

05

Магнитоструктурные исследования ферромагнитных нитей сплава CoNi(P) в матрице пористого кремния

© Р.С. Исхаков, С.В. Комогорцев, Л.А. Чеканова, А.Д. Балаев,
В.А. Юзова, О.В. Семенова

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН
Красноярский государственный технический университет

Поступило в Редакцию 8 октября 2002 г.

Экспериментально исследованы магнитные и резонансные свойства сплавов CoNi(P), полученных методом химического осаждения в виде пленки на подложке из монокристаллического кремния и в виде нитей, расположенных внутри линейных пор пористого кремния. Обнаружено, что синтезируемый сплав CoNi(P) одного состава, но разных морфологических модификаций обладает разной степенью неравновесности, что проявляется в приближении намагниченности к насыщению.

В последние годы идет интенсивная отработка технологий получения новых магнитных материалов — магнитных нитей, формируемых осаждением малых частиц с требуемыми свойствами внутрь линейных пор материала носителя, например пористого кремния [1]. Изучение структурных особенностей таких магнитных нитей прямыми дифракционными методами сегодня представляет собой довольно сложную задачу. Дело в том, что при малой объемной доле нитей в данных композитах интегральный метод рентгеновской дифракции оказывается неинформативным, поэтому обычно изучают структуру отдельной нити (освобожденной из матрицы) с помощью просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии [2,3]. Экспериментальные исследова-

ния особенностей микромагнитной структуры ферромагнитных нитей в немагнитной матрице сталкиваются с подобными же трудностями и, по-видимому, в связи с этим к сегодняшнему дню такие эксперименты отсутствуют. При исследованиях особенностей структуры и магнитной микроструктуры нанокристаллических, аморфных сплавов, а также ансамблей малых частиц за последнее десятилетие получил широкое распространение косвенный метод, основанный на анализе кривых приближения намагниченности к насыщению [4–7]. В этой работе мы провели магнитоструктурные исследования сплавов CoNi(P), полученных методом химического осаждения в виде пленки на подложке из монокристаллического кремния и в виде нитей, расположенных внутри линейных пор пористого кремния. Такое исследование дало нам возможность провести сравнение особенностей магнитного отклика, обусловленных как геометрической формой ферромагнитного материала, так и особенностями его структуры.

Слои пористого кремния формировали анодным растворением в водных растворах плавиковой кислоты. Варьировали концентрацию раствора HF:H₂O ($x:y$), плотность тока при анодировании $j = 5 \div 300 \text{ mA/cm}^2$; время анодирования $t = 10 \div 180 \text{ min}$ при постоянном напряжении $U = 10 \text{ V}$. Структура пористых слоев кремния исследовалась на оптическом микроскопе „JENAVERT“ при увеличении 250 и 630 раз. На рис. 1 приведены фотографии сколов для образцов кремния различного типа (после электрохимической обработки), которые мы использовали далее в качестве основы для осаждения ферромагнитных нитей сплава CoNi(P). На фотографиях сколов видны хорошо определенные цилиндрические поры, перпендикулярные поверхности кремниевой пластины диаметром около $1\text{--}2 \mu\text{m}$ и длиной $10\text{--}100 \mu\text{m}$.

Нити сплава CoNi(P) были получены в порах кремниевой пластины в результате гетерогенной реакции восстановления ионов металла из водного раствора солей кобальта (CoSO₄) и никеля (NiSO₄) при использовании в качестве восстановителя гипофосфита натрия (NaH₂PO₂). Температура водного раствора $T = 80^\circ\text{C}$. Также были приготовлены реперные пленки осаждением из того же раствора на полированную поверхность монокристаллического кремния, что дало возможность провести сравнение особенностей магнитного отклика, обусловленных геометрической формой ферромагнитного материала.

Изучение магнитных свойств синтезированных ферромагнитных нитей и планарных покрытий осуществлялось методами ферромагнитного

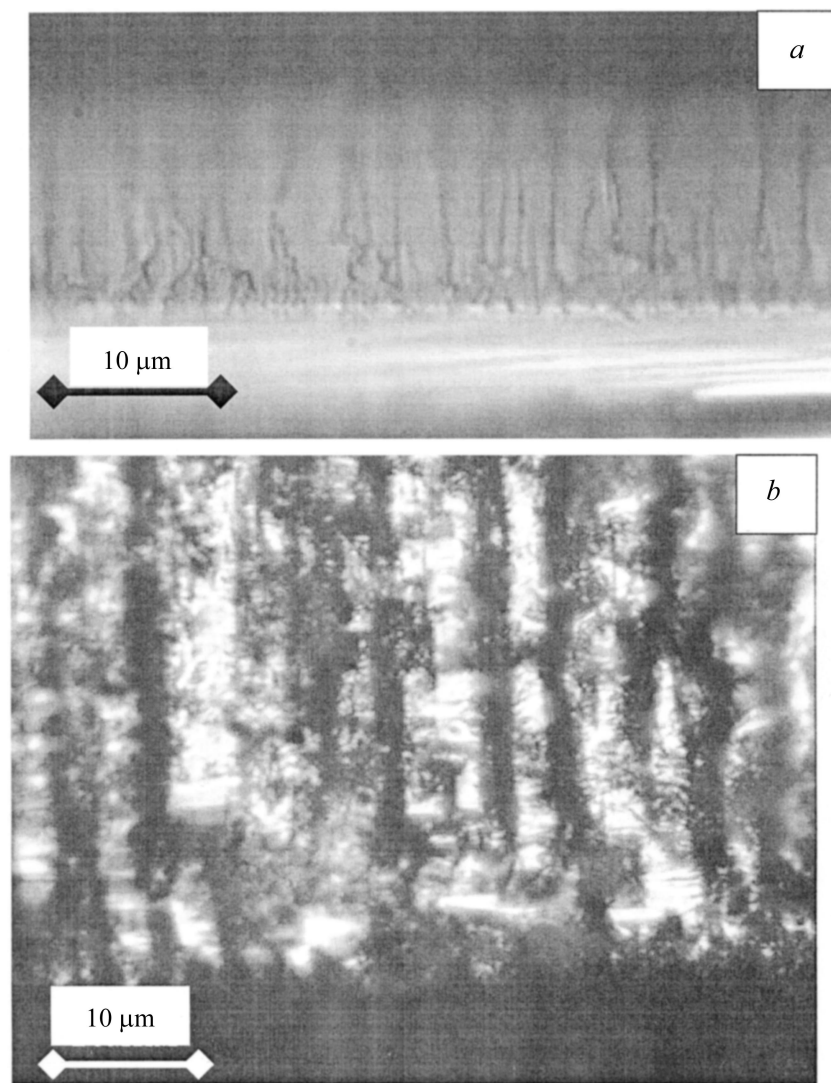


Рис. 1. Сколы пластин монокристаллического кремния, анодированного в водном растворе HF: *a* — HF:H₂O (1:1), $j = 64 \text{ mA/cm}^2$, $U = 10 \text{ V}$, $t = 60 \text{ min}$ (высоколегированный кремний); *b* — HF:H₂O (1:1), $j = 105 \text{ mA/cm}^2$, $U = 10 \text{ V}$, $t = 60 \text{ min}$.

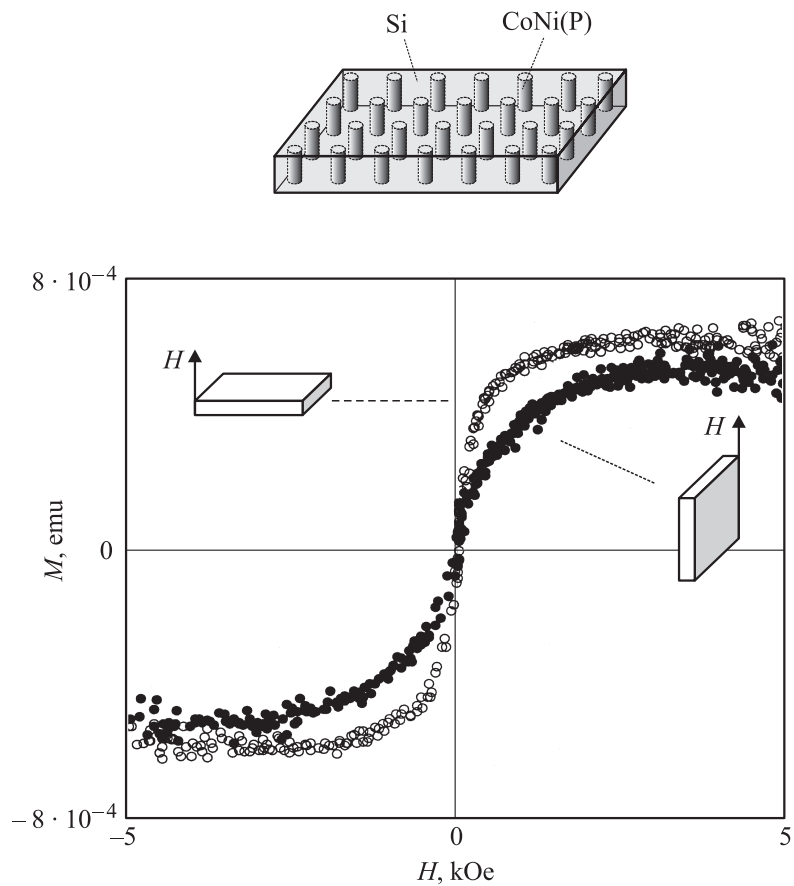


Рис. 2. Кривые намагничивания ферромагнитных нитей CoNi(P) в матрице пористого кремния.

резонанса (ФМР) на стандартном спектрометре ЭПА-2М с частотой $f = 9.2 \text{ GHz}$ и вибрационном магнитометре в диапазоне полей от 0 до 10 кОе.

Кривые намагничивания, полученные в различных геометриях эксперимента, а также исследования ФМР выявили магнитную анизотропию, ориентированную вдоль направления линейных пор и перпендикулярно

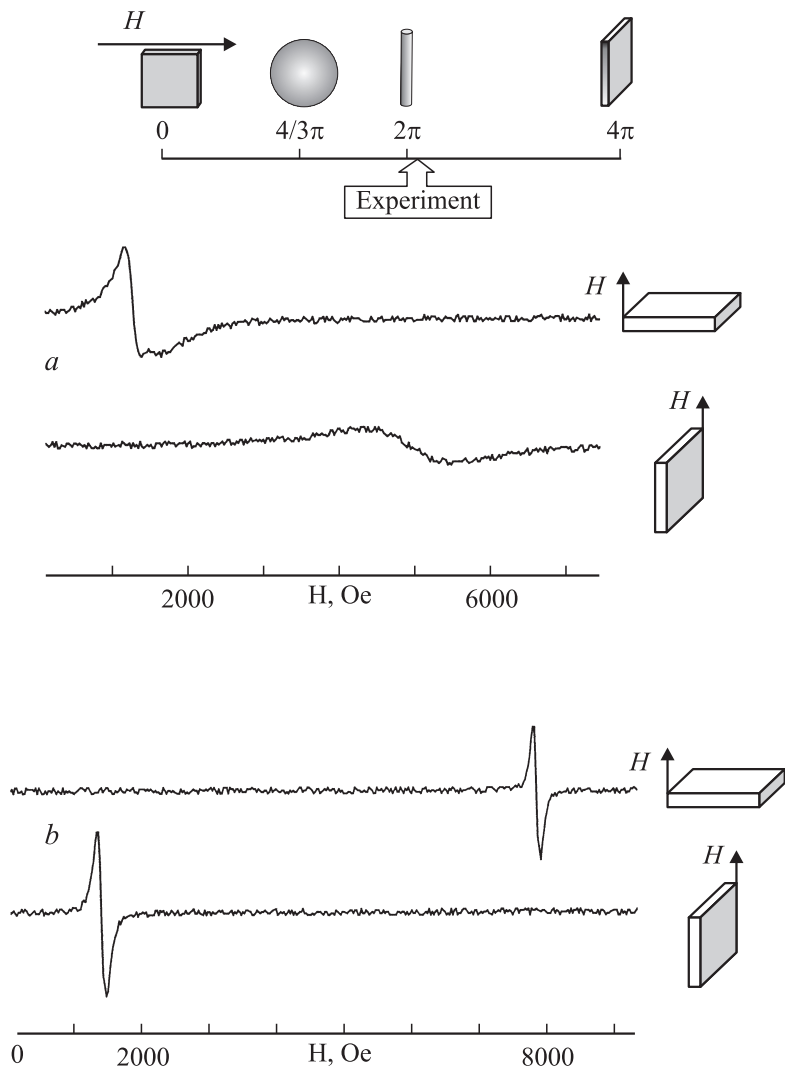


Рис. 3. Спектры ФМР: a — магнитных нитей сплава CoNi(P) в пористом кремнии; b — спектры пленок CoNi(P), полученные в различных геометриях эксперимента.

плоскости кремниевых пластин (рис. 2, 3). По измерениям ферромагнитного резонанса была установлена природа этой анизотропии — анизотропия формы. На рис. 3 приведены спектры ФМР магнитных нитей сплава CoNi(P) в пористом кремнии и спектры пленок CoNi(P), полученные в различных геометриях эксперимента. Величины резонансных полей H_p этих образцов при одинаковой ориентации кремниевой пластины и внешнего поля значительно отличаются. Причина этого отличия — различные морфологические модификации одного и того же магнитного материала. Действительно, величина поля ферромагнитного резонанса H_r определяется следующим выражением [8]:

$$\omega_H = |\gamma| \cdot \left\{ [H_r + (N_x - N_z) \cdot M_z] \cdot [H_r + (N_y - N_z) \cdot M_z] \right\}^{1/2}, \quad (1)$$

здесь $|\gamma| = 2.8 \text{ МГц/Ое}$, M_z — эффективная намагниченность образца, N — это размагничивающий фактор — величина, напрямую связанная с формой ферромагнитного образца. С помощью данной формулы из резонансных полей пленки сплава CoNi(P) ($N_x = N_y = 0$, $N_z = 4\pi$ для $H \perp$ плоскости пленки и $N_z = N_y = 0$, $N_x = 4\pi$ для $H \parallel$ плоскости пленки) мы определили величину намагниченности сплава CoNi(P): $M_z = 450 \text{ Г}$. Зная экспериментальную величину M_z , мы оценили величину размагничивающего фактора N сплава CoNi(P), осажденного в пористый кремний путем подстановки величин резонансных полей в формулу (1) (при естественном допущении $N_x = N_y = N \neq N_z$). Величина N оказалась близка к 2π , т. е. к величине размагничивающего фактора для идеального ферромагнитного цилиндра (см. вставку на рис. 3). Это означает, что синтезируемый в пористом кремнии сплав CoNi(P) представляет собой ансамбль хорошо определенных ферромагнитных нитей цилиндрической формы. На специально приготовленных пленках сплава CoNi(P) (того же состава) для $H \perp$ плоскости пленки был также измерен спектр спин-волнового резонанса, из которого с помощью стандартных формул [8] мы рассчитали величину константы обменного взаимодействия: $A = 0.3 \cdot 10^{-6} \text{ эрг/см}$.

Изучение магнитной анизотропии и характеристик магнитной микроструктуры сплава CoNi(P) различной морфологии осуществлялось с помощью методов, развитых в работах [6,9,10]. Следуя развитым в этих работах подходам, были выполнены измерения кривых намагничивания до насыщения, а также проведен их анализ. В основном анализировались кривые намагничивания, измеренные при ориентации

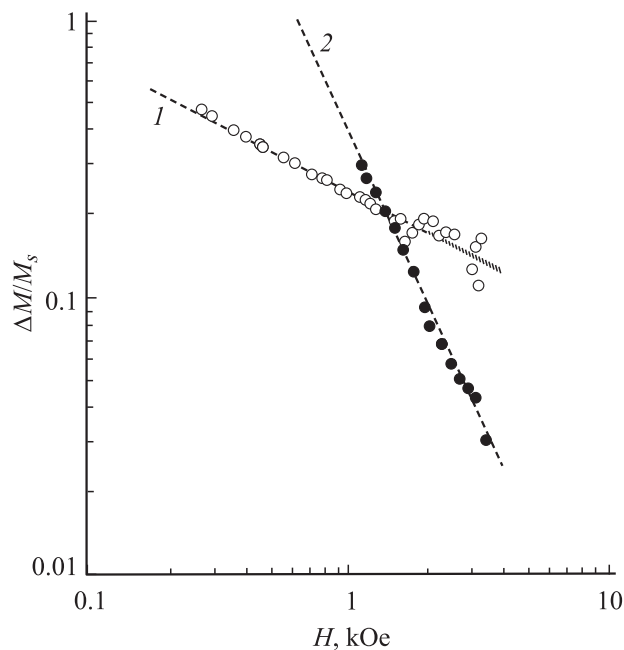


Рис. 4. Кривые намагничивания до насыщения: 1 — магнитных нитей сплава CoNi(P) в пористом кремнии; 2 — пленок CoNi(P), осажденных на монокристаллический кремний.

внешнего поля параллельно оси легкого намагничивания образца (для исключения эффектов, связанных с фактором формы).

Приближение намагниченности к насыщению в пленке CoNi(P), осажденной на кремниевую пластину, характеризуется зависимостью $M \sim H^{-2}$ (рис. 4). Эта зависимость характерна для приближения намагниченности к насыщению в поликристаллических магнетиках, что позволило нам описать экспериментальную кривую приближения к насыщению законом Акулова [11]:

$$\frac{M(H) - M_s}{M_s} = \left(\frac{D^{1/2} H_a}{H} \right)^2, \quad (2)$$

и таким образом определить для этого сплава величину средне-квадратичной флуктуации поля локальной магнитной анизотропии:

$D^{1/2}H_a = 600$ Ое. В исследованных нитях CoNi(P) в пористом кремнии приближение намагниченности к насыщению в диапазоне от 1 до 5 кОе осуществляется как $M \sim H^{-1/2}$ (рис. 4). Такая степенная зависимость характерна для аморфных и нанокристаллических магнитных материалов. Дело в том, что необходимым условием существования этой асимптотики является неравенство $R_e < \delta = (A/K)^{1/2}$ [6], где R_c — это величина корреляционного радиуса локальной анизотропии (в нанокристаллических сплавах $2R_c$ приблизительно равна размеру зерна), а величина δ в магнитных сплавах 3-d металлов, как известно, порядка $200 \div 400$ Å. Согласно данной оценке, размер зерна сплава CoNi(P) в синтезированных нитях не превышает сотни ангстрем, т.е. сплав в материале нитей находится в нанокристаллическом состоянии. Поскольку диаметр нити равен диаметру поры и составляет $1 \div 2 \mu\text{m}$, т.е. много больше размера зерна, то из анализа $M(H)$ следует, что в пористом кремнии в пределах цилиндрической поры данные ферромагнитные нити формируются нанозернами сплава, упакованными трехмерным образом. Действительно, согласно работе [10], в случае, если размерность системы обменно-связанных зерен равна 3, показатель степени в законе приближения намагниченности к насыщению должен быть равен $-1/2$, что мы и наблюдаем на измеренных в этих образцах кривых намагничивания. Описывая приближение к насыщению теоретическими выражениями [6]:

$$\frac{M(H) - M_S}{M_S} = \left(\frac{D^{1/2} \langle H_a \rangle}{H} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

мы получаем возможность измерить величину $D^{1/2} \langle H_a \rangle$ — среднеквадратичную флуктуацию поля анизотропии магнитного блока, сформированного обменно-связанными зернами нанокристаллического сплава. Величина $D^{1/2} \langle H_a \rangle$ для нашего случая оказалась равной 64 Ое. Параметр $D^{1/2} \langle H_a \rangle$ характеризует магнитную микроструктуру магнитного нанокристаллического сплава и может быть использован для оценки размера области однородной намагниченности — магнитного блока по формуле $R_f = (2A/D^{1/2} \langle H_a \rangle M)^{1/2}$ [6]. Используя величину обменной константы сплава CoNi(P), измеренную методом СВР, мы получили оценку величины $R_f = 460$ Å, которая оказалась значительно меньше диаметра нитей CoNi(P) ($\sim 1 \mu\text{m}$).

Итак, мы обнаружили, что синтезируемый сплав CoNi(P) одного состава, но разных морфологических модификаций (в виде пленки на

подложке из монокристаллического кремния и в виде нитей, расположенных внутри линейных пор пористого кремния) характеризуется различными зависимостями приближения намагниченности к насыщению. Причиной этого различия является различный уровень дефектности структуры исследованных материалов. Материал ферромагнитных нитей характеризуется корреляционным радиусом локальной анизотропии R_c порядка сотни ангстрем, материал же пленки характеризуется, по крайней мере, на порядок большими величинами R_c , а следовательно, обладает значительно меньшей степенью неравновесности.

В заключение отметим, что полученный композиционный материал — пористый кремний с ферромагнитными нитями в линейных порах — должен обладать своеобразным откликом электрофизических свойств на внешнее магнитное поле. Однако результаты исследования электрофизических и гальваномагнитных свойств этого материала — тема отдельной статьи.

Список литературы

- [1] Гусев С.А., Короткова Н.А., Розенштейн Д.Б. и др. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 11. С. 50–53.
- [2] Fert A., Piraux L. // JMMM. 1999. V. 200. P. 338–358.
- [3] Sellmyer D.J., Zheng M., Skomski R. // J. Phys: Condens. Matter. 2001. V. 13. P. R433–R460; Zheng M., Skomski R., Liu Y. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. V. 12. P. L497–L503.
- [4] Perez J.P., Dupuis V., Tuailon J. et al. // JMMM. 1995. V. 145. P. 74–80.
- [5] Löffler J.F., Meier J.P., Doudin B. et al. // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 2915–2924.
- [6] Исхаков Р.С., Комогорцев С.В., Мороз Ж.М. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 72. В. 12. С. 872–878.
- [7] Исхаков Р.С., Комогорцев С.В., Балаев А.Д. и др. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. В. 17. С. 37–44.
- [8] Киттель Ч. Ферромагнитный резонанс. М.: ИЛ, 1962. 46 с.
- [9] Игнатченко В.А., Исхаков Р.С., Попов Г.В. // ЖЭТФ. 1982. Т. 82. С. 1518–1531.
- [10] Игнатченко В.А., Исхаков Р.С. // ФММ. 1992. В. 6. С. 75–86.
- [11] Акулов Н.С. // Zs. Phys. 1931. V. 69. P. 278–281.