ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 3, № 2 (2002) С. 288-291

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 3, № 2 (2002) P. 288-291

УДК 539.2:669.24

О.М. Гулівець, В.О. Заблудовський, Е.П. Штапенко,
О.І. Кушнерьов, Р.П. Ганич

Магнітні властивості плівок Co-P, отриманих імпульсним струмом

Дніпропетровський національний університет
вул. Наукова,13, м. Дніпропетровськ, 49050
(056) 776-90-42, E-mail: physmet@ff.dsu.dp.ua

Представлені результати досліджень впливу програмного імпульсного струму на структуру та магнітні властивості електроосадженних плівок $Co_{1-x}P_x$ ($0,02 < x < 0,2$). Показано, що на структуру та магнітні властивості плівок впливає не тільки концентрація фосфору але і нерівноважність процесу кристалізації викликаного імпульсним режимом осадження. З'ясовано, що коерцитивна сила та намагніченість насичення плівок, отриманих при більших значеннях величини та швидкості зміни катодного пересичення, вище на 10%.

Ключові слова: аморфний, дрібнокристалічний, коерцитивна сила, залишкова намагніченість, програмовий імпульсний струм.

Стаття поступила до редакції 17.11.2001; прийнята до друку 03.06.2002

I. Вступ

Феромагнітні плівки Co-P широко досліджуються та використовуються в приладах запису інформації завдяки унікальності їхніх магнітних та корозійних властивостей [1,2]. Відомо [3], що в залежності від концентрації фосфору в плівках відбувається зміна структури і, відповідно, магнітних властивостей. Структура плівок переходить від дрібнокристалічної до аморфної при збільшенні концентрації фосфору вище за 12 ат. % [3,4], що переводить плівки з магнітожорсткого в магнітом'який стан. Однак практично не досліджено вплив параметрів імпульсного струму на структуру та магнітні властивості аморфних плівок, що є необхідним для розвитку фізики нерівноважного стану.

В даній роботі наведені результати досліджень впливу параметрів імпульсного струму в залежності від катодної перенапруги та концентрації фосфору на магнітні властивості плівок Co-P.

II. Експеримент

Плівки Co-P отримували з простого сірчанокислого електроліту для отримання кобальту з додатком гіпофосфіту натрію, що аморфізує. Склад електроліту, г/л: $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ – 300; H_3BO_3 – 30; H_2SO_4 – 2; NaH_2PO_2 – 2-50; $pH = 2 - 2,5$. Осадження проводили на мідну фольгу при кімнатній температурі за допомогою прямокутних імпульсів струму з частотою проходження (f) 30-1000 Гц і зміною шпаруватості (Q – відношення періоду до тривалості імпульсу) від 2 до 32 з густиною імпульсного струму (j) 300 А/м^2. Товщина плівок для магнітних та рентгеноструктурних досліджень складала 1-5 мкм і 20 - 25 мкм відповідно. Магнітні дослідження проводились на вібраційному магнітометрі ВМ-3 ДР 520-00.00.00. в зовнішньому полі до 1600 кА/м. Фазовий склад контролювався рентгенографічним методом на дифрактометрі ДРОН 2.0 в монохроматизованому Co-K_α випро-мінюванні. Елементний склад визначали на рентгенівських спектрометрах VRA 20, VRA 30 шляхом зміни інтенсивності аналітичних ліній. K_α для елементів кобальту та міді (35 kV, W – анод) і для фосфору (35 kV, Rh – анод) на аналізованій поверхні діаметром 7 мм. Реперами для металів служили чисті елементи (чистота більше 99,95 %); для фосфору – сіль $Ca(H_2PO_2)_2$ (чиста для аналізу). За інтенсивністю ліній міді контролювали товщину плівки.

III. Результати та їх обговорення

Дослідження плівок Co-P показали, що на їхню структуру та магнітні властивості впливають не тільки концентрація фосфору, але і величина та швидкість зміни катодного пересичення (μ, $d\mu/dt$). Структура досліджених плівок змінювалась в залежності від концентрації фосфору від кристалічної ($x < 9$ % фосфору), дрібно-кристалічної ($x < 12$ % фосфору) до аморфної ($x > 12$ % фосфору). На рис. 1 представлені характерні дифрактограми плівок Co-P в залежності

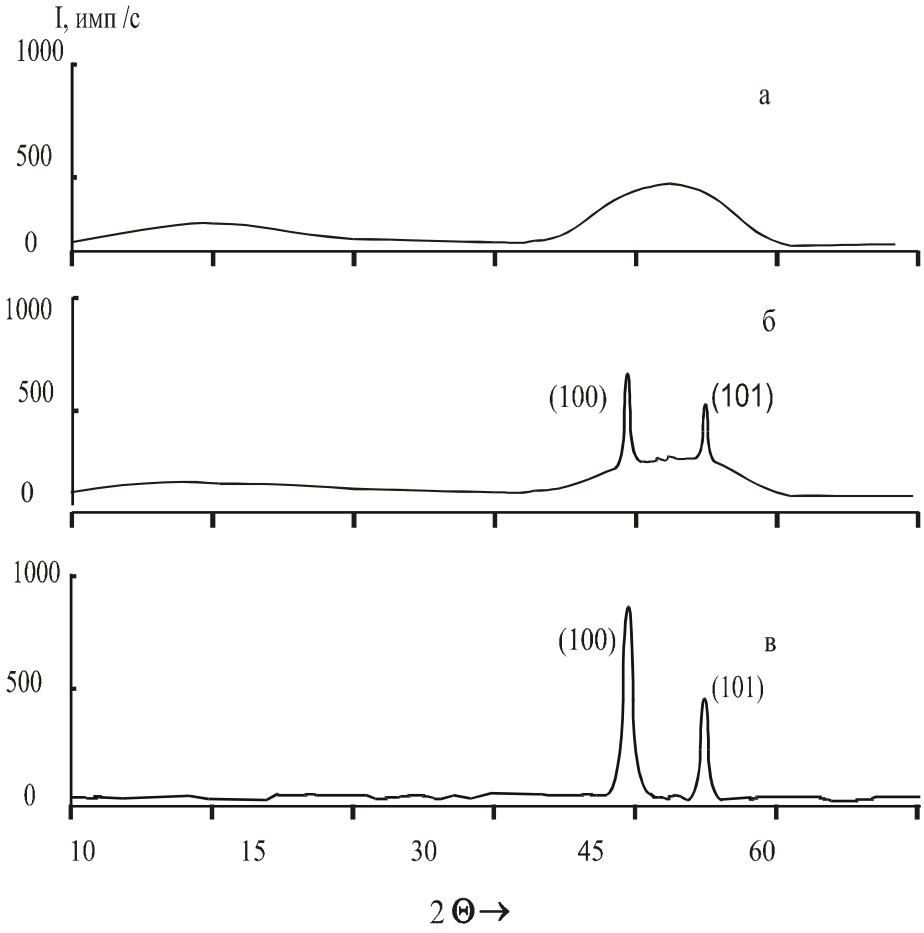

Рис. 1. Вплив концентрації фосфору на структуру плівок Co-P: а – аморфні, фосфору більше за 12 ат. %; б – дрібнокристалічні, фосфору менше 12 ат. %; в – кристалічні, фосфору менше 9 ат. %.

від концентрації фосфору. Відмічено, що збільшення концентрації фосфору сприяло стабілізації аморфної структури [3,4].

Коерцитивна сила аморфних плівок на два-чотири порядки є нижча, за таку в кристалічних та дрібнокристалічних плівках таких же товщин та складів. Магнітна проникність значно збільшується при переході від кристалічного до аморфного стану [3,4]. Це можна пояснити, наприклад, відсутністю в магнітних плівках кристалографічної магнітної анізотропії.

На рис. 2 зображені залежності зміни коерцитивної сили та намагніченості насичення плівок Co-P від вмісту фосфору та режимів отримання. Як видно з рисунка, зі збільшенням концентрації фосфору до 7 ат. % в плівках отриманих на постійному струмі з величиною катодної напруги до 0,2 В, спостерігається максимум коерцитивної сили 48 кА/м. Подальше збільшення концентрації фосфору, впритул до 12 ат. % призводить до поступового зменшення коерцитивної сили та при переході до аморфного стану, фосфору більше за 12 ат. %, її значення падає нижче за 80 А/м. У плівок, отриманих за допомогою імпульсного струму, з таким же складом фосфору, величина катодної напруги була вища в середньому в 1,5 рази (див. табл. 1). Коерцитивна сила плівок, отриманих при частоті проходжен-ня імпульсів струму 30 Гц та шпаруватості 32 була вища в середньому на 10-15 %, а максимум 56 кА/м спостерігався при концентрації фосфору 5 ат. %. Цей факт можна пояснити тим, що при імпульсному електро-осаджені при більшій напрузі на катоді виникають більші значення катодного пересичення що робить процес кристалізації нерівноважнішим, та призводить до утворення більш дрібно-кристалічної структури [5-7]. Ця дисперсна структура вміщує більшу кількість дефектів, на яких відбувається гальмування зсуву домінних стінок при перемагнічені зразка. Густина дислокацій дефектів в плівках Co-P, отриманих на постійному струмі, складає 10^{11} см$^{-2}$, в той час як у плівках, отриманих на імпульсному струмі 10^{12}-10^{13} см$^{-2}$ [6].

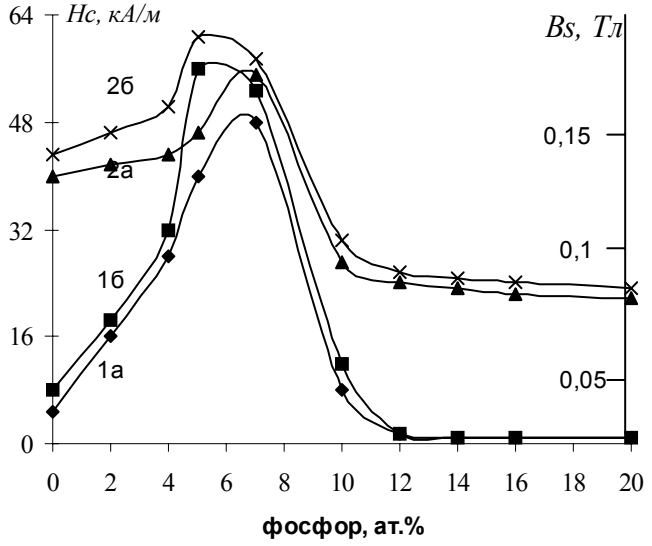

Рис. 2. Залежність коерцитивної сили H_c (1а, 1б) та намагніченості насичення B_s (2а, 2б) плівок Co-P від складу фосфору: 1а, 2а – постійний струм; 1б, 2б – імпульсний струм.

Таблиця 1

Залежність структури, механічних та магнітних властивостей плівок Co-P від величини катодної напруги та концентрації фосфору

P ат.%	Режим	η, В.	H_C, кА/м	B_S, Тл.	Структура	H_μ, МПа.
0	Пост.	0,16	60	0,13	Крист.	5200
	Імпульс.	0,24	100	0,14	Крист.	5000
4	Пост.	0,18	350	0,15	Крист.	4750
	Імпульс.	0,28	400	0,17	Крист.	4500
6	Пост.	0,20	600	0,16	Крист.	4200
	Імпульс.	0,30	670	0,2	Дрібнокр.	4000
10	Пост.	0,22	100	0,1	Дрібнокр.	3800
	Імпульс.	0,34	115	0,12	Аморф	3600
більше 12	Пост.	0,24	>1	0,07	Аморф	3500
	Імпульс.	0,36	>1	0,075	Аморф	3500

При переході до аморфного стану (фосфору більше 12 ат. %), значення коерцитивної сили спадає нижче за 80 А/м не залежачи від режимів осадження.

Аналогічна залежність і для намагніченості насичення, для якої також спостерігається зсув максимального значення в залежності від концентрації фосфору та режимів отримання плівок. (див. рис. 2 б). Так для плівок, отриманих на постійному струмі, максимум намагніченості 0,15 Тл приходиться на 7 ат. % фосфору, а у плівок, отриманих на імпульсному струмі, – на 5 ат. %. Величина намагніченості насичення для всіх плівок в аморфному стані з подальшим збільшенням концентрації фосфору монотонно спадає до величини 0,07 Тл.

На рис. 3 наведені характерні петлі магнітного гістерезису плівок Co-P з відмінним складом фосфору. Очевидно, що плівки Co-P стають магнітом'якими з магнітожорстких при переході з кристалічного до аморфного стану (петлі 1 та 2). [3,4]. Збільшення концентрації фосфору до 32 ат. % робить плівки неферомагнітними (крива 3) [3,4,8].

В табл. 1 представлені залежності коерцитивної сили H_C, намагніченості насичення B_S, мікротвердості H_μ та структури плівок Co-P від величини катодної напруги η та концентрації фосфору для режимів осадження на постійному струмі та на імпульсному з частотою струму (f) – 30 Гц і шпаруватістю (Q) – 32.

Дослідження показали, що магнітні властивості плівок залежать, перш за все, від умов отримання, від їхнього складу та фазової будови, внутрішніх напружень, концентрації дефектів. На магнітні характеристики плівок впливає їхній стан від метастабільного до аморфного, пов'язаний із утворюванням високих пересичень, особливо, при електро-кристалізації на імпульсному струмі. Урахування цього фактора дозволяє свідомо керувати в широких межах магнітними характеристиками плівок шляхом варіювання за

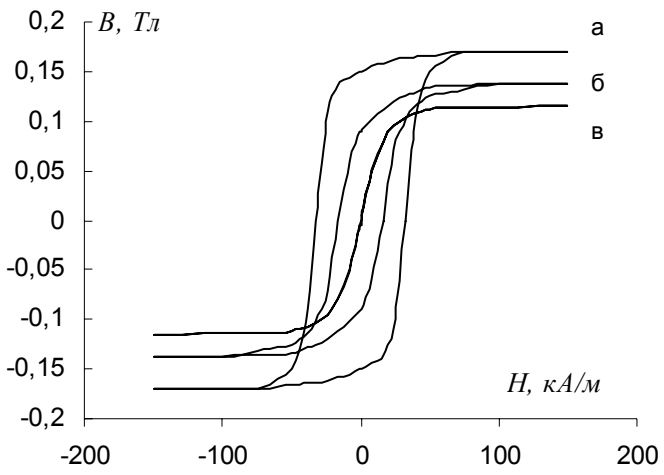

Рис. 3. Характерні петлі магнітного гістерезису плівок Co-P різного складу: а) менше 9 ат. % фосфору; б) менше 12 ат. % фосфору; в) більше 12 ат. % фосфору.

визначеним законом величиною катодного пересичення та умов наступної стабілізації.

[1] F. Vinai. Magnetic and structural properties of amorphous alloys and applications //*Helv. Phys. Acta.*, **62**(6), сс. 810-811 (1989)

[2] Е.П. Котов, М.И. Руденко. *Носители магнитной записи*: *Справочник*. Радио и связь, М. 384 с. (1990).

[3] L. Lanotte, P. Matteazzi, V. Tagliaferri. Structural order and magnetism of Co-P alloys produced by electrochemical deposition //*Mater.Sci.and Technol.*, **6**(2), сс. 146-150 (1990)

[4] H. Daimon, O. Kitakami, O. Inagoya, A. Sakemoto, K. Mizushima. Co-P electrodeposited alumite films with in-plane magnetization //*Jap. J. Appl. Phys. Pt. 1*, **29**(9), сс. 1675-1679 (1990).

[5] Э.Ф. Штапенко, В.А. Заблудовский. Магнитные свойства кобальтовых пленок, полученных программным импульсным током //*Металлофизика и новейшие технологи*, **20**(7), сс. 45-48 (1998).

[6] Н.А. Костин, В.С. Кублановский, В.А. Заблудовский. *Импульсный электролиз.* Наукова думка, К. 168 с. (1989)

[7] V.A. Zabludovsky, E.Ph. Shtapenko, V.S. Gribok, R.Ph. Ganitch, A.N. Gulivets. The Application of Program-Controlled Pulsed Current for Obtaining Metallic Coatings with Specific Properties // *Transaction IMF,* **78**(3), pp. 110-112 (2000).

[8] Л.Ф. Ильюшенко, М.У. Шелег, А.В. Болтушкин. *Электролитически осажденные магнитные пленки*. Наука и техника, Минск. 384 с. (1979).

O.M. Gulivets, V.O. Zabludovsky, E.P. Shtapenko,
O.I. Kushneryov, R.P. Ganych

Magnetic Properties of Co-P Films Obtained by Pulsed Current

Dnipropetrovsk State University
13, Naukova St., Dnipropetrovsk, 49050
(056) 776-90-42, E-mail: physmet@ff.dsu.dp.ua

The influence of the program-controlled pulsed current on the structure and magnetic properties of electrodeposited films are studied. Their structure of magnetic properties have been shown to be dependent of phosphors concentration and nonequilibrium of crystallization process caused by pulsed deposition mode. The coercivity and magnetization of saturation of films obtained at great values of magnitude and rate of varying of cathode supersaturation have been found to be higher than 10%.