР, содержащие от 3 до 5 хорошо разрешенных пиков. Резонансные поля спектров СВР позволили рассчитать эффективную величину обменного взаимодействия A из соотношения:

$$H_n = \frac{\omega}{\gamma} + 4\pi M - \frac{2A}{M} k_n^2, \quad (4)$$

где ω - частота, γ - гиромагнитное отношение, M - намагниченность, k_n - волновой вектор n -ой моды спектра СВР.

Структурные исследования пленок нанокристаллических сплавов Ni-Fe-P проводили с помощью рентгеновской дифракции. Длина волны Cu Ka излучения составляла $1,54 \text{ \AA}$. Определение величин размера зерна L и внутренних напряжений σ проводилось методом аппроксимации. Экспериментально полученные величины магнитных A , M и микроструктурных параметров L и σ исследуемых пленок нанокристаллических сплавов Ni-Fe-P подытожены в таб. 1, где звездочкой (*) обозначена серия пленок, полученных на стекло. (Отметим, что близость величин концентраций для пленок, полученных на разные подложки, позволила использовать данные для различных серий в расчетах магнитных и субструктурных параметров.)

Результаты измерения кривых намагничивания $M(H)$ пленок нанокристаллического сплава Ni-Fe-P различного состава приведены на рис. 1.

Согласно теоретическим представлениям для неоднородных нанокристаллических ферромагнетиков в полях, меньших так называемого обменного поля $H_{ex} = 2A/(MR_c^2)$, в процессах намагничивания существенную роль играют обменные корреляции между зернами. Закон приближения намагниченности к насыщению в этом случае описывается выражением (2). Изменение асимптотик (переход от $\Delta M \sim H^{-1/2}$ к $\Delta M \sim H^{-2}$) дает возможность измерить величину поля H_{ex} и рассчитать при использовании величины обмена A , параметра СМС R_c . Регистрация участка кривой $M(H)$, описываемой зависимостью (1), позволяет определить величину поля локальной анизотропии H_a .

На рис. 2 в двойных логарифмических координатах отстроены экспериментальные зависимости $\Delta M/M_s(H)$.

Видно, что кривая $M(H)$ для большинства пленок исследуемых сплавов описывается законом $\Delta M/M_s \sim H^{-1/2}$. Наблюдение этой зависимости свидетельствует, что для НК сплавов Ni-Fe-P величины их обменных полей H_{ex} существенно превышают величины полей H , использованных на эксперименте. В этом случае возможны лишь

Таблица 1

Экспериментально полученные величины магнитных A , M и микроструктурных параметров L и σ исследуемых пленок нанокристаллических сплавов Ni-Fe-P

$X_{Ni}, \text{ at } \%$	$M_s, \text{ Gs}$	$A, 10^{-6} \text{ erg/cm}$	$L, \text{ \AA}$	$\sigma, 10^9 \text{ din/cm}^2$	$D^{1/2} \langle H_a \rangle, \text{ Oe}$	$2R_f, \text{ \AA}$
91,4*		0,4	173	120		
91,1	514				740	290
88,0	564				8	2850
87,8*		0,45	277	24		
84,9*		0,38	330	12		
84,8	416				35	1160
84,0	470				78	920
83,8*		0,5	245	86		
77,4*		0,69	247	57		
76.6	578				23	1900

качественные оценки величин полей случайной анизотропии. В нашем случае, только для пленки $(Ni_{88}Fe_{12})_{98}P_2$ на зависимости $\Delta M(H)$ был обнаружен кроссовер (переход от $\Delta M \sim H^{-1/2}$ к $\Delta M \sim H^{-2}$) (см. рис. 2), что позволило для этой пленки измерить величину H_{ex} и затем вычислить величину $R_c = 110 \text{ \AA}$ величину $H_a = 340 \text{ \text{Э}}$.

Известно, что величина поля локальной кристаллографической анизотропии в сплавах Ni-Fe в пермаллоевой области концентраций $\sim 1 \text{ \text{Э}}$ ($K \sim 10^3 \text{ \text{эрг/см}}$). В нашем случае эта величина $H_a = 340 \text{ \text{Э}}$ ($K \sim 10^5 \text{ \text{эрг/см}}$), что на два порядка больше величины кристаллографической анизотропии. Последнее указывает на магнитоупругий источник локальной анизотропии в этих сплавах.

В координатах $\Delta M/M_s(H^{-1/2})$ (рис.2) экспериментальные кривые описываются выражением вида $y=ax$. Известно, что из величины коэффициента этой линейной зависимости (a) можно вычислить среднеквадратичную флуктуацию поля анизотропии в магнитном блоке $D^{1/2} \langle K \rangle = D^{1/2} 2 \langle K \rangle / M_s$, а также величину магнитного блока $2R_f$. Вычисленные величины $D^{1/2} \langle K \rangle (X_{Ni} \text{ ат\%})$ и $R_f (X_{Ni} \text{ ат\%})$ представлены на рис. 3. Видно, что большим величинам $D^{1/2} \langle K \rangle$, соответствуют малые величины R_f . Последнее обусловлено выражениями для измеренных характеристик неоднородности магнитной микроструктуры:

$$\langle K \rangle \cong \frac{K^4 R_c^6}{A^3}; \quad R_f \cong \frac{A^2}{K^2 R_c^3} \cong \left(\frac{A}{\langle K \rangle} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

т.е. эти величины описываются нелинейными функциями параметров $A(X_{Ni} \text{ ат\%})$, $M_s(X_{Ni} \text{ ат\%})$, $K(X_{Ni} \text{ ат\%})$ и $R_c(X_{Ni} \text{ ат\%})$ соответственно.

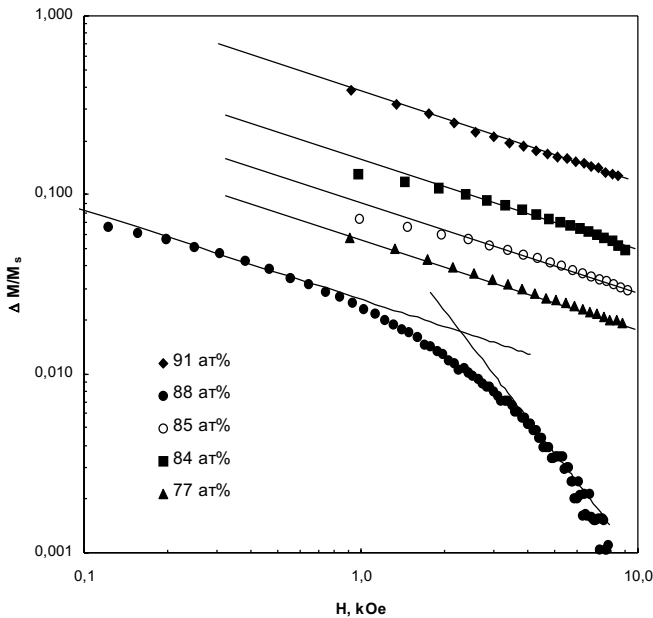


Рис.2. Зависимости относительной дисперсии $\Delta M/M_s(H)$ пленок НК сплавов Ni-Fe-P разных составов

хорошо коррелируют (рис.4). Выявленная корреляция говорит о том, что основной вклад в локальную анизотропию нанокристаллических сплавов Ni-Fe-P обусловлен анизотропией упругих микронапряжений.

Известно, что уменьшение размера зерна до нанометровых приводит к возрастанию уровня упругих микронапряжений в материале. Последнее непосредственно следует из экспериментально установленного закона Холла-Петча:

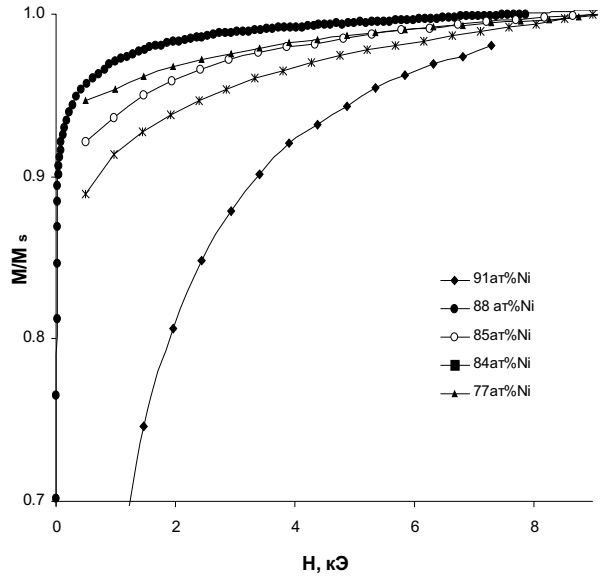


Рис.1. Высокополевые зависимости намагниченности $M(H)$ пленок НК сплавов Ni-Fe-P разных составов

Мы не можем вычислить значения величин K и R_c из прямого эксперимента (за исключением сплава $(Ni_{88}Fe_{12})_{98}P_2$). Однако измеренные величины параметров магнитной микроструктуры $\langle K \rangle$, R_f могут быть использованы для оценок величин K и R_c , так как они связаны с параметрами неоднородности анизотропии K и R_c простым выражением:

$$\langle K \rangle = K/N^{1/2} = K(R_c/R_f)^{3/2}. \quad (6)$$

Приведенное соотношение, при известных $\langle K \rangle$ и R_f позволяет провести оценки неизвестных величин (K , R_c), при использовании следующих предположений (фактически определяющее одно неизвестное):

Первое предположение: $2R_c=L$ (где L – размер зерна либо кластера материала, величина L определяется методом рентгеноструктурного анализа). Это предположение позволило, используя выражение (6), вычислить величину K .

Сопоставление вычисленной зависимости $K(X_{Ni} \text{ \%})$ и независимо измеренной методом рентгеноструктурного анализа зависимости величины внутренних напряжений $\sigma(X_{Ni} \text{ \%})$ показывает, что эти зависимости

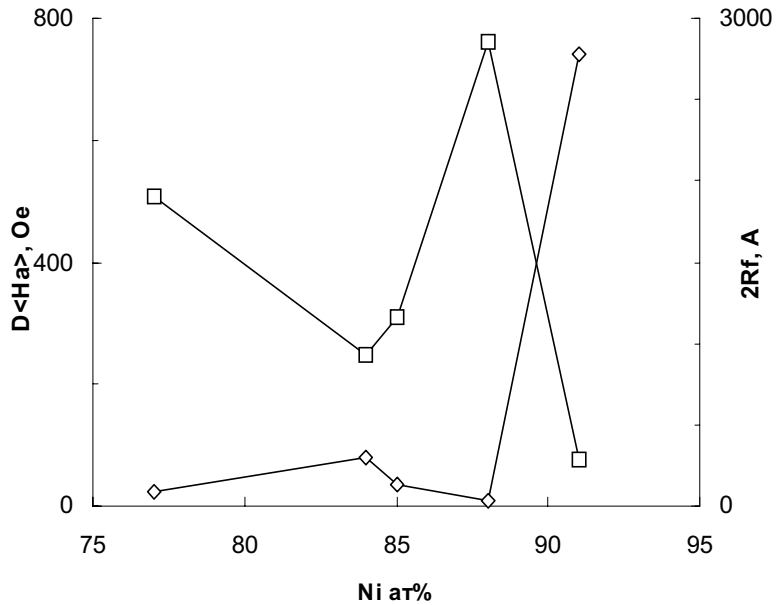


Рис.3. Концентрационные зависимости параметров магнитной неоднородности: $\sqrt{D} \langle H_a \rangle$ (◇) - средняя анизотропия магнитного блока, R_f (□) - корреляционный размер блока

$$\sigma = \sigma_0 + k \cdot L^{-1/2} \quad (7)$$

В нашем случае оказалось, что вычисленная величина локальной анизотропии K , определяемая уровнем внутренних напряжений, также удовлетворяет аналогичному соотношению: $K = K_0 + k \cdot L^{-1/2}$. На рис. 5 представлена указанная зависимость: $K(L^{-1/2})$.

Второе предположение: величина магнитострикции λ в НК сплаве меняется слабо ($\lambda \approx \text{const}$), следовательно, величина K может быть определена по упрощенной формуле: $K = 3/2(\lambda\sigma)$. Проверкой правильности такого предположения послужила корреляция величин $R_c(X_{Ni} \%)$, вычисленной по формуле (2), и размера зерна $L(X_{Ni} \%)$. В этом случае из выражения (2) может быть вычислена величина корреляционного радиуса R_c . На рис. 6 приведены концентрационные зависимости: $L(X_{Ni} \%)$, определенная методом рентгеноструктурного анализа, и концентрационная зависимость $R_c(X_{Ni} \%)$ вычисленная в рамках указанного предположения. Видна хорошая корреляция этих зависимостей (рис. 6).

Как отмечалось ранее, в нанокристаллических материалах магнитная структура описывается ансамблем слабосвязанных магнитных блоков, характеризуемых средней анизотропией $\langle K \rangle$. Намагничивание в этом случае определяется процессами простого вращения магнитного момента в пределах блока. Коэрцитивное поле в модели вращения дается соотношением:

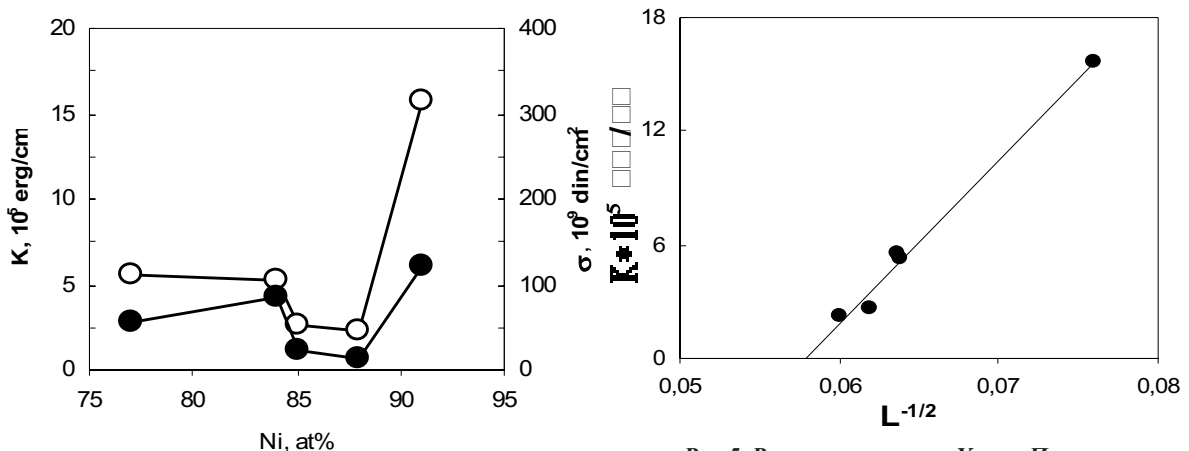


Рис.4. Концентрационные зависимости анизотропии K (●) и внутренних напряжений $\sigma(0)$ пленок НК сплавов Ni-Fe-P.

Рис.5. Реализация закона Холла-Петча для пленок НК сплавов Ni-Fe-P

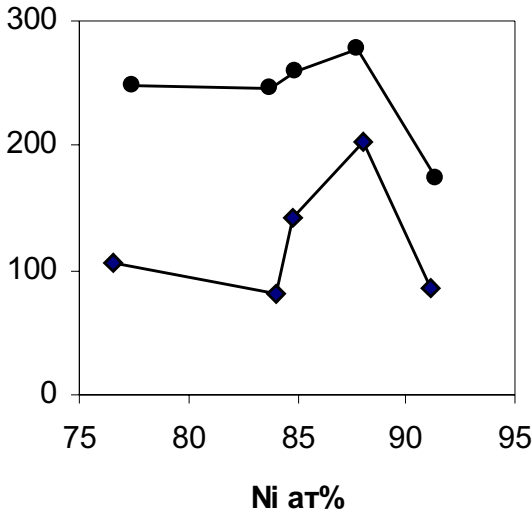


Рис.6. Концентрационная зависимости корреляционного радиуса R_c (◆) и размера зерна L (●) для пленок НК сплавов Ni-Fe-P разного состава

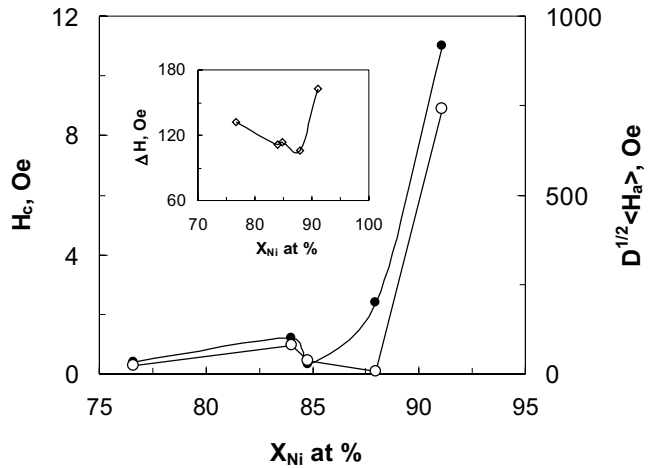


Рис.7. Коэрцитивная поле H_c (●) и среднеквадратичная флуктуация средней анизотропии блока $\sqrt{D} \langle H_a \rangle$ (○) для пленок НК сплава Ni-Fe-P разного состава (на вставке приведена концентрационная зависимость ширины линии ΔH спектров ФМР данных пленок)

$$H_c \approx \frac{K}{M_s} \tag{8}$$

В случае магнитных блоков оно запишется как [8]:

$$H_c \approx p \frac{\langle K \rangle}{M_s} \tag{9}$$

Таким образом, для нанокристаллических ферромагнитных сплавов такая важная техническая характеристика, как коэрцитивное поле H_c , полностью определяется величиной средней анизотропии $\langle K \rangle$ или величиной среднеквадратичной флуктуации поля средней анизотропии $\sqrt{D} \langle H_a \rangle$. На рис.7 приведены величины $\sqrt{D} \langle H_a \rangle$, полученные из кривой намагничивания, и измеренные величины коэрцитивного поля H_c для пленок нанокристаллических сплавов Ni-Fe-P исследуемых составов. Видно, что действительно выполняется соотношение (9). Следует отметить, что также наблюдается корреляция микромагнитной характеристики $\langle K \rangle$ и такой интегральной характеристики, как ширина линии ФМР - ΔH (вставка рис. 7).

В силу справедливости соотношения $\langle K \rangle = K(R_c/R_p)^{3/2}$ величина $\langle K \rangle$, в свою очередь, определяется параметрами не только магнитной микроструктуры (K, R_p), но и наноструктуры: R_c .

Обнаруженная прямая связь такой характеристики магнитной микроструктуры, как $\langle K \rangle$, и интегральных характеристик: коэрцитивной силы H_c и ширины линии ФМР, указывает на то, что направленное изготовление магнитомягких материалов с необходимыми магнитными свойствами может быть проведено путем управления магнитной микроструктурой. Так как $\langle K \rangle \sim K^4 R_c^6 / A^3$, то получить одинаковые величины $\langle K \rangle$ можно либо формируя субмикроструктуру определенного масштаба (R_c), либо меняя (легированием, релаксацией и т.д.) основные магнитные константы (K, A), обусловленные ближним порядком.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Игнатченко В.А., Исаков Р.С. Кривая намагничивания ферромагнетиков с низкомерными неоднородностями // ФММ. – 1992. - Т.8 -С.75-86.
2. Исаков Р.С., Комогорцев С.В., Мороз Ж.М., Шалыгина Е. Е. Характеристики магнитной микроструктуры аморфных и нанокристаллических ферромагнетиков со случайной анизотропией: теоретические оценки и эксперимент // Письма в ЖЭТФ. - 2000.-Т.72.- №12.- С. 872-878.
3. Imry Y., Ma S.-K. Random field Instability of the ordered state of continuous symmetry // Phys. Rev. Lett. – 1975. - V.35.- №21.- P.1399-1401.
4. Grinstaff M.W., Salamon M.B., Suslick K.S. Magnetic properties of amorphous iron // Phys. Rev. B. – 1993. - V.48. - P.269-273.
5. Luffler J.F., Meier J.P., Doudin B., Ansermet J.P., Wagner W. Random and exchange anisotropy in consolidated nanostructured Fe and Ni: Role of grain size and trace oxides on magnetic properties // Phys. Rev. B. – 1998. - V.57.- №5.- P.2915-2924.
6. Hirscher M., Reisseer R., Wurschum R., Schaefer H.E., Kronmüller H. Magnetic after-effect and approach to ferromagnetic saturation in nanocrystalline iron // J.Magn.Magn.Mater. – 1995.-V.146. – P.117-122.
7. Чеканова Л.А., Исаков Р.С., Фиш Г.И. и др. Фазовый переход аморфное состояние – поликристалл в ферромагнитных Co-P пленках // ПЖЭТФ. – 1974. - Т.20. -С.73.
8. Herzer G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets // IEEE Trans. On Magn. – 1990. - V.26.- №5.- P.1397 - 1402.