

05;12

## Концентрационные неоднородности, стимулированные нанокристаллическим состоянием пленок сплавов Ni–Fe–P и Ni–Fe–C. Исследование методом спин-волнового резонанса

© Р.С. Исхаков, Д.Е. Прокофьев, Л.А. Чеканова, В.С. Жигалов

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

Поступило в Редакцию 4 декабря 2000 г.

Экспериментально исследованы спектры спин-волнового резонанса пленок нанокристаллических сплавов Ni–Fe, полученных разными технологиями в пермаллоевой области концентраций ( $\sim 20$  at.% Fe). Обнаружена характерная зависимость эффективной обменной жесткости  $\eta^{eff}$  от длины спиновой волны, свидетельствующая о флуктуациях намагниченности в этих пленках с корреляционными радиусами  $12 \div 20$  nm. Последнее косвенно указывает на концентрационное расслоение в этих НК сплавах и позволяет установить пространственный размер неоднородности  $X_{Fe}/X_{Ni}$ .

Известно, что нанокристаллические (НК) материалы представляют собой термодинамически неравновесные системы, характеризующиеся высоким уровнем внутренних напряжений, большой концентрацией дефектов, развитостью межзеренных границ раздела и т.д., что обуславливает их повышенный термодинамический потенциал  $\Delta G$  [1,2]. Последнее приводит к образованию, например в НК сплавах, метастабильных фаз [3,4] и к протеканию структурных превращений, невозможных в термодинамически равновесных состояниях. Так, обнаружены: диссоциация гидридов [5], распад термодинамически устойчивых интерметаллидов [6] и т.д. К таким же структурным превращениям относится обнаруженное нами концентрационное расслоение сплавов Ni–Fe пермаллоевой области концентраций ( $\sim 20$  at.% Fe). Эти сплавы в моно- либо в поликристаллическом состоянии относят к разупорядоченным идеальным (либо регулярным) твердым растворам с гранецентрированной кристаллической (ГЦК) решеткой, узлы которой занимают атомами

Ni и Fe случайным образом. Считалось, что статистические флуктуации концентрации  $X_{\text{Fe}}X_{\text{Ni}}$  малы, по крайней мере не превышают по размерам 1 nm, что соответствует предельной атомно-структурной и фазовой (химической) однородности. Оказалось, что нанокристаллическое состояние этих сплавов стимулирует их химическую неоднородность, причем пространственные размеры флуктуаций  $X_{\text{Fe}}/X_{\text{Ni}}$  превышают 10 nm.

Регистрация обнаруженного концентрационного расслоения проведена методом спин-волнового резонанса (СВР). Дело в том, что в сплавах на основе 3d металлов (Fe, Co, Ni) химическая либо фазовая неоднородность проявляется в флуктуациях параметров спиновой системы (обмена  $\alpha$ , намагниченности  $M$ , величины и направления поля локальной магнитной анизотропии). Последние могут быть зарегистрированы с помощью структурно-чувствительных магнитных методик.

**Получение образцов и экспериментальная методика.** Спектры СВР пленок Ni-Fe-P и Ni-Fe-C изучались на стандартном спектрометре x-band с частотой накачки резонатора  $f = 9.2$  GHz при комнатной температуре, в диапазоне волновых векторов стоячих спиновых волн от  $10^5$  до  $2 \cdot 10^6$   $\text{cm}^{-1}$ . Пленки помещались в пучность переменного магнитного поля проходного резонатора и намагничивались нормально к поверхности. Резонансные поля пиков СВР при такой геометрии, как известно, удовлетворяют уравнению:

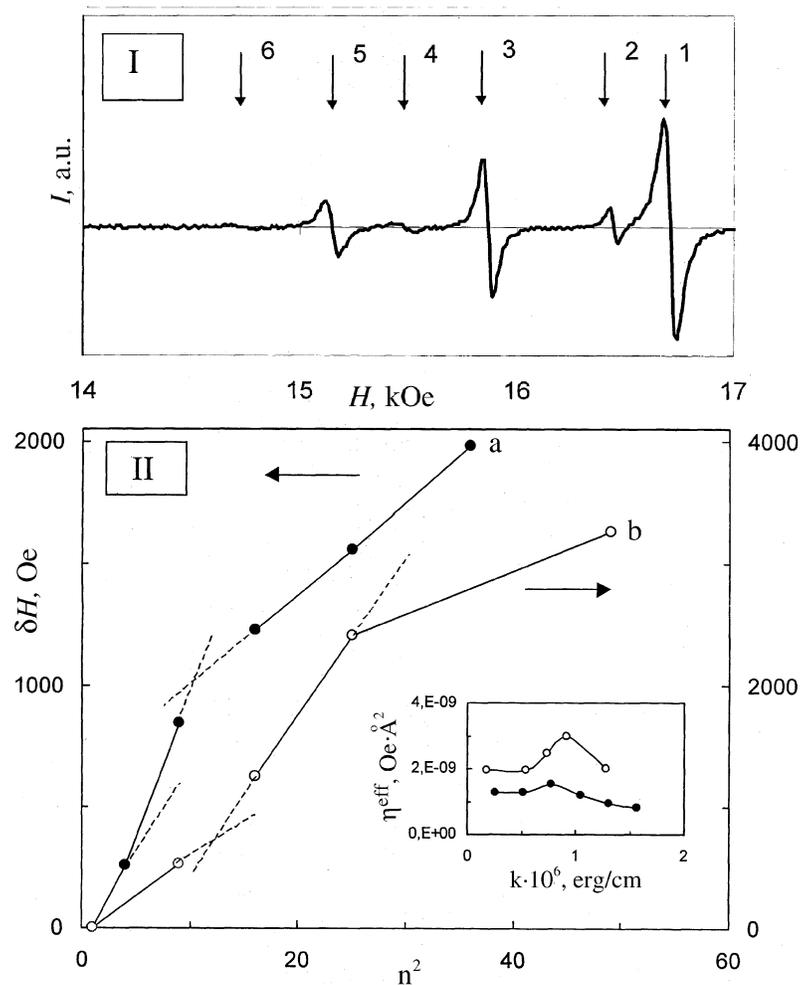
$$H_n = \frac{\omega}{\gamma} + 4\pi M - \alpha M k_n^2, \quad (1)$$

где  $\omega$  — частота,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение, параметр обмена  $\alpha$  связан с константой обменного взаимодействия  $A$ ,  $M$  — намагниченность,  $k_n$  — волновой вектор  $n$ -й моды спектра СВР, определяемый соотношением  $k_n = \pi n/d$  ( $n = 1, 2, 3 \dots, d$  — толщина пленки).

Величины резонансных полей спектров СВР отстраивались в координатах  $\delta H = (H_1 - H_n, n^2)$  (рис. 1) с целью сопоставления экспериментальной зависимости  $\delta H(n^2)$  с теоретической дисперсионной зависимостью для спиновых волн  $\omega(k^2)$ . Зависимость  $\omega(k^2)$  в неоднородных ферромагнетиках была рассчитана в [7,8], где было показано, что закон дисперсии в них описывается соотношением:

$$\omega(k) = \omega_0 + \alpha g M k^2 (1 - \gamma_i^2 J_i(k)). \quad (2)$$

Здесь  $\omega_0/g$  — внутреннее поле ферромагнетика;  $i = \alpha, M$ ,  $\gamma_i = \Delta i/i$  — интенсивность флуктуирующего параметра  $i$ ;  $J_i(k)$  — функция, заданная



**Рис. 1.** I. Характерный спектр СВР пленок нанокристаллического сплава (Ni-Fe)+C толщиной  $d = 120$  nm. II. Экспериментальные зависимости разности резонансных полей  $\Delta H$  от квадрата номера моды  $n^2$  спектров СВР для пленок НК сплавов (Ni-Fe)+C разных составов:  $a$  — (Ni<sub>65</sub>Fe<sub>35</sub>) + C,  $d = 120$  nm;  $b$  — (Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>) + C,  $d = 170$  nm. На вставке представлены зависимости эффективной обменной жесткости  $\eta^{eff}$  от волнового вектора  $k$  для этих пленок.

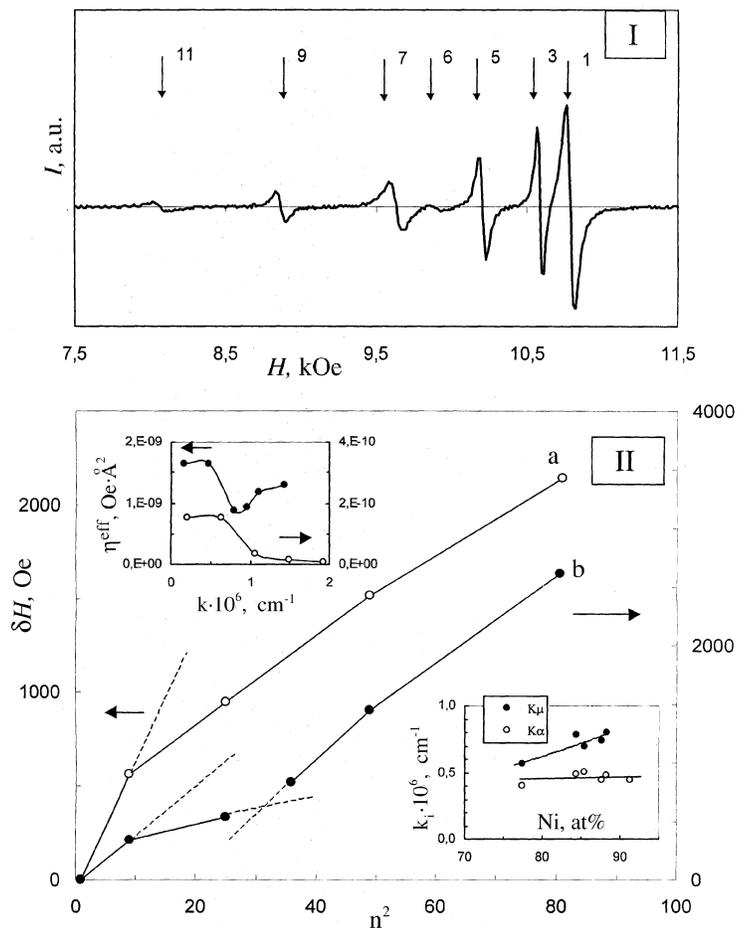
флуктуацией спинового параметра ( $\alpha, M$ ) и определяющая вид модификации закона дисперсии для спиновых волн в случае флуктуации данного параметра. Для нашего случая важно то, что зависимости функций  $J_\alpha(k)$  и  $J_M(k)$  от  $k$  существенно отличаются вблизи характерного волнового вектора  $k_i^* = 1/r_i^*$ , определяемого корреляционным радиусом  $r_i^*$ . Действительно, в области  $k^*$  численные значения  $J_\alpha(k)$  меняются с меньшего числа на большее (от  $1/3$  до  $5/4$ ); изменение численных значений  $J_M(k)$  в этой области — от  $1/2$  до  $0$ , а затем при  $k = 2k^*$  — от  $0$  до  $5/4$ . Благодаря различию поведения  $J_\alpha(k)$  и  $J_M(k)$  в области  $k \sim k^*$  экспериментально определяемая зависимость эффективной спиновой жесткости  $\eta^{eff}(k)$ , вычисляемая по формуле:

$$\eta^{eff}(k) = \left(\frac{d}{\pi}\right)^2 \frac{(H_1 - H_n)}{(n^2 - 1)}, \quad (3)$$

в случае попадания в изучаемый волновой диапазон волнового числа  $k^*$  также будет иметь разный вид. При флуктуации обмена величины  $\eta^{eff}$  будут уменьшаться в области  $k^*$ , при флуктуации намагниченности величины  $\eta^{eff}$  возрастают в области  $k^*$  и уменьшаются в области  $2k^*$ . Методом СВР такие модификации зависимости  $\eta^{eff}(k)$  уже были зарегистрированы ранее в пленках аморфных ферромагнитных сплавов [9–12].

Пленки НК сплава Ni–Fe–P с различным содержанием компонент ( $X_{Ni}$ : 91–71 at.%,  $X_P = 2$  at.%) толщиной от  $\sim 150$  до  $200$  nm были получены методом химического осаждения на стеклянные подложки [10]. Интегральное содержание  $X_{Fe}/X_{Ni}$  в материале пленки контролировалось рентгеноспектральным методом, концентрация  $P$  определена методом химического анализа.

Рентгеноструктурным анализом в этих НК сплавах были установлены: симметрия атомной решетки (ГЦК), величина параметра решетки  $a$  ( $3.52 \div 3.54$  Å), величина области когерентного рассеяния (ОКР) ( $20 \div 26$  nm). Эффективная намагниченность  $M^{eff}$  определялась методом (ФМР) ферромагнитного резонанса ( $530 \div 660$  Gs), константа обменного взаимодействия  $A^{eff}$  — методом СВР ( $0.4 \div 0.7 \cdot 10^{-6}$  erg/cm). Отметим, что пленки НК сплава Ni–P характеризовались только спектром ФМР с очень широкой линией. При легировании этих пленок железом ширина линии ФМР уменьшалась и, начиная с 8 at.% Fe, на этих пленках наблюдался спектр СВР, содержащий до 11 пиков (рис. 2, I). Анализ спектров СВР показывает, что нанокристаллические пленки Ni–Fe–P



**Рис. 2.** I. Характерный спектр СВР пленок нанокристаллического сплава Ni–Fe–P толщиной  $d = 200$  nm. II. Экспериментальные зависимости разности резонансных полей  $\delta H$  от квадрата номера моды  $n^2$  спектров СВР для пленок НК сплавов Ni–Fe–P разных составов: *a* —  $(Ni_{0.91}Fe_{0.9})_{98}P_2$ ,  $d = 150$  nm; *b* —  $(Ni_{0.88}Fe_{0.12})_{98}P_2$ ,  $d = 190$  nm. На верхней вставке представлены зависимости эффективной обменной жесткости  $\eta^{eff}$  от волнового вектора  $k$ . На нижней вставке представлены концентрационные зависимости волновых векторов  $k'$  изломов:  $\circ$  — по "обмену" —  $k_\alpha$ ;  $\bullet$  — по "намагниченности" —  $k_\mu$ .

обладают граничными условиями, близкими к идеальным киттелевским (бесконечное закрепление поверхностных спинов). Как видно из рис. 2, I, интенсивности пиков с нечетными номерами существенно (более чем на два порядка) превышают интенсивности соседних четных пиков.

Пленки НК сплавов Ni-Fe-C двух составов ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ )-C и ( $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{35}$ )-C ( $X_C$  — 15 at.%) толщиной  $\sim 120 \div 170$  nm были получены методом импульсно-плазменного испарения [13]. Давление остаточных газов в вакуумной камере составило  $P_0 = 5 \cdot 10^{-6}$  mm Hg. Как и в случае химического осаждения, были использованы стеклянные подложки. Химический состав этих пленок определялся из исследований Оже-спектров, полученных на фотоэлектронном спектрометре фирмы "Riber" в ИПФ СО РАН (г. Новосибирск). Здесь также был определен концентрационный профиль по толщине данных пленок и установлена неизменность концентраций регистрируемых элементов. Однако фазовый состав данных пленок по толщине менялся [14], поэтому они характеризовались только спектром ФМР. С целью получения спектров СВР данные пленки НК сплавов Ni-Fe-C были подвергнуты часовому отжигу в высоковакуумной камере при температуре  $T_0 = 150, 350, 500^\circ\text{C}$ . Результатом отжига было превращение пересыщенных твердых растворов ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ )-C и ( $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{35}$ )-C (ОКР  $\sim 4$  nm) в упорядоченные твердые растворы типа ГПУ  $\text{Ni}_3\text{C}$  и орторомбического  $\text{Fe}_3\text{C}$  соответственно, а затем при разложении этих растворов в нанокристаллические сплавы ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ) и ( $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{35}$ ) с ГЦК решеткой ( $a = 3.55 \div 3.56 \text{ \AA}$ ), областями ОКР  $\sim 40$  nm, обменом  $A \sim 0.8 \cdot 10^{-6}$  erg/cm, намагниченностью ( $M^{eff}$ ) 860 и 1155 Gs соответственно и, что самое главное, со спектром СВР (рис. 1, I).

На спектрах СВР данных пленок наблюдаются 6–7 пиков, анализ спектров позволяет заключить, что здесь также реализуются условия закрепления поверхностных спинов, близкие к киттелевским, — интенсивности нечетных пиков более чем на порядок превышают интенсивности четных пиков.

**Результаты и обсуждения.** На рис. 1, II приведены зависимости резонансных полей  $\delta H$  от квадрата спин волновой моды  $n^2$  спектров СВР двух пленок НК сплавов: ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ )+C толщиной  $d = 170$  nm и ( $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{35}$ )+C толщиной  $d = 120$  nm. Видно, что обе дисперсионные кривые  $\delta H(n^2) - \omega(k^2)$  характеризуются двумя особенностями (изломами) на волновых векторах  $k'$  и  $k''$ . Для НК сплава  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  величины  $k' = 0.52 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $k'' = 0.94 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ , а для НК сплава

$\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{35}$ :  $k' = 0.5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $k'' = 0.93 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ . На вставке рис. 1, II представлены экспериментальные зависимости  $\eta^{eff}(k)$  для этих пленок, из которых видно, что при  $k'$  величины  $\eta^{eff}(k)$  меняются с меньшей на большую, а при волновом векторе  $k''$  происходит изменение величины  $\eta^{eff}(k)$  в противоположную сторону. Такое поведение кривой  $\eta^{eff}(k)$ , как и характерный вид экспериментальной зависимости  $\delta H(n^2) \sim \omega(k^2)$ , свидетельствует о том, что причиной наблюдаемой здесь модификации закона дисперсии для спиновых волн являются флуктуации намагниченности  $M$ . Об этом также свидетельствует сопоставление величин характерных волновых векторов  $k'$  и  $k''$ , которое близко к теоретически предсказанному соотношению  $k' = 2k''$  [7,8]. Экспериментальное измерение величины  $k' \approx k''$  позволяет провести оценку величины корреляционного радиуса флуктуаций намагниченности. Из данных рис. 1, II получаем: пленки НК сплавов  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  характеризуются  $r_m = 19 \text{ nm}$ , а пленки НК сплавов  $\text{Ni}_{65}\text{Fe}_{35}$  —  $r_m = 20 \text{ nm}$ . Такие пространственные флуктуации намагниченности  $M = 1/v_0 \sum_{v_0} \mu_{at}$  (см. стандартные определения  $\mu_{at}$  и объема  $v_0$ ) могут быть обусловлены только пространственно неоднородным распределением концентраций атомов Ni и Fe, т.е.  $X_{\text{Fe}}/X_{\text{Ni}} = f(r)$ . Об этом также свидетельствуют оценки величины другой характеристики обнаруженной магнитной неоднородности — интенсивности флуктуаций  $\gamma_m$  (см. (2)). Для пленок НК сплава Ni–Fe она составила  $\sim 0.4$ . Используя значение  $\gamma_m$ , можно оценить возможные отклонения состава  $X_{\text{Fe}}/X_{\text{Ni}}$  от среднего значения. Оценка отклонений дает величины до  $\sim 20 \text{ at.}\%$ .

На рис. 2, II представлены две характерные зависимости  $\delta H(n^2)$  для пленок НК сплавов Ni–Fe–P. Характер модификации закона дисперсии  $\delta H(n^2) \sim \omega(k^2)$  определяется концентрацией компонент пленок. В случае состава  $(\text{Ni}_{0.91}\text{Fe}_{0.09})_{98}\text{P}_2$  (кривая *a*) модификация заключается в следующем: величины  $\eta^{eff}(k)$  в области  $k^*$  уменьшаются (см. вставку рис. 2, II), при этом  $\delta H(n^2)$  характеризуется изломом, где величина тангенса угла наклона зависимости  $\delta H(n^2)$  меняется с большей величины на меньшую. Этот излом, согласно классификации работы [7,10], называется ”обменным”. Измерение  $n^*$  в точке излома позволило вычислить величину  $k_\alpha^* = 0.4 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ . В случае состава  $(\text{Ni}_{0.88}\text{Fe}_{0.12})_{98}\text{P}_2$  (кривая *b*) к ”обменному” излому при  $k_\alpha^* = 0.6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$  добавляется излом, при котором значение тангенса зависимости  $\delta H(n^2)$  меняется с меньшей на большую величину, а величины  $\eta^{eff}(k)$  соответственно возрастают.

Такое поведение дисперсионной зависимости  $\delta H(n^2)$  (соответственно  $\eta^{eff}(k)$  на вставке рис. 2, II) возможно при аддитивном сложении эффектов флуктуаций  $\alpha$  и  $M$ . Тогда величина  $k' = 1.05 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$  эквивалентна величине  $k_m^*$ . Отметим, что зависимость  $\omega(k^2)$ , реализующаяся при флуктуациях намагниченности  $M$ , сопровождается двумя особенностями в районе волновых векторов  $k_m$  и  $2k_m$  (рис. 1, II и предыдущий раздел). В нашем случае участок экспериментальной дисперсионной кривой  $\delta H(n^2)$  для пленок НК сплава Ni–Fe–P при всех концентрациях лежит в области  $k < 2k_m$ . Так, оценка граничного волнового вектора  $k$ , определяемого из последнего пика спектра СВР для пленки НК сплава  $(\text{Ni}_{0.88}\text{Fe}_{0.12})_{98}\text{P}_2$  (кривая  $b$ ) дает величину  $k_b = 1.8 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ , тогда как  $2k_m$  для этого сплава  $2.1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ , т. е.  $k_b < 2k_m$ .

На вставке рис. 2, II приведена также концентрационная зависимость волновых векторов  $k_\alpha^*$  и  $k_m^*$  для пленок НК сплавов Ni–Fe–P. Зависимость  $k_m$  от  $(X_{\text{Fe}}/X_{\text{Ni}})$  линейна, а  $k_\alpha$  от  $(X_{\text{Fe}}/X_{\text{Ni}}) \approx \text{const}$ . Видно также, что эффект модификации кривой  $\eta^{eff}(k)$ , или зависимости  $\delta H(n^2)$  типа излом по "намагниченности" критичен к концентрации второго легирующего элемента. Оценки интенсивности флуктуаций  $\gamma_i$  (см. (2)) для пленок Ni–Fe–P всех концентраций ( $\gamma_a$  и  $\gamma_m$ ) дают одинаковые порядки величин ( $\gamma_\alpha = 0.5$ ,  $\gamma_m = 0.45$ ). Расчет волновых векторов —  $k_\alpha$  и  $k_m$  позволяет оценить размеры пространственных флуктуаций обмена и намагниченности. Оказалось, что для исследуемых образцов флуктуации обмена характеризуются величиной  $r_\alpha \approx 20 \text{ nm}$ , а флуктуации намагниченности  $r_m \approx 12-17 \text{ nm}$ .

Пленки исследуемого НК сплава представляют собой тройную систему — переходной металл (Ni) + переходной металл (Fe) –металлоид (P). Мы считаем, что в этой системе флуктуации  $\alpha$  обусловлены неоднородным распределением фосфора в материале пленки, а флуктуации намагниченности — неоднородным распределением атомов Fe и Ni между собой. Об этом, на наш взгляд, свидетельствуют зависимости  $k_\alpha$  от  $(X_{\text{Fe}}/X_{\text{Ni}})$  и  $k_m$  от  $(X_{\text{Fe}}/X_{\text{Ni}})$ , представленные на вставке (рис. 2, II).

Таким образом, методом СВР в пленках нанокристаллических сплавов Ni–Fe пермаллоевых концентраций обнаружены эффекты, обусловленные концентрационным расслоением Ni и Fe с пространственными размерами флуктуаций, сопоставимыми с размерами областей ОКР.

## Список литературы

- [1] Гусев А.И. // УФН. 1998. Т. 168. В. 1. С. 55–83.
- [2] Андриевский Р.А., Глезер А.М. // ФММ. 1999. Т. 88. С. 50; ФММ. 2000. Т. 89. С. 91–112.
- [3] Исхаков Р.С., Столяр С.В., Прокофьев Д.Е. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 70. С. 727–732.
- [4] Исхаков Р.С., Столяр С.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 72. С. 457.
- [5] Теплов В.А., Пилюгин В.П., Гавико В.С. и др. // ФММ. 1997. Т. 84. В. 5. С. 96–104.
- [6] Rodriguez Torres C.E., Sanches F.N., Mendoza Zeilis L.A. // Phis. Rev. 1995. V. 95. С. 12142–12148.
- [7] Игнатченко В.А., Исхаков Р.С. // ЖЭТФ. 1978. Т. 75. В. 4. С. 1438–1443; Исхаков Р.С., Чеканова Л.А., Кипарисов С.Я., Турпанов И.А., Богомаз И.В., Чеканов А.С. Красноярск: ИФ, 1984. (Препринт № 238Ф АН СССР. Сиб. отд-ние, Ин-т физики им. Л.В. Киренского).
- [8] Медведев М.В. // ФММ. 1989. Т. 67. В. 5. С. 876–884.
- [9] Исхаков Р.С., Бруштунов М.М., Нармонеv А.Г., Турпанов И.А. // ФММ. 1995. Т. 79. В. 5. С. 122–135.
- [10] Игнатченко В.А., Исхаков Р.С., Чеканова Л.А., Чистяков Н.С. // ЖЭТФ. 1978. Т. 75. В. 2. С. 876–884.
- [11] Maksimowicz L.J., Zuberek R. // JMMM. 1986. V. 58. P. 303–308.
- [12] Исхаков Р.С., Бруштунов М.М., Чеканов А.С. // ФТТ. 1987. Т. 29. В. 9. С. 1214–1215.
- [13] Жигалов В.С., Фролов Г.И., Квеглис Л.И. и др. // ФТТ. 1998. Т. 40. С. 2074–2079.
- [14] Novakova A.A., Gan'schina E.A., Kiseleva T.Yu., Rodin I.K., Zhigalov V.S. // Moscow International Symposium on Magnetism: book of Abstracts. June 20–24. Moscow, 1999. P. 259.