

Ширина линии ферромагнитного резонанса в высокодисперсных порошках сплавов Co–P, полученных в кристаллическом и аморфном состояниях

© Р.С. Исхаков, Л.А. Чеканова, Е.А. Денисова

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

E-mail: rauf@iph.krasnoyarsk.su

(Поступила в Редакцию 19 августа 1998 г.)

Исследованы резонансные характеристики (неоднородная ширина линии ФМР ΔH) в высокодисперсных порошках ($d = 0.1–3 \mu\text{m}$) кристаллических и аморфных Co–P сплавов в зависимости от состава, размеров частиц и атомной структуры. Установлено, что ΔH порошков аморфных Co–P сплавов в 2–3 раза превышает ΔH кристаллических Co–P порошков. Последнее обусловлено, согласно проделанным исследованиям, термодинамически стимулированным выделением в аморфном состоянии Co–P порошков немагнитных включений Co_2P , являющихся эффективным каналом релаксации.

Метод ферромагнитного резонанса (ФМР) широко применяется для исследования аморфных ферромагнитных сплавов, полученных разнообразными технологическими способами в виде тонких пленок, фольг и покрытий [1–4]. Магнитные свойства этих материалов (статические, квазистатические и СВЧ-характеристики) во многом определяются их составом и структурой.

В последние годы аморфные сплавы разными способами (см., например, [5]) получают в виде малых частиц: ультрадисперсных ($d = 10–100 \text{ nm}$), высокодисперсных ($d = 0.1–4 \mu\text{m}$) и дисперсных ($d > 5 \mu\text{m}$).

Исследованиями установлено, что магнитные свойства аморфных малых частиц существенно отличаются от аналогичных, характеризующих аморфные пленки, фольги и покрытия идентичного состава [6].

В настоящей работе приведены результаты исследования резонансных характеристик (неоднородная ширина линии ФМР ΔH) в высокодисперсных Co–P порошках различных составов, размеров и структуры. Цель работы — выявить различия и сходства зависимостей ΔH в Co–P сплавах, полученных одной и той же технологической методикой в разных морфологических модификациях (порошки, пленки). Особый интерес в данном исследовании представляет проверка выдвинутого в [2] предположения, согласно которому неоднородная ширина линии ФМР ΔH в аморфных сплавах полностью определяется величинами поля локальной анизотропии H_a , существующей в этих сплавах на микроскопических масштабах.

1. Эксперимент

Высокодисперсные порошки Co–P сплавов были получены методом химического осаждения из водных растворов ($T = 80^\circ\text{C}$) солей Co (CoSO_4) при использовании в качестве восстановителя гипофосфита натрия (NaH_2PO_2). Затем они промывались в дистиллированной воде и ацетоне для пассивации поверхности частиц.

Концентрация фосфора определялась методом химического анализа (точность — $\pm 0.5 \text{ at.}\% \text{ P}$). Размеры частиц находились из обработки электронно-микроскопических изображений, полученных на электронном микроскопе JEM-100C. Предварительно промытый порошок седиментационной методикой сортировался на шесть фракций, различающихся средним диаметром частиц (0.1; 0.3; 0.7; 1; 2 и $3 \mu\text{m}$). Электронно-микроскопические изображения для каждой фракции содержали порядка 200 частиц, что позволило построить гистограмму распределения частиц по размеру, определить средний диаметр частиц и среднеквадратическое отклонение.

Для определения атомной структуры порошков Co–P сплавов были проведены дифракционные исследования (дифрактометр ДРОН-3) с использованием $\text{Cu K}\alpha$ излучения. Ширина линии ФМР ΔH измерялась на стандартном спектрометре ЭПА-2М (частота 9.2 GHz). Поле локальной анизотропии вычислялось в области приближения намагниченности к насыщению по методу, разработанному в [7]. Кривая намагничивания $M(H)$ измерялась на вибрационном магнитометре в области полей от 0 до 14 кОе.

2. Результаты

Химический анализ показал, что порошки Co–P сплавов, в зависимости от технологических режимов процесса химического осаждения (концентрация гипофосфита, pH раствора), содержали концентрацию фосфора от 4 до 27 at.%. Концентрация фосфора (x) в твердом растворе Co–P влияла на форму образующихся частиц. Морфологический анализ электронно-микроскопических изображений свидетельствует о преимущественной форме в виде шестигранной призмы частиц $\text{Co}_{100-x}\text{P}_x$ с содержанием $x \leq 9 \text{ at.}\%$ и о идеальной сферической форме частиц $\text{Co}_{100-x}\text{P}_x$, начиная с $x \geq 12 \text{ at.}\%$. Результаты рентгеноструктурного анализа согласуются с данными морфологического анализа. Типичные рентгенограммы

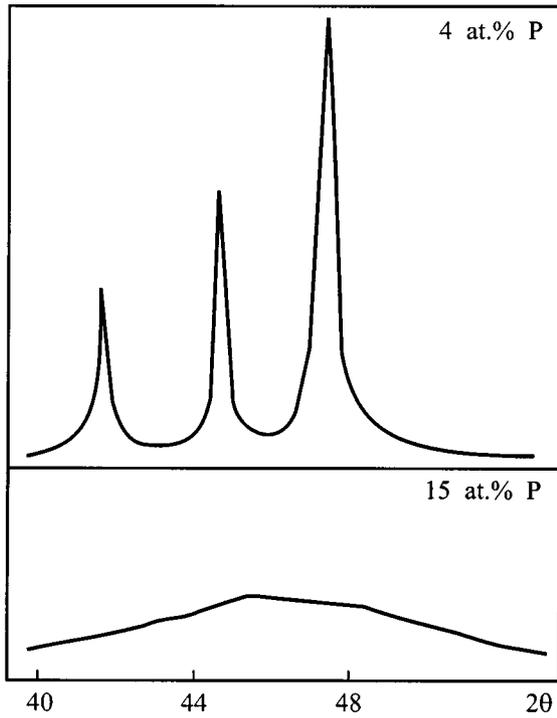


Рис. 1. Дифракционные кривые порошков кристаллических и аморфных сплавов Co-P с концентрацией фосфора: 4 at.%, 15 at.%.

порошков с разным содержанием фосфора приведены на рис. 1. Порошки Co-P сплавов с содержанием фосфора менее 9 at.% P, характеризовались рентгенограммами с набором рефлексов, свидетельствующем о гексагональной плотноупакованной структуре (ГПУ) частиц порошка. Рентгенограммы порошков $\text{Co}_{100-x}\text{P}_x$ ($x \geq 12$ at.%) содержали один размытый пик, центрированный около $d_{hkl} = 2.01 \text{ \AA}$ с шириной $\sim 10^0$ (2θ). Такие дифракционные кривые свидетельствуют об аморфной структуре частиц данных порошков. (Согласно рентгеноструктурному анализу, порошки Co-P сплавов в области от 9 до 11 at.% P представляли собой смесь кристаллической (ГПУ) и аморфной фаз.) Порошки Co-P, полученные в области концентраций фосфора $x > 20$ at.% (заэвтектическая область диаграммы плавления Co-P), также характеризовались примесью кристаллической фазы. Рентгеноструктурные данные свидетельствуют об образовании в этом случае кристаллического фосфида Co_2P — при концентрации фосфора 27 at.% дифракционная кривая в основном сформирована рефлексами этого химического соединения.

Результаты измерения ширины линии ФМР исходных порошков Co-P (неразделенных на фракции по размерам) с различной концентрацией фосфора, представлены на рис. 2, а. Ширина линии ΔH для кристаллических порошков характеризуется величинами 1.5–2 кОе, а для аморфных порошков — величинами 4–5 кОе. Отметим, что величина ширины линии ФМР аморфных ферромагнитных сплавов, приготовленных в виде пленок фольги

и покрытий, как правило, не превышает нескольких сотен эрстед (см., например, [2,3]). Еще одно отличие концентрационной зависимости $\Delta H(x)$ в порошках Co-P от аналогичных зависимостей $\Delta H(x)$ в пленках Co-P заключается в следующем. Концентрационный фазовый переход "кристаллический твердый раствор-аморфное состояние сплава", регистрируемый рентгеноструктурным анализом, на кривой ΔH (at.% P) в пленках Co-P не проявляется [2]; на концентрационной зависимости ΔH (at.% P) в порошках Co-P этот переход проявляется в виде скачкообразного увеличения ΔH в два-три раза в области критической концентрации $x_c = 10$ at.% P.

Результаты измерения кривой намагничивания $M(H)$ в порошках Co-P показали, что в области приближения намагниченности к насыщению высокополевая часть этой кривой удовлетворяет зависимости $M(H) = M_0(1 - DH_a^2/H^2)$. Последнее позволило определить концентрационную зависимость намагниченности насыщения $M_0(x)$ и вычислить величины поля локальной анизотропии H_a , характеризующие частицы порошка. (Согласно [7], 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 магнитокристаллографической анизотропии.) Оказалось, что при увеличении концентрации фосфора в порошках Co-P, величины M_0 монотонно убывают. Однако в отличие от линейных зависимостей $M_0(x)$, найденных [7–9] для пленок и покрытий Co-P сплавов,

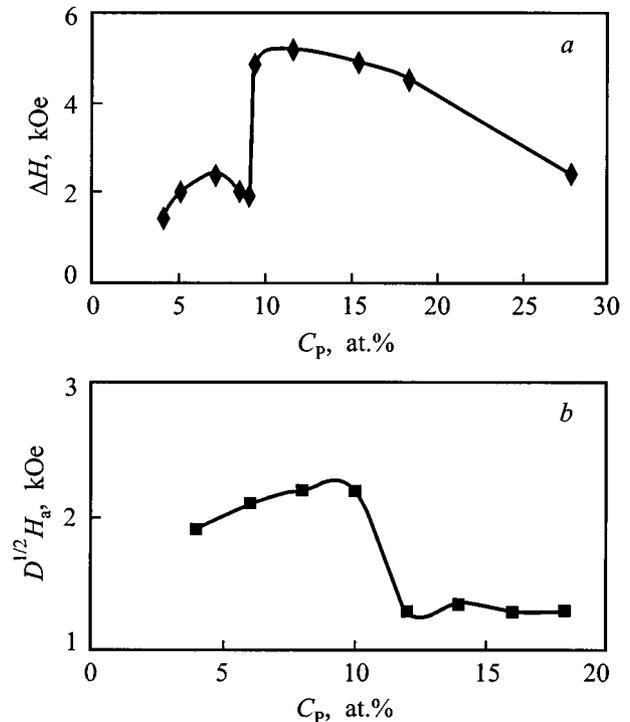


Рис. 2. а — концентрационная зависимость ширины линии ΔH для порошков Co-P сплавов, б — концентрационная зависимость величины поля локальной анизотропии H_a для порошков Co-P сплавов.

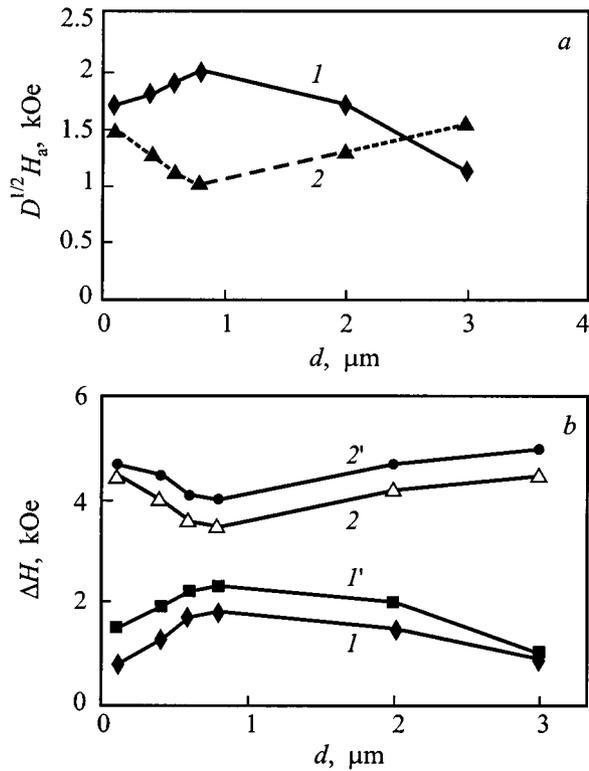


Рис. 3. *a* — зависимость величины поля локальной анизотропии H_a от среднего диаметра частиц Co–P порошка: 1 — 4 at.% P, 1' — 6 at.% P, 2 — 15 at.% P, 2' — 18 at.% P. *b* — зависимость ширины линии ΔH от среднего диаметра частиц Co–P порошка: 1 — 4 at.% P, 2 — 15 at.% P.

здесь в области $x = x_c$ наблюдается изменение градиента $\partial M_0 / \partial x$ с величиной $\approx 37 \text{ G/at.\%P}$ к величине, равной 45 G/at.\%P . Концентрационная зависимость вычисленных величин поля локальной анизотропии H_a для порошков представлена на рис. 2, *b*. Видно, что величина поля локальной анизотропии H_a чувствительна к концентрационному фазовому переходу кристаллического твердого раствора Co–P в аморфное состояние: в области $x = x_c$ регистрируется скачкообразное уменьшение величины H_a в два раза. Последнее отличает концентрационный ход зависимости $H_a(x)$ в порошках Co–P от аналогичной зависимости, измеренной ранее на покрытиях Co–P [7].

Измерение статических и резонансных характеристик рассортированных по среднему размеру частиц d фракций Co–P порошка, позволило изучить влияние размеров частиц на эти магнитные характеристики. Оказалось, что в зависимости от типа атомной структуры частиц — кристаллическая или аморфная — функциональная зависимость измеряемых характеристик от величины d различна. Так, намагниченность насыщения M_0 аморфных порошков ($11 \text{ at.\%P} < x \leq 20 \text{ at.\%P}$) при изменении размера d частиц Co–P порошка, в пределах экспериментальной точности измерения, остается постоянной. Для кристаллических же порошков Co–P величина M_0

при увеличении d от 0.1 до $3 \mu\text{m}$ уменьшается на 15%. Величина поля локальной анизотропии H_a (рис. 3, *a*) при увеличении среднего размера частицы Co–P порошка для кристаллических частиц растет линейной вплоть до $d = 1 \mu\text{m}$ (изменение H_a составляет 35%), а затем с ростом d до $3 \mu\text{m}$ уменьшается на 40%. Для частиц Co–P порошка с аморфной структурой, зависимость $H_a(d)$ (рис. 3, *a*) следующая: при увеличении среднего размера частицы до $d = 0.7 \mu\text{m}$ величина H_a линейно уменьшается (в пределах 30–20% в зависимости от содержания P в порошках) и при дальнейшем росте d величина H_a увеличивается (на 15–25%).

Результаты измерения зависимостей ширины линий ФМР $\Delta H(d)$ для аморфных и кристаллических порошков Co–P представлены на рис. 3, *b*. Видно, что ход зависимости ΔH от размера частицы в основном определяется структурным состоянием частиц: для кристаллических порошков $\Delta H(d)$ представляет собой выпуклую кривую с максимальной величиной ΔH при $d = 1 \mu\text{m}$, а для аморфных порошков $\Delta H(d)$ — вогнутую кривую с минимальной величиной ΔH также при $d = 1 \mu\text{m}$. Отметим, что относительное отклонение величины ΔH на кривых $\Delta H(d)$ для кристаллических частиц более выражено, чем для аморфных.

3. Обсуждение

Экспериментальные кривые $\Delta H(x)$, $H_a(x)$ и $\Delta H(d)$ и $H_a(d)$, представленные на рис. 2 и 3, обращают на себя внимание двумя обстоятельствами. Это качественно подобный ход зависимостей $\Delta H(d)$ и $H_a(d)$ как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях и существенно различающиеся — направлением скачка величин ΔH и H_a в области $x \approx x_c$ — концентрационные зависимости $\Delta H(x)$ и $H_a(x)$. Корреляция кривых $\Delta H(d)$ и $H_a(d)$ согласуется с предположением, выдвинутым в [2] по результатам экспериментального изучения зависимостей $\Delta H(x)$ и $H_a(x)$ в пленках и покрытиях Co–P сплавов. Следовательно, в порошках Co–P сплавов ширина линии ФМР может быть представлена как сумма двух вкладов: $\Delta H(x, d) = \Delta H_u(x, d) + \Delta H_{1,a}(x, d)$, где $\Delta H_{1,a}$ — вклад в интегральную ширину линии, обусловленный локальной анизотропией, ΔH_u — вклад некоего источника, создающего каналы "релаксации", что отражается в увеличении ширины линии ФМР и доминирующего в аморфном состоянии порошков. (Подробный анализ возможных источников релаксации см., например, в [10].) Происхождение этого источника предстоит выяснить, анализируя представленные экспериментальные результаты. В начале рассмотрим диаграмму состояния Co–P порошков и сопоставления ее с диаграммой состояния пленок и покрытий Co–P сплавов, которые, по-видимому, характеризуются неравенством $\Delta H_u \ll \Delta H_{1,a}$.

Пленки и покрытия Co–P сплавов, полученные методом химического осаждения, в области концентраций от 1 до 20 at.% P представляют собой метастабильные твердые растворы (типа замещения), на что указывает

линейный ход зависимостей $M_0(x)$, наблюдаемый в [7–9]. Градиент $M_0(x)$ в этом случае обусловлен электронными механизмами переноса p -электронов P в d -зону Co и не зависит от типа структурного упорядочения твердого раствора [11]. Действительно, пленки и покрытия Co–P сплавов в области концентраций 1–4 at.% P характеризуются гексагональной плотноупакованной структурой (ГПУ), в области 5–8 at.% P — гранцентрированной кубической структурой (ГЦК), в области 9–20 at.% P — аморфной структурой, однако критические концентрации $x_{i,c}$ этих концентрационных фазовых переходов на линейной зависимости $M_0(x)$ не проявились. Отметим также результаты работы [12], в которой методом ЯМР было показано, что ближний порядок в пленках аморфных Co–P сплавов характеризуется ГЦК симметрией. Последнее и послужило (как показано в [2,7]) причиной того, что переход ГЦК Co–P → аморфное состояние, в пленках, в отличие от перехода ГПУ Co–P → ГЦК Co–P, на кривых $\Delta H(x)$ и $H_a(x)$ не проявился.

Диаграмма состояния порошков Co–P сплавов имеет качественно другой вид — здесь отсутствует область ГЦК кристаллических состояний. Порошки Co–P сплавов в области 1–8 at.% P имеют ГПУ структуру, а в области 10–20 at.% — аморфную структуру. Сопоставление кривой $H_a(x)$ с аналогичной зависимостью для пленок [7], вследствие скачкообразного уменьшения величины H_a в области концентраций $x \approx x_c$, позволяет предположить, что ближний порядок в порошках аморфных Co–P сплавов (так же как и в пленках) характеризуется ГЦК симметрией. Этому предположению соответствует вид дифракционной кривой аморфных порошков (рис. 1), который может быть получен уширением линии [111] ГЦК решетки по формуле Дебая–Шеррера. Заметим, что уширение по этой формуле рефлексов ГПУ решетки приведет к несимметричной дифракционной кривой, что противоречит экспериментальной кривой, представленной на рис. 1. Следовательно, концентрационный переход “ГПУ Co–P → аморфное состояние” сопровождается уменьшением вклада $\Delta H_{1,a}$ в интегральную ширину линии ФМР в области x_c . Последнее означает, что источник релаксации, обуславливающий доминирующий вклад ΔH_a в величину $\Delta H(x)$, включается в области концентрационного перехода x_c .

Указание на происхождение этого источника релаксации содержит обсуждавшаяся выше зависимость $M_0(x)$ для порошков Co–P, которая характеризуется изменением градиента $M_0(x)$ в области x_c . Поскольку механизмы электронного переноса не зависят от типа структурного упорядочения твердого раствора [11], увеличение при $x \approx x_c$ скорости уменьшения величины M_0 с ростом x , инициировано дополнительным фактором, реализованным в аморфных порошках. К такому фактору относится термодинамически стимулированное расслоение пересыщенного твердого Co–P на менее концентрированный раствор Co–P и включения (преципитаты) Co₂P. Это предположение не противоречит рентгеноструктурным данным, согласно которым включения Co₂P начинают проявляться на дифракционных кривых (в области

$x > 20$ at.% P) только при достаточно больших размерах включений. На формирование же ширины линии ΔH_a включения Co₂P, как немагнитные поры, существенно влияют с момента образования, тогда как влияние немагнитной поры на величину локальной анизотропии H_a незначительное. Заметим, что в [2], где наблюдалось коренное различие температурных зависимостей $\Delta H(T)$ и $H_a(T)$ для пленок аморфного сплава Co₈₇P₁₃ в области $T > 300^\circ\text{C}$, для объяснения хода этих кривых также привлекался эффект расслоения Co–P на Co и Co₂P. В аморфных порошках Co–P сплавов, обладающих аномально высокой концентрацией вакансий (на что косвенно указывает изменение при x_c морфологии частиц, означающее смену механизма их роста), эффекты расслоения твердого раствора Co–P могут быть реализованы при более низких температурах (температура получения — 80°C) и концентрациях P ($x \approx 10$ at.%).

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено: резонансные характеристики (неоднородная ширина линии ФМР ΔH) Co–P порошков, полученных методом химического осаждения, более чем на порядок превышают по величине аналогичные характеристики пленок и покрытий Co–P сплавов (изготовленных той же технологической методикой); ширина линии ΔH порошков Co–P сплавов с аморфными частицами в 2–3 раза по величине превышает ΔH Co–P порошков с кристаллическими частицами, что обусловлено реализацией в аморфных порошках процессов расслоения с выделением немагнитных образований Co₂P; при условии сохранения в частицах порошка концентрации немагнитных выделений, зависимость ширины линии ΔH от среднего размера частиц коррелирует с аналогичной зависимостью поля локальной анизотропии H_a .

Список литературы

- [1] L. Kraus, Z. Frait, J. Shneider. Phys. Stat. Sol. **63(a)**, 2, 596 (1981).
- [2] Р.С. Исхаков, Л.А. Чеканова, В.И. Иванов, Г.В. Попов. ФТТ **27** 9, 2593 (1985).
- [3] G. Balasubramanian, A.N. Tiwari, C.M. Srivastava. J. Mater. Science **25**, 1636 (1990).
- [4] Р.С. Исхаков, М.М. Бурштунов, А.Г. Нармонеv, И.А. Турпанов, Л.А. Чеканова. ФММ **79**, 5, 122 (1995).
- [5] К.В. Чуистов, А.Е. Перекос. Металлофизика и новейшие технологии. **19**, 3, 68 (1997).
- [6] W. Wernsdorfer, K. Hasselbach, A. Sulpice. Phys. Rev. **B53**, 3341 (1996).
- [7] В.А. Игнатченко, Р.С. Исхаков, Г.В. Попов. ЖЭТФ **82**, 5, 1518 (1982).
- [8] Р.С. Исхаков, Г.В. Попов, М.М. Карпенко. ФММ **56**, 1, 95 (1983).
- [9] K. Huller, G. Dietz. J. Magn. Magn. Mater. **50**, 250 (1985).
- [10] А.Г. Гуревич. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. Наука, М. (1973).
- [11] R.C. O’Handley. J. Appl. Phys. **62**, 10, R15 (1987).
- [12] Р.С. Исхаков, Г.И. Фиш, В.К. Мальцев, Р.Г. Хлебопрос. ФММ **58**, 6, 1214 (1984).