(ознакомительный фрагмент)

АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛОРУССКОЙ ССР

Ученый совет по физике
Отделения физико-математических наук

на правах рукописи

БОЛТУШКИН
Анатолий Васильевич

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПЛЕНОК ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА С ХРОМОМ

(01.04.07 - физика твердого тела)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Минск 1975

АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛОРУССКОЙ ССР

Ученый совет по физике
Отделения физико-математических наук

на правах рукописи

БОЛТУШКИН
Анатолий Васильевич

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПЛЕНОК ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ ГРУППЫ ЖЕЛЕЗА С ХРОМОМ

(01.04.07 - физика твердого тела)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Минск 1975

Работа выполнена в Институте физики твердого тела и полупроводников АН БССР.

Научный руководитель: Кандидат физико-математических наук Л.Ф.ИЛЬЮШЕНКО

Научный консультант: Академик АН БССР, доктор физико-математических наук, профессор Н.Н.СИРОТА

Официальные оппоненты: Доктор физико-математических наук, профессор Р.В.ТЕЛЕСНИН

Доктор технических наук, профессор А.А.ЕДИГАРЯН

Оппонирующая организация: Иркутский государственный педагогический институт, г.Иркутск.

Защита диссертации состоится "7" марта 1975 года в 14 часов на заседании Ученого совета по физике Отделения физико-математических наук АН БССР в конференц-зале Института физики (г.Минск, Ленинский пр., 70, Институт физики АН БССР).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке им. Я.Колоса АН БССР.

Автореферат разослан "6" февраля 1975 года.

Ученый секретарь Совета
канд.физ.-мат.наук В.В.ФИЛИППОВ

В связи с использованием магнитных пленок в различных областях техники в настоящее время большое внимание уделяется поиску новых материалов и разработке эффективных методов получения магнитных пленок с заданными свойствами. С этой точки зрения значительный интерес представляет исследование пленок многокомпонентных сплавов, обладающих сочетанием свойств, ценных для практического применения. Введение хрома в магнитные сплавы в ряде случаев вызывает изменение их свойств в широком диапазоне: изменяется их структурное состояние, повышается удельное электросопротивление, понижается точка Кюри, повышается коррозионная стойкость, магнитострикция железо-никелевых пленок при добавлении хрома изменяется в сторону положительных значений /I-4/. Указанное влияние хрома открывает возможности использования его для направленного воздействия на физические свойства пленок.

Выбор составов пленок для конкретных технических применений, а также технологических условий их получения возможен только на основании всестороннего и глубокого исследования зависимости магнитных свойств пленок от их состава, толщины и режима осаждения. К настоящему времени наиболее подробно изучены пленки некоторых двойных и тройных сплавов переходных металлов, а среди различных методов получения тонких магнитных пленок наиболее разработан метод термического испарения в вакууме. Метод же электролитического осаждения и свойства электролитических пленок изучены сравнительно мало, хотя этот метод очень удобен при получении цилиндрических и плоских пленок, обеспечивает большие возможности для автоматизации процесса.

Магнитные свойства электролитических пленок зависят от их химического и фазового состава, кристаллической структуры, внутренних напряжений, микроструктуры, материала и геометрии поверхности подложки, а также других параметров.

Кристаллическая структура пленок характеризуется наличием большого количества дефектов и термодинамически неустойчивая. Термообработка таких материалов приводит к изменению структурно чувствительных характеристик. Неотъемлемой частью технологического процесса изготовления пленок поэтому является операция отжига, и детальное изучение связанных с нею эффектов необходимо для выбора оптимальных режимов термомагнитной обработки. Сведения, получаемые при исследовании поведения электролитически осажденных пленок при

изотермическом отжиге в магнитном поле, способствуют выяснению природы магнитной анизотропии и условий ее формирования в тонких пленках.

Однако до настоящего времени не проведено систематического изучения физических свойств и их зависимости от условий получения электролитических магнитных пленок, содержащих хром.

Диссертация посвящена исследованию характера изменения структуры, внутренних напряжений и магнитных свойств электролитически осажденных магнитных пленок двойных и тройных сплавов металлов группы железа с хромом в зависимости от состава, толщины, режима осаждения и термической обработки. Работа состоит из введения, пяти глав и выводов. В ней содержится 140 страниц машинописного текста, 66 рисунков, 3 таблицы и список литературы из 193 наименований.

В первой главе дан обзор имеющихся в литературе данных по получению и исследованию свойств тонких магнитных пленок сплавов металлов группы железа с хромом, рассмотрены вопросы старения и магнитного отжига электролитических пленок, а также поведения наведенной анизотропии при термомагнитной обработке.

Вторая глава посвящена описанию методики получения пленок. В ней приведены данные по исследованию влияния технологических параметров на состав, скорость осаждения и магнитные характеристики пленок.

В третьей главе изложены результаты электронографического определения структуры и фазового состава, а также изучения влияния хрома на микроструктуру и внутренние напряжения пленок исследуемых сплавов.

Четвертая глава посвящена изложению результатов измерения статических магнитных характеристик пленок, рассмотрению экспериментальных результатов изучения влияния хрома на процессы их старения и магнитного отжига.

В пятой главе обсуждаются основные результаты, полученные при исследовании свойств пленок сплавов металлов группы железа с хромом.

В конце диссертации помещены заключение и выводы.

Технология получения и методы исследования структуры, внутренних напряжений и магнитных свойств пленок

Для изготовления и исследования пленок двойных и тройных сплавов металлов группы железа с хромом разработана экспериментальная методика, включающая выбор электролита и определение концентрации основных компонентов, определение режимов осаждения, выбор подложки и создание аппаратуры для электроосаждения пленок, изучения их характеристик и проведения термомагнитной обработки.

Методом электролитического осаждения были получены пленки сплавов систем $Fe-Ni-Cr$ и $Co-Cr$, а также некоторых составов систем $Co-Ni-Cr$ и $Co-Fe-Cr$.

При осаждении указанных сплавов обычно применяются сульфатные, сульфаминовые, хлоридные, хлористые и другие электролиты. В данной работе использовались сернокислые электролиты, в которые, кроме железа, никеля и кобальта, вводились комплексные соединения трехвалентного хрома с гликоколем и лаурилсульфат натрия (антипиттинговая добавка). Гликоколь улучшает буферные свойства электролита и повышает pH образования гидроокиси и основных солей хрома /5/. Было установлено, что образцы хорошего качества с высокой воспроизводимостью характеристик получаются из электролитов с суммарной концентрацией ионов металлов 60—80 г/л. Использование же электролитов с концентрацией аминокомплексных ионов хрома, превышающей 40—50 г/л, нецелесообразно, так как это связано со значительным повышением расхода гликоколя, приводит к падению выхода сплава по току, росту внутренних напряжений и ухудшению качества осадков /6/.

Показано, что присутствие в электролите ионов хрома способствует увеличению содержания железа и снижению скорости осаждения пленок $Fe-Ni-Cr$ по сравнению с железо-никелевыми пленками.

Пленки осаждались в термостатированной цилиндрической ячейке с платиновым анодом и донным расположением катода. В качестве подложек использовались слои меди, хрома, золота и серебра толщиной 800—1000 Å, напыленные в вакууме на покровные стекла /7/. Поляризационные кривые $\varphi(t)$, где φ —потенциал катода, t — время осаждения, исследовались на установке, описанной в /8/.

При осаждении накладывалось (параллельно подложке) магнитное поле напряженностью до 100 э. Химический состав пленок определялся фотометрическим методом (Fe — с орто-фенантролином, Ni — с ди-

метилглиоксимом, *Co* — с нитрозо - *R* - солью). Определение хрома в пленках проводилось весьма чувствительным и избирательным дифенилкарбазидным методом, основанным на интенсивном красно-фиолетовом окрашивании при взаимодействии бихромат-иона с дифенилкарбазидом. Относительная ошибка при определении состава не превышала 3—5% /9,10/.

Толщина пленок измерялась методом многолучевой интерферометрии и весовым методом.

Микроструктура и морфология поверхности пленок и подложек изучались "на просвет" и методом реплик на электронном микроскопе УЭМВ-100. Кристаллическая структура и фазовый состав исследовались электронографическим методом.

Возникающие в пленках макронапряжения измерялись методом гибкого катода и рассчитывались по формуле, предложенной в работе /11/. Отклонение свободного конца катода фиксировалось с помощью отсчетного микроскопа при увеличении в 50 раз.

Статические магнитные характеристики измерялись на крутильном магнитометре с независимым отклоняющим магнитным полем /12/ и с помощью ферротестера "Орион" на частоте 50 гц в поле до 300 э. При изучении зависимости коэрцитивной силы от толщины магнитных пленок и для выбора оптимальных условий их электролитического осаждения применялась специально разработанная осциллографическая установка, позволяющая наблюдать интегральную и дифференциальную петли гистерезиса во время осаждения пленок /13,14/. Поле анизотропии измерялось методом Кобелева /15/, дисперсия анизотропии определялась по методу, предложенному Кроутером /16/.

Термомагнитная обработка пленок проводилась в вакууме $5\ 10^{-6}$ мм.рт.ст. в интервале температур 60—180°С при напряженности внешнего магнитного поля 90 э.

Режимы осаждения. Для получения электролитических сплавов заданного состава обычно пользуются электролитами с соответствующей концентрацией ионов осаждаемых компонентов. При осаждении хромсодержащих сплавов на основе кобальта и никеля изменением состава электролита весьма сложно получить пленки с концентрацией хрома, превышающей 12—17%. Существенного повышения содержания хрома можно добиться увеличением плотности тока осаждения. Однако при этом растут внутренние напряжения и коэрцитивная сила, ухудшается воспроизводимость свойств пленок. Проведенные нами исследования показали,

что применение для поляризации электродов пульсирующего тока вместо постоянного позволяет снизить величину внутренних напряжений и увеличить содержание хрома в осадках до 19—24%. Еще более увеличить содержание хрома в сплаве (до 30—35%) можно путем частичной замены в растворе сульфатных ионов ионами хлора.

Исследовано влияние на состав и свойства пленок плотности тока, кислотности и температуры электролита. Установлено, что содержание хрома в пленках и скорость их осаждения увеличиваются с ростом pH и плотности тока. У пленок $Fe-Cr$ при этом уменьшается коэрцитивная сила, что обусловлено снижением величины магнитоупругой чувствительности и внутренних напряжений. Величина H_c пленок $Co-Cr$ проходит через широкий минимум в области pH 1,7—2,0 (в области плотности тока 30—50 ма/см^2); коэффициент прямоугольности петли гистерезиса уменьшается от 0,96 (pH 1,45—1,70, $D_к$ = 70 ма/см^2) до 0,30 (pH 2,6, $D_к$ = 70 ма/см^2). Это связано с возрастанием доли гексагональной фазы в структуре пленок $Co-Cr$.

При осаждении пленок двойных и тройных сплавов с хромом интервалы возможных значений плотности тока и pH электролита значительно шире, чем при осаждении пленок железа, никеля и кобальта. Для пленок сплавов $Fe-Cr$ и $Fe-Ni-Cr$ плотность тока колеблется в пределах 50—120 ма/см^2 и pH электролита — 1,8—2,6, $Ni-Cr$ соответственно 50—300 ма/см^2 и 2,3—2,7, $Co-Cr$ и $Co-Ni-Cr$ 30—200 ма/см^2 и 1,45—2,80.

Повышение температуры электролита от 20 до 60°С приводит к увеличению скорости осаждения пленок и снижению содержания в них хрома.

Фазовый состав и кристаллическая структура

В результате электронографического исследования структуры пленок сплавов металлов группы железа с хромом установлено, что они представляют собой твердые растворы замещения $\alpha-Fe-Cr$ $\gamma-Ni-Cr$, $\gamma+\varepsilon-Co-Cr$ некоторые из них (например, $Ni-Cr$, $Co-Cr$) пересыщены хромом относительно равновесных. Период решетки пленок исследованных составов превышает его величину в металлургических сплавах, что вызвано образованием пересыщенных твердых растворов внедрения водорода в металлах и сплавах /17/.

Соотношение между фазами в пленках $Co-Cr$ зависит от сос-

тава сплава, плотности тока и кислотности электролита. При pH< 2,0 пленки состоят преимущественно из высокотемпературной фазы $Co^{ГЦК}$, при pH > 2,2 в них увеличивается относительное содержание фазы $Co^{ГПУ}$. Важной особенностью пленок системы кобальт-хром является сильная зависимость их фазового состава от содержания хрома. При концентрации его 2% в пленке возрастает содержание $Co^{ГЦК}$, при этом не наблюдается текстуры роста, свойственной пленкам чистого кобальта. Введение в пленки $Co-Cr$ до 4% Ni не вызывает изменений в фазовом составе и способствует улучшению их магнитных характеристик.

В пленках $Fe-Ni-Cr$ гетерогенная область $\alpha+\gamma$ расположена в близком к равновесному интервале концентраций никеля (20—35%), тогда как в пленках $Fe-Ni$, полученных в тех же условиях (pH 2,I, D_k =70 ма/см^2), область $\alpha+\gamma$ смещена в сторону больших концентраций никеля (70%). Основной причиной расширения концентрационной области существования метастабильной α - фазы в железо-никелевых пленках является высокая скорость осаждения и высокий уровень внутренних напряжений.

В пленках двойных и тройных сплавов наблюдается зависимость размеров кристаллитов от концентрации хрома. Увеличение его содержания способствует формированию однородной мелкозернистой структуры с размером зерен до 100Å. Введение в пленки кобальта 8—I0%Cr приводит к образованию иглообразных кристаллитов величиной 400—700Å. Характер структуры кобальт-хромовых пленок сохраняется и при введении в их состав 7—8% никеля.

Внутренние напряжения

Внутренние напряжения пленок системы $Fe-Ni-Cr$ изменяются в зависимости от состава в широком диапазоне — от 80 (у пленок Ni) до -33 кГ/мм^2 (для пленок $Ni-Cr$ и $Fe-Cr$). При увеличении содержания хрома в пленках $Fe-Cr$, $Ni-Cr$, $Fe-Ni-Cr$ напряжения растяжения, свойственные пленкам металлов группы железа и их сплавов, переходят в напряжения сжатия. При концентрации хрома 7—8% в пленках $Fe-Ni-Cr$ развиваются только напряжения сжатия величиною от -I0 до -20 кГ/мм^2; наиболее высокие они у пленок тройных сплавов, расположенных в гетерогенной области. На рис.I представлена зависимость внутренних напряжений в железных и железо-хромовых пленках, осажденных при различных плотностях

тока, от их толщины /I8/.

Обнаруженная в пленках $Fe-Cr$ и $Ni-Cr$ тенденция к резкому уменьшению величины напряжений растяжения при введении хрома свойственна также пленкам $Co-Cr$, однако в этом случае не происходит изменения знака напряжений. Наиболее вероятной причиной такого поведения внутренних напряжений может служить гетерогенность фазового состава пленок $Co-Cr$.

Введение хрома в состав пленок вызывает не только инверсию знака внутренних напряжений, но и изменение характера их зависимости от толщины. В противоположность пленкам системы $Fe-Ni-Co$ /I9,20/ в пленках $Fe-Cr$, $Ni-Cr$, $Co-Cr$ при увеличении толщины напряжения сначала возрастают, а затем стремятся к насыщению. В пленках системы $Fe-Ni-Cr$, полученных в одинаковых условиях, в зависимости от состава изменяется скорость осаждения и соответственно характер зависимости внутренних напряжений от толщины; при более низких скоростях осаждения внутренние напряжения с ростом толщины увеличиваются.

На величину внутренних напряжений электролитических пленок значительное влияние оказывает технологическое магнитное поле. Установлено, что при электроосаждении пленок в магнитном поле происходит уменьшение внутренних напряжений как растяжения (на I0—20% в пленках Fe, Ni, $Co-Cr$), так и сжатия (на 25—35% в пленках $Fe-Cr$) в материалах с положительной и отрицательной магнитострикцией. Наблюдается также анизотропия макронапряжений: вдоль направления технологического магнитного поля напряжения имеют меньшую величину.

Магнитные статические свойства

В настоящей работе были изучены намагниченность насыщения, коэрцитивная сила, поле анизотропии, коэффициент прямоугольности петли гистерезиса, доменная структура пленок сплавов $Fe-Cr$, $Co-Cr$, $Ni-Cr$, $Fe-Ni-Cr$, $Co-Ni-Cr$, в функции состава, толщины и условий осаждения.

Концентрационная зависимость намагниченности насыщения электролитически осажденных пленок сплавов металлов группы железа с хромом по своему характеру аналогична зависимости, полученной для металлургических сплавов, однако величина намагниченности у электролитических пленок на 6—I3% ниже. Более низкие значения намагниченности насыщения у пленок связаны с тем, что в них могут попадать немагнитные включения (гидроокиси, водород и др.) /2I/.

Материалы диссертации докладывались на Всесоюзном Симпозиуме по технологии тонких магнитных пленок (Москва, 1967 г.), Всесоюзном симпозиуме по аппаратуре и методам исследования тонких магнитных пленок (Красноярск, 1967 г.), Всесоюзном совещании по механизму и кинетике кристаллизации (минск, 1968 г.), Всесоюзной конференции по магнетизму (Красноярск, 1971 г.), УI Международ - ном коллоквиуме по тонким магнитным пленкам (Минск, 1973 г.).

Основное содержание диссертации опубликовано в работах /6-10, 13, 14, 18, 19, 24, 25 /.

Литература

1. Р.Бозорт. Ферромагнетизм, ИЛ, 1956.
2. И.М.Пузей и др. В сборнике трудов ЦНИИЧМ "Прецизионные сплавы", вып. 64, "Металлургия", М., 1968.
3. M.S.Cohen. J. Appl. Phys., 35, N°3, part 2, 834, 1964.
4. Р.Г.Аннаев, В.И.Гончар, В.Н.Калганов, К.Х.Мирзоев. Изв.АН Туркм. ССР, сер. ФТХ и ГН, №4, 77, 1972.
5. Н.Т.Кудрявцев, Я.Б.Пшилусски. Изв. вузов, Химия и хим.технология, 6, 274, 1963.
6. Л.Ф.Ильюшенко, А.В.Болтушкин. Изв.АН БССР, сер.физ.- мат.наук, №6, 125, 1970.
7. Л.Ф.Ильюшенко, М.У.Шелег, А.В.Болтушкин. В сборнике "некоторые технологические вопросы изготовления тонких магнитных пленок". М., 1967.
8. А.В.Болтушкин, Л.Ф.Ильюшенко, М.У.Шелег. В сборнике "Аппаратура и методы исследования тонких магнитных пленок". Красноярск, 1968.
9. В.И.Ганопольский, Л.В.Козловская, А.В.Болтушкин. Изв. АН БССР, сер. хим. наук, №5, 68, 1972.
10. В.И.Ганопольский, Л.В.Козловская, А.В.Болтушкин. Изв. АН БССР, сер. хим. наук, №6, 95, 1972.
11. М.Я.Поперека. Внутренние напряжения электролитически осажденных металлов. Книжное изд-во Зап.Сибири. Новосибирск, 1966.
12. К.А.Куроедов. Авторское свидетельство № 162233, бюлл. №9, 1964.

13. Л.Ф.Ильюшенко, А.В.Болтушкин, М.У.Шелег, Н.А.Кривенко. Изв. АН БССР, сер. физ.-мат.наук, № 5, 83, 1968.

14. А.В.Болтушкин, Л.Ф.Ильюшенко, М.У.Шелег. В сборнике "Механизм и кинетика кристаллизации". Минск, 1969.

15. В.В.Кобелев. ФММ, 13, № 3, 467, 1962.

16. T.S.Crowther. J. Appl. Phys., 34, N°3, 580, 1963.

17. Ю.М.Полукаров, З.В.Семенова. В сборнике "Наводороживание металлов и борьба с водородной хрупкостью". МДНТП, М., 1968.

18. А.В.Болтушкин, Л.Ф.Ильюшенко, Л.К.Кушнер. Магнитные пленки. Труды УI Международного коллоквиума по тонким магнитным пленкам. Изд-во "Вышэйшая школа", Минск, 1974, стр.326.

19. Л.Ф.Ильюшенко, М.У.Шелег, А.В.Болтушкин. ДАН БССР, 13, № 8, 683, 1969.

20. Л.Ф.Ильюшенко. Электролитически осажденные магнитные пленки. Изд-во "Наука и техника", Минск, 1972.

21. А.Т.Ваграмян. Электроосаждение металлов. Изд-во АН СССР, М., 1950.

22. И.И.Корнилов и др. Металлохимические свойства элементов периодической системы. Изд-во "Наука", М., 1966.

23. H.Roter. Z. angew. Phys., 14, N°4, 187, 1962.

24. А.В.Болтушкин, Л.Ф.Ильюшенко. Изв. АН БССР, сер. физ.-мат.наук, № 4, 94, 1972.

25. А.В.Болтушкин, Л.Ф.Ильюшенко, М.У.Шелег. Магнитные пленки. Труды УI Международного коллоквиума по тонким магнитным пленкам. Изд-во "Вышэйшая школа", Минск, 1974, стр. 321.

26. А.Г.Лесник. Наведенная намагниченностью анизотропия. Препринт, Ин-т металлофизики АН УССР, Киев, 1970.

27. Р.В.Телеснин, А.Г.Шишков, И.М.Сараев, Т.Н.Летова, М.Лю-Фа-Чун, Л.М.Гурбич. Изв. АН ССР, сер.физ., 36, 6, 1155, 1972.