

01,02

Магнитная анизотропия наноструктурированных покрытий Fe-Ni—C, полученных методом химического осаждения

© Е.А. Денисова^{1,2}, Л.А. Чеканова¹, С.В. Комогорцев^{1,2,3}, Р.С. Исхаков^{1,3}, О.А. Ли²,
А.Л. Сухачев¹, Д.А. Великанов¹, И.В. Немцев^{1,2,4}

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия

² Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

³ Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева,
Красноярск, Россия

⁴ ФИЦ „Красноярский научный центр СО РАН“,
Красноярск, Россия

E-mail: len-den@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 17 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 17 апреля 2023 г.

Принята к публикации 11 мая 2023 г.

Представлены результаты исследования микроструктуры и магнитных свойств наноструктурированных покрытий из сплавов Fe_{100-x}Ni_x-C ($0 < x < 100$), синтезированных методом химического осаждения с использованием в качестве восстановителей различных углеводов. Фазово-структурное состояние пленок исследовано методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Установлены области концентраций Ni, при которых наблюдаются смесь объемно-центрированной кубической и гранецентрированной кубической фаз, либо только одна из них. Морфология поверхности пленок, намагниченность насыщения, величина поля локальной анизотропии и коэрцитивная сила коррелируют с содержанием Fe в пленке и типом восстановителя. Использование метода корреляционной магнитометрии позволило выявить связь величины коэрцитивной силы H_c , измеренной при различных температурах, и поля анизотропии магнитного стохастического домена, что позволяет утверждать, что величина H_c в основном определяется этой анизотропией.

Ключевые слова: сплавы 3d-металлов, закон приближения намагниченности к насыщению, коэрцитивная сила.

DOI: 10.21883/FTT.2023.06.55639.14H

1. Введение

В настоящее время большое внимание уделяется развитию методов приготовления магнитных материалов с высокой индукцией насыщения для различных приложений, например, записывающих головок высокоплотной быстродействующей магнитной записи, в устройствах микроэлектроники, системах защиты от излучения и других [1–4].

Сплавы Fe-Ni — хорошо известный материал для таких применений — изготавливают самыми разными методами [5,6]. Химическое осаждение имеет ряд преимуществ, таких как дешевизна, масштабируемость на большие площади, возможность покрывать искривленные поверхности. Современные работы здесь продолжаются в направлении поиска новых нетоксичных восстановителей. Восстановление с помощью полисахаридов — новый подход, приводящий к тому, что итоговые наноструктурированные покрытия содержат углерод в свободной форме [7]. Структура и магнитные свойства покрытий, полученных в рамках такого подхода, нуждаются в исследовании.

Магнитная анизотропия наноматериалов интенсивно исследуется как основной фактор, определяющий их магнитные свойства [8,9]. Проблема экспериментального исследования магнитной анизотропии и ее связи со свойствами является достаточно сложной, поскольку оказалось важным учитывать магнитную анизотропию, локализованную на разных масштабах, от размера образца до размера кристаллита. Магнитная мягкость в наноструктурированных сплавах успешно объяснена моделью случайной магнитной анизотропии [10,11]. Помимо константы (поля) магнитной анизотропии кристаллита (локальной магнитной анизотропии), в этой модели ключевыми являются: константа обменного взаимодействия A , намагниченность насыщения M_s , размер кристаллита (корреляционный размер локальной оси легкого намагничивания) $2R_c$. Магнитная микроструктура аморфных и нанокристаллических сплавов, помимо классических элементов (домен, доменная стенка), характеризуется новой масштабной единицей — стохастическим магнитным доменом или областью длины магнитной ориентационной корреляции [12,13]. Макроскопические магнитные характеристики наномангнетиков,

в том числе и характеристики важные для приложений, во многом обусловлены размером R_L и анизотропией $\langle K \rangle_L$ этих доменов.

В настоящей работе изучена магнитная анизотропия сплавов Fe-Ni-C, синтезированных методом химического осаждения с использованием углеводов в качестве восстановителей, и ее корреляция с особенностями их атомной и микромагнитной структуры.

2. Эксперимент

Методом химического осаждения на медные и стеклянные подложки синтезированы три серии покрытий $Fe_{100-x}Ni_x-C$ ($0 < x < 100$) с использованием в качестве восстановителей следующих углеводов: арабиногалактана (серия А); крахмала (серия В); сахарозы (серия С). В состав раствора для осаждения покрытий входили соли металлов (сульфат никеля $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ и соль Мора $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$); в качестве комплексообразующей и одновременно буферизирующей добавки использовался цитрат натрия $Na_3C_6H_5O_7$) и один из восстановителей. Осаждение проводилось при температуре $80^\circ C$, величина pH поддерживалась добавлением раствора NaOH. Были получены покрытия толщиной от 0.6 до $4 \mu m$.

Синтезированные образцы исследовались методами электронной микроскопии (сканирующие микроскопы S5500 и TM3000 Hitachi с приставкой для энергодисперсионного анализа) и рентгеновской дифракции (ДРОН 3). Химический состав образцов определялся методом энергодисперсионного анализа. Измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности проводились на вибрационных магнетометрах [14] и VSM 8604 (Lake Shore Cryotronics). Магнитные характеристики синтезированных материалов (намагниченность насыщения, константа обменного взаимодействия, коэрцитивная сила исследованы как функции содержания Fe, Ni и C в сплаве. Характеристики магнитной микроструктуры — величина поля локальной анизотропии (H_a), радиус корреляции этой анизотропии, поле анизотропии стохастического домена ($\langle H_a \rangle$) были определены методом корреляционной магнитометрии [13].

3. Результаты и обсуждение

Варьирование состава ванны для химического осаждения (соотношение Fe:Ni, тип восстановителя) позволяет синтезировать покрытия Fe-Ni-C толщиной до $4 \mu m$ с однородным распределением элементов, с возможностью управлять морфологией поверхности и размером зерна (15–300 nm). На рис. 1 представлены РЭМ-изображения поверхности и поперечного сечения пленок Fe-Ni-C. Как и в случае сплавов FeCo-C, восстановленных углеводами [15], наиболее развитая поверхность с пирамидальными зёрнами характерна для сплава

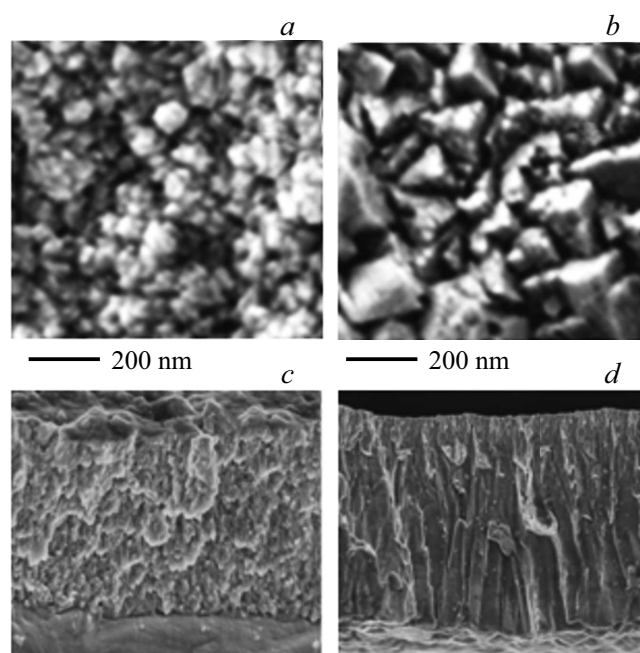


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности и поперечного сечения покрытий Fe-Ni-C, полученных с различными восстановителями: *a, c* — арабиногалактаном, *b, d* — сахарозой.

Fe-Ni-C, осажденного с сахарозой в качестве восстановителя. Пленки, полученные при восстановлении арабиногалактаном, имели сглаженную поверхность. По поперечному срезу покрытия Fe-Ni-C (рис. 1, *d*) видно, что для покрытий, восстановленных сахарозой, характерен столбчатый рост. Спектры рентгеновской дифракции покрытий Fe-Ni-C с различным содержанием никеля представлены на рис. 2. Нами было установлено, что пленки, синтезированные методом химического осаждения с различными восстановителями — углеводами, при одинаковом химическом составе обладают аналогичной кристаллической структурой. Для всех серий образцов пленки сплава $Fe_{x-1}Ni_x$ при $x < 12$ представляют собой нанокристаллический ОЦК твердый раствор, при $12 < x < 40$ смесь объемно-центрированной кубической и гранецентрированной кубической (ГЦК) фаз, при $x > 40$ твердый раствор ГЦК-фазы.

Размер кристаллитов, оцененный по формуле Шеррера, для всех типов восстановителей изменяется в пределах 10–27 nm. Состав сплава $Fe_{100-x}Ni_x-C$ определяет величину удельной намагниченности насыщения σ_s исследуемых образцов. Величина σ_s при $x = 10$ составляет 190 (серия А); и $180 A \cdot m^2/kg$ (серии В и С); при $x = 40$ — величина σ_s порядка 105 (серия С) и $97 A \cdot m^2/kg$ (серия А). Концентрационная зависимость σ_s , полученная в нашей работе, качественно совпадает с аналогичной зависимостью для объемных сплавов Fe-Ni [16]; меньшие по величине значения σ_s в нашем случае связаны с присутствием углерода в покрытиях $Fe_{100-x}Ni_x-C$. Низкотемпературное поведение намаг-

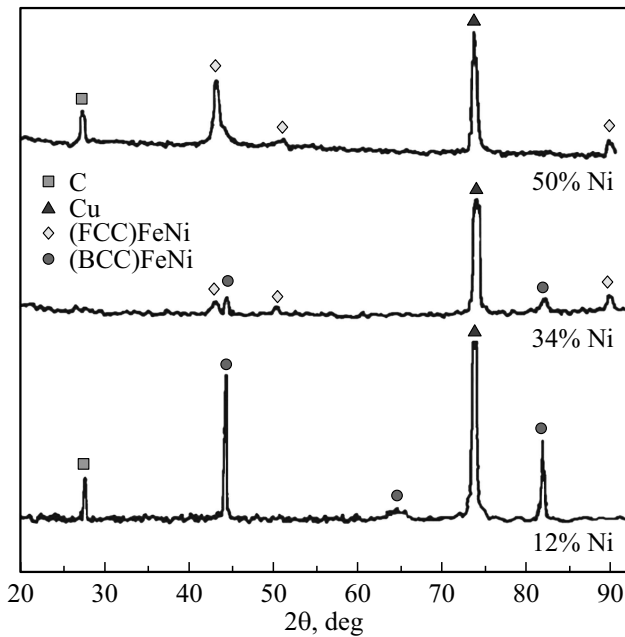


Рис. 2. Дифрактограммы покрытий Fe-Ni-C с различным содержанием Ni.

ниченности насыщения M_s в покрытиях подчиняется закону Блоха $T^{3/2}$: $M_s(T) = M_{s0} \cdot (1 - B \cdot T^{3/2})$, что позволило нам оценить обменную константу как

$$A = \frac{k_B}{8\pi} \left(\frac{M_{s0}}{g\mu_B} \right)^{1/3} \left(\frac{2.612}{B} \right)^{2/3}.$$

Постоянная обмена для всех серий образцов лежит в пределах $(0.35-0.95) \cdot 10^{-6}$ erg/cm.

Информация о поле локальной магнитной анизотропии H_a была получена в результате исследования приближения намагниченности к насыщению. Кривые приближения намагниченности к насыщению во всех сериях покрытий для всех значений x характеризуются акулоской зависимостью $M(H) \propto H^{-2}$ в полях больше 2–6 кОе, что позволило нам вычислить для этих сплавов величину среднеквадратичной флуктуации поля локальной магнитной анизотропии aH_a ($H_a = 2K/M_s$ — поле локальной магнитной анизотропии, коэффициент a — симметричный числовой коэффициент для одноосной анизотропии равный $a = \sqrt{1/15}$, для кубической — $a = \sqrt{2/105}$). На рис. 3, а представлены экспериментальные кривые намагничивания для пленок Fe-Ni-C с различным содержанием Ni, перестроенные в двойных логарифмических координатах, линии на графике — подгонка согласно уравнению $M = M_s \cdot (1 - (a \cdot H_a/H)^2)$ с коэффициентом $a = \sqrt{1/15}$.

Концентрационная зависимость поля локальной анизотропии $a^{0.5}H_a$ (содержащая вклады магнитной кристаллографической анизотропии и анизотропии внутренних напряжений) для пленок Fe-Ni-C представлена на рис. 3, б. Наблюдаемый минимум при 34% Ni является

следствием проявления инвариных особенностей сплава. На приведенной зависимости не наблюдается уменьшения величины H_a при концентрации Ni характерной для пермаллоя, что позволяет считать, что основной вклад в локальную анизотропию будет от магнитоэлектронного взаимодействия — анизотропии наведенной неоднородностями намагниченности, а не от кристаллографической анизотропии или анизотропии внутренних напряжений. В диапазоне 1–3 кОе приближение намагниченности к насыщению осуществляется как $M(H) \propto H^{-\alpha}$. Показатель степени α связан с эффективной размерностью магнитной микроструктуры в данном полевом диапазоне.

Величина поля, при котором происходит смена степенных зависимостей $H_R = 2A/MR_c^2$, позволяет оценить величину корреляционного радиуса случайной анизотропии R_c . Величины R_c лежат в пределах 6–23 нм для всех серий покрытий. Отметим также, что увеличение содержания Ni вызывает увеличение R_c , т.е. в случае наноструктурированного сплава Fe-Ni-C можно утверждать,

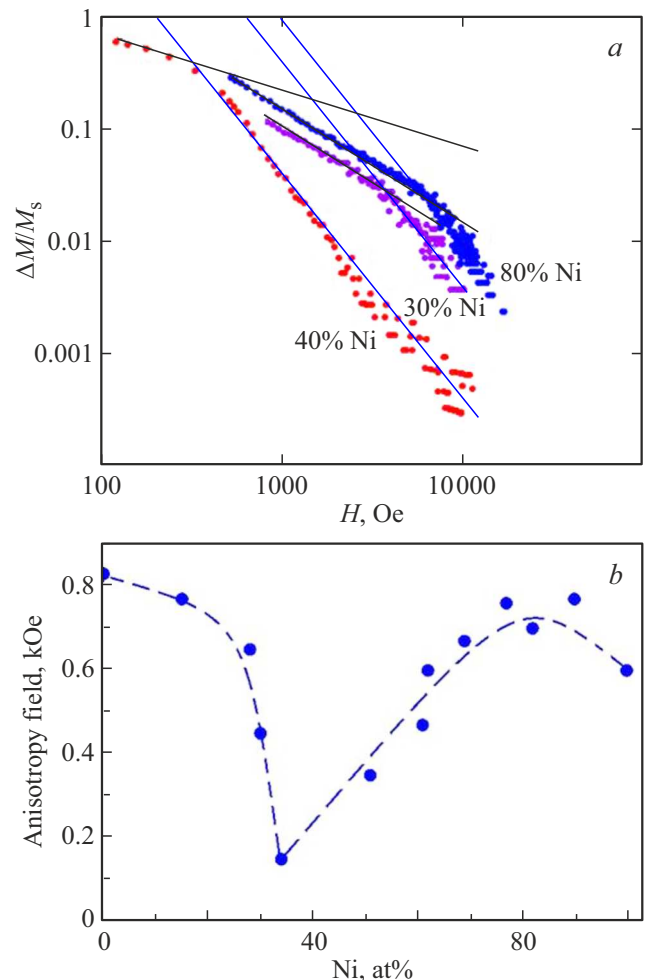


Рис. 3. а) Дисперсия намагниченности насыщения для пленок Fe-Ni-C серии С с различным содержанием Ni; б) зависимость поля локальной анизотропии от содержания Ni для пленок Fe-Ni-C серии С.

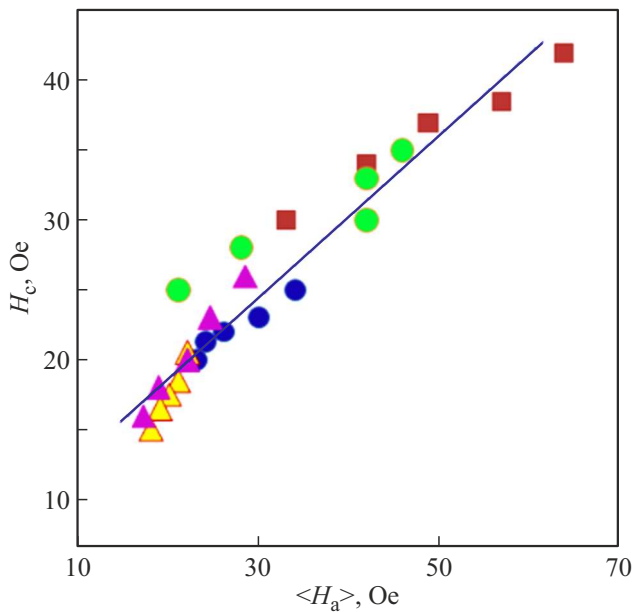


Рис. 4. Зависимость коэрцитивной силы пленок Fe-Ni-C, измеренной при различных температурах, от поля анизотропии стохастического домена. Серия В — с содержанием Ni 34% (малиновые треугольники), 61% (зеленые круги), серия С — с содержанием Ni 24% (желтые треугольники), 37% (синие круги), 49% (квадраты).

что с возрастанием соотношения Fe:Ni размер зерна уменьшается, что согласуется с данными электронной микроскопии и рентгено-фазового анализа. При уменьшении поля в области полей $H < H_R = 2A/MR_c^2$ функциональный вид кривой $M(H)$ меняется. Эти изменения связаны с возникновением и распространением в спиновой системе обменно-коррелированных отклонений намагниченности („ряби намагниченности“). В работе [17] показано, что в обменно-коррелированных системах со случайной анизотропией длина ряби $R_H = (2A/MH)^{1/2}$ ограничена снизу и сверху: $R_c \leq R_H \leq R_L$. Поэтому функциональная зависимость $M(H)$ в области полей $H_L = 2A/MR_L^2 < H < H_R = 2A/MR_c^2$ может быть определена из выражения

$$M = M_s(1 - (a \cdot H_a/H)^2), \quad (1)$$

в котором локальная анизотропия частицы H_a заменена на эффективную анизотропию области, захваченной одной длиной ряби R_H :

$$\begin{aligned} \frac{M_s - M}{M_s} &= \frac{(aH_a)^2}{H_R^{d/2}} \cdot \frac{1}{H^{(4-d)/2}} \\ &= \frac{(a\langle H_a \rangle_L)^2}{H_L^{d/2}} \cdot \frac{1}{H^{(4-d)/2}}, \quad H_L < H < H_R \quad (2) \end{aligned}$$

Здесь d — размерность упаковки ферромагнитных зерен, $\langle H_a \rangle_L = 2\langle K \rangle_L/M_s$ — поле макроскопической ани-

зотропии в стохастическом домене. На рис. 4 приведена зависимость коэрцитивной силы, измеренной при различных температурах, от поля анизотропии стохастического домена. Наблюдаемая корреляция этих величин позволяет утверждать, что величина H_c в основном определяется этой анизотропией.

Исследуемые образцы демонстрируют нетипичную для пленок форму петли гистерезиса, характеризующуюся меньшей прямоугольностью и остаточной намагниченностью ($M_r/M_s \approx 0.6$). Такое уменьшение прямоугольности петли гистерезиса может быть связано с дополнительной анизотропией, вносимой столбчатой микроструктурой пленки [18,19]. Оценка поля перпендикулярной магнитной анизотропии пленок H_{pa} (при толщине пленки $L > L_{cr} = 2\pi(A/K_p)^{0.5}$) и его неоднородности (гистограммы распределения зерен по значениям H_{pa}) проведено по подгонке нисходящей ветви петли гистерезиса [20] (рис. 5).

Согласно модели Стонера–Вольфарта, поле насыщения в направлении, перпендикулярном оси легчайшего намагничивания, равно полю магнитной анизотропии. Форма петли в данном направлении в рамках модели представляет линейную безгистерезисную зависимость намагниченности в диапазоне от $-H_s$ ($M = -M_s$) до H_s ($M = M_s$); вне этого диапазона образец однородно намагничен до насыщения ($M = \pm M_s$). На эксперименте в однородной пленке особенность вблизи поля $H_s = H_a$ наблюдается в виде резкого излома на зависимости $M(H)$. Неоднородность поля анизотропии размывает излом на $M(H)$ вблизи H_s ; это можно использовать для количественной оценки не только величины, но и неоднородности поля магнитной анизотропии.

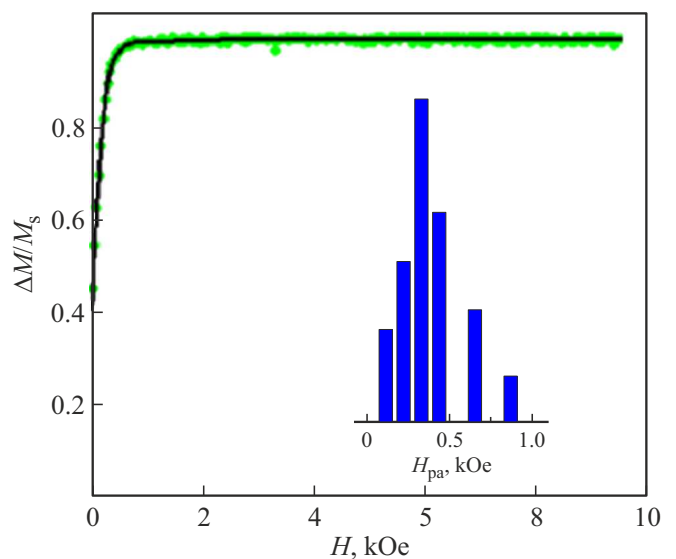


Рис. 5. Нисходящая ветвь петли гистерезиса пленки Fe-Ni-C серии В; на вставке представлена соответствующая гистограмма распределения зерен по значениям H_{pa} .

Нисходящая часть петли гистерезиса аппроксимировалась суммой кривых (рис. 5):

$$M = \sum_i \left(M_r + H \frac{1 - M_r}{H_{si}} \right) \cdot N_i \quad (3)$$

при напряженности магнитного поля меньше H_s и $M = M_s$ в полях больше H_{si} , где M_s — намагниченность насыщения, а H_{si} — напряженность поля насыщения i -й фракции зерен, N_i — доля зерен. Таким образом, в результате моделирования были найдены поля насыщения H_{si} зерен и доля зерен N_i с данным значением H_{si} .

Поле насыщения H_s связано с магнитными константами и параметрами пленки уравнением [20]:

$$1 - \frac{H_s}{H_{pa}} = 2\pi \sqrt{\frac{2A}{H_{pa}M_s}} \cdot L^{-1} \left[1 + \frac{H_{pa}}{4\pi M_s} \right]^{-1/2}, \quad (4)$$

где L — толщина пленки, A — обменная жесткость, H_{pa} — поле перпендикулярной анизотропии ($H_{pa} = 2K_p/M_s$). Используя значения H_{si} , полученные в результате моделирования, из уравнения (4) мы находим распределение доли зерен по значениям поля магнитной перпендикулярной анизотропии H_{pai} . На рис. 5 представлен результат моделирования согласно уравнению 3 — черная кривая, на вставке показана соответствующая гистограмма распределения зерен по значениям H_{pa} . Установлено, что для пленок с ярко выраженной столбчатой микроструктурой значение поля перпендикулярной анизотропии для максимума распределения зерен по величинам H_{pa} составляет 1 кОе, тогда как для пленок, не характеризующихся столбчатым ростом, на аналогичном распределении максимальное число зерен характеризуется $H_{pa} \approx 300$ Ое.

4. Заключение

Методом химического осаждения синтезированы пленки сплава Fe-Ni-C при использовании в качестве восстановителей природных полисахаридов: арабиногалактана, крахмала и сахарозы. Определено влияние химического и фазового состава покрытий на микроструктуру и магнитные характеристики синтезированных образцов. Инвариантная особенность сплава Fe-Ni-C при 34% Ni проявляется в резком уменьшении значений намагниченности насыщения и поля локальной анизотропии. Показано, что основной вклад в локальную магнитную анизотропию исследуемых покрытий вносится анизотропией наведенной неоднородностями намагниченности. Выявлена корреляция величины коэрцитивной силы, измеренной при различных температурах, и поля анизотропии стохастического домена, что позволяет утверждать, что величина H_c в основном определяется этой анизотропией. Произведена оценка вклада дополнительной перпендикулярной магнитной анизотропии, связанной со столбчатым ростом покрытий Fe-Ni-C.

Благодарности

Авторы благодарят Красноярский региональный центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН за предоставленное оборудование для измерений.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 20-43-240003.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T. Yamamoto, T. Nagayama, T. Nakamura. *J. Electrochem. Soc.* **166**, 1, D3228 (2019).
- [2] M. Theis, S. Ediger, M.T. Schmitt, J.-E. Hoffmann, M. Saumer. *Phys. Status Solidi A* **210**, 5, 853 (2013).
- [3] А.В. Свалов, В.Н. Лепаловский, Е.А. Степанова, И.А. Макаровичкин, А. Laranaga, В.О. Васильковский, Г.В. Курляндская. *ФТТ* **63**, 9, 1198 (2021). [A.V. Svalov, A.V. Arkhipov, V.N. Lepalovskii, E.A. Stepanova, V.O. Vas'kovskii, G.V. Kurlyandskaya. *Phys. Solid State* **63**, 10, 1553 (2021).]
- [4] H.L. Seet, X.P. Li, Z.J. Zhao, Y.K. Kong, H.M. Zheng, W.C. Ng. *J. Appl. Phys.* **97**, 10, 10N304 (2005).
- [5] Z. Zhu, H. Feng, X. Cheng, H. Xie, Q. Liu, J. Wang. *J. Phys. D* **51**, 4, 045004 (2018).
- [6] T. Yanai, R. Tanaka, R. Ueno, K. Mieda, J. Kaji, T. Morimura, A. Yamashita, M. Nakano, H. Fukunaga. *AIP Advances* **10**, 1, 015047 (2020).
- [7] Б.Г. Сухов, Г.П. Александрова, Л.А. Грищенко, Л.П. Феоктистова, А.Н. Сапожников, О.А. Пройдакова, А.В. Тьков, С.А. Медведева, Б.А. Трофимов. *Журн. структурн. химии* **48**, 5, 979 (2007).
- [8] M. Darques, A. Encinas, L. Vila, L. Piraux. *J. Phys. D* **37**, 10, 1411 (2004).
- [9] G. Herzer. *Acta Materialia* **61**, 3, 718 (2013).
- [10] В.А. Игнатченко, Р.С. Исхаков. *ЖЭТФ* **72**, 3, 1005 (1977). [V.A. Ignatchenko, R.S. Iskhakov. *JETP* **45**, 3, 1005 (1977).]
- [11] E.M. Chudnovsky, W.M. Saslow, R.A. Serota. *Phys. Rev. B* **33**, 1, 251 (1986).
- [12] Р.С. Исхаков, В.А. Игнатченко, С.В. Комогорцев, А.Д. Балаев. *Письма в ЖЭТФ* **78**, 10, 11429 (2003). [R.S. Iskhakov, V.A. Ignatchenko, S.V. Komogortsev, A.D. Balaev. *JETP Lett.* **78**, 10, 646 (2003).]
- [13] R.S. Iskhakov, S.V. Komogortsev. *Phys. Met. Metallogr.* **112**, 7, 666 (2011).
- [14] Д.А. Великанов. *Вестн. Сиб. ГАУ* **53**, 147 (2014).
- [15] Е.А. Денисова, Л.А. Чеканова, С.В. Комогорцев, И.В. Немтсев, Р.С. Исхаков, М.В. Долгополова. *J. Supercond. Nov. Magn.* **34**, 10, 2681 (2021).

- [16] R.M. Bozorth. Ferromagnetism. Van Nostrand, N. Y.(1951).
- [17] С.В. Комогорцев, Р.С. Исхаков. ФТТ **47**, 3, 480 (2005).
[S.V. Komogortsev, R.S. Iskhakov. Phys. Solid State **47**, 3, 495 (2005).]
- [18] A.V. Svalov, A.N. Gorkovenko, A. Larrañaga, M.N. Volochaev, G.V. Kuriyandskaya. Sensors **22**, 21, 8357 (2022).
- [19] P.N. Solovev, A.V. Izotov, B.A. Belyaev, N.M. Boev. Phys. B: Condens. Matter **604**, 412699 (2021).
- [20] S.V. Komogortsev, I.G. Vazhenina, S.A. Kleshnina, R.S. Iskhakov, V.N. Lepalovskij, A.A. Pasyukova, A.V. Svalov. Sensors **22**, 9, 3324 (2022).

Редактор Е.В. Толстякова