

УДК 537.533.9 537.63

© 1991

## ПЕРПЕНДИКУЛЯРНАЯ МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ В ПЛЕНКАХ КОБАЛЬТ—ПАЛЛАДИЙ

Л. И. Вершинина, В. С. Жигалов, И. В. Староверова,  
О. Г. Гетц, А. Ю. Леонтьев

Приводится обзор зарубежной литературы о природе перпендикулярной магнитной анизотропии (ПМА) в неслойных и мультислойных пленках системы Co—Pd. Исследованы неслойные пленки  $\text{Co}_{10-30}\text{Pd}_{90-70}$  и  $\text{Co}_{50}\text{Pd}_{50}$ . Показано, что в пленках Co—Pd ПМА обусловлена структурными особенностями: при определенных условиях в пленке происходит атомное упорядочение и одновременно атомное расслоение. Количество сформировавшихся фаз и их ориентация определяют величину ПМА. В пленках Co—Pd ПМА реализуется в процессе отжига в области фазового перехода из атомно-упорядоченной фазы к аморфному состоянию. Дана оценка пленок Co—Pd как носителя магнитооптической памяти.

Существует мнение, что в мультислойных пленках основная причина формирования перпендикулярной магнитной анизотропии (ПМА) — поверхностная анизотропия, предсказанная Неелем [1]. В ряде работ показано, что это не единственная причина формирования ПМА в мультислойных системах. Авторы [2, 3], исследовавшие пленки Co—Zr, считают, что основной вклад в ПМА вносят напряжения на межслоевой поверхности. Исследования пленок Co—Pt показали, что природа ПМА — высокая кристаллографическая магнитная анизотропия, присущая атомно-упорядоченной  $L1_0$ -структуре [4]. В аморфных мультислойных пленках Fe—Tb причину ПМА связывают с локальной анизотропией ближнего атомного порядка [5]. В пленках системы Co—CoO причиной ПМА считают обменную анизотропию [6].

Из работ зарубежных авторов [4, 7, 8] известно, что в мультислойных пленках Co—Pd с уменьшением толщины слоя Co до  $8 \text{ \AA}$ , а также с увеличением числа таких слоев растет величина ПМА. Это дает основание предполагать, что причина ПМА — поверхностная анизотропия. Однако гораздо раньше в наших работах [9, 10] было показано, что неслойные пленки Co—Pd, полученные термическим напылением, имеют ПМА  $10^6 \text{ эрг/см}^2$  (рис. 1). Сравнивая наши работы с зарубежными, можно видеть, что ПМА в неслойных пленках возникает в той же области концентраций Co и Pd, что и средняя концентрация этих элементов в слоистых системах. Кроме этого, видно, что пленочная фазовая диаграмма содержит большое количество фаз, в том числе высокотемпературные области аморфного состояния.

Другой общей особенностью слоистых и неслойных пленок Co—Pd является необходимость отжига пленок до температур не выше  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  для появления и роста в них ПМА.

Причина возникновения ПМА в неслойных пленках Co—Pd подробно обоснована в [9–11]. Она связана, во-первых, со спинодальным фазовым распадом в системе Co—Pd с определенной концентрацией (70–90 ат. % Pd); во-вторых, с текстурой роста пленки: [0001] ориентация гексагональной фазы  $\epsilon'$  Co—Pd внутри колонки в столбчатой структуре.

Таким образом, усматривается несоответствие между «слоистостью» структуры в зарубежных работах и ее «столбчатостью» в наших работах. Кроме того, как будет показано ниже, в последних наших исследованиях обнаружено сосуществование сверхструктуры  $L_1$  и столбчатой структуры  $\epsilon'$ -Co—Pd и Pd в пленках, полученных термическим напылением и имеющих ПМА. В мультислойных пленках, описанных в работах [4, 7, 8], наличие мультислойности подтверждалось только присутствием спутников около рефлекса (111) Co на рентгенограммах. Однако подобные спутники могут возникать и при атомном упорядочении, когда образуется сверхструктура. Профильный оже-анализ мультислойных пленок Co—Pd не проводился.

В работе [12] отмечалось, что во время отжига или старения атомы Co возвращаются в «свой» слой, т. е. слой Co. Однако гораздо больше работ посвящено растворению разнородных компонентов друг в друге за счет диффузии в области соприкосновения двух слоев [13, 14]. Диффузия в твердом растворе может приводить к атомному упорядочению либо к образованию интерметаллидов.

В работе [12] отмечалось, что во время отжига или старения атомы Co возвращаются в «свой» слой, т. е. слой Co. Однако гораздо больше работ посвящено растворению разнородных компонентов друг в друге за счет диффузии в области соприкосновения двух слоев [13, 14]. Диффузия в твердом растворе может приводить к атомному упорядочению либо к образованию интерметаллидов.

Рис. 1. Диаграмма фазовых равновесий в системе Co—Pd.

$K'_\perp$  — первая константа энергии ПМА,  $K'_\perp \approx 2 \cdot 10^4$  эрг/см<sup>2</sup> для  $\text{Co}_{50}\text{Pd}_{50}$ ,  $K'_\perp < 2\pi M_S^2$ ;  $K''_\perp$  — та же характеристика для концентрации  $\text{Co}_{15}\text{Pd}_{85}$ ,  $K''_\perp \approx 6 \cdot 10^2$  эрг/см<sup>2</sup>,  $K''_\perp \geq 2\pi M_S^2$ ;  $K_\perp$  — для  $\text{Co}_{15}\text{Pd}_{85}$ ,  $K_\perp \approx 2 \cdot 10^6$  эрг/см<sup>2</sup>.

По-видимому, ни нами, ни зарубежными авторами пока не понят тип твердотельной химической реакции, который протекает в системе Co—Pd.

## 1. Модели твердотельных химических реакций

Твердотельные химические реакции, проходящие в мультислойных системах при отжиге, а также в процессе напыления очень тонких слоев, приводят к необычным явлениям: измельчению структуры вплоть до аморфизации, образованию новых структур, обратной диффузии.

В результате обратной диффузии каждый мультислой очищается от атомов соседнего мультислоя. Если слои достаточно тонкие, то в результате межслоевого взаимодействия образуется новая фаза, которая определяет свойства пленки в целом. Если слои толстые, то межслоевое взаимодействие не распространяется на весь объем пленки и свойства ее не будут зависеть от межслоевой твердотельной реакции.

Процессы диффузии в мультислойных системах протекают на несколько порядков быстрее, чем в неслоистых пленках. Это происходит не только из-за коротких расстояний для движения атомов. Короткое время протекания диффузии связано с большим числом дефектов на поверхности мультислоя. Поскольку число атомов на поверхности сравнимо с числом атомов в объеме, то нельзя интерпретировать явления в мультислоях только с позиций диаграмм фазовых равновесий. Нельзя применять какую-либо теорию диффузии в массивных твердых телах непосредственно к описанию явлений в мультислойных системах.

В работе Мидема [15] отмечены два необходимых условия для протекания реакции в мультислойных пленочных системах, приводящей к смешиванию атомов на границе раздела двух слоев А и В: 1) термодинамической движущей силой реакции является большая отрицательная теплота

смещения компонентов А и В; 2) реакция пойдет, если есть кинетический путь ее протекания, т. е. диффузия. Процесс диффузии пойдет легко, если отношение атомных объемов  $(V_A/V_B)^{2/3} > 1.5$ .

Другая попытка обобщить такую теорию была сделана Греером [16].

Основа теории заключается в том, что период композиционной модуляции  $\lambda = t_A + t_B$  (где  $t_A$  — толщина мультислойного сорта А) является важным параметром микроскопического эффективного коэффициента диффузии  $\bar{D}_\lambda$ .

В модели регулярного твердого раствора получаются три возможные формы зависимости  $\bar{D}_\lambda$  от  $\lambda$  (рис. 2). Эти зависимости характеризуют три различных процесса, которые могут протекать в мультислойных системах. Кривая *a* характеризует спинодальный распад, *b* — образование гетерофазных систем, *c* — атомное упорядочение. При некоторых  $\lambda$  возможно изменение знака  $\bar{D}_\lambda$ , т. е. при некоторых критических толщинах коэффициент  $\bar{D}_\lambda$  флуктуирует около нуля. Одновременно могут протекать два противоположных процесса — атомное расслоение (кластеризация подобных атомов) и атомное упорядочение (кластеризация атомов разного сорта).

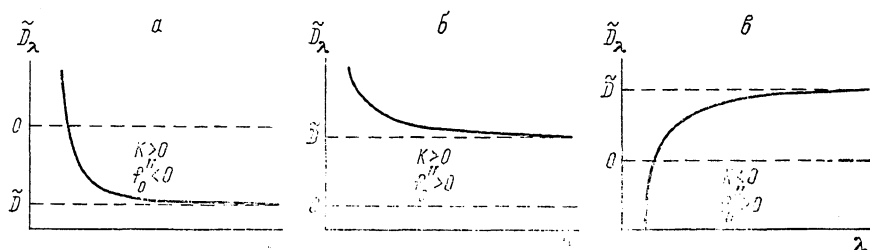


Рис. 2. Зависимость микроскопического эффективного коэффициента диффузии  $\bar{D}_\lambda$  от периода мультислойной системы  $\lambda$  для распадающегося сплава (*a*), интерметаллидов (*b*), упорядочивающихся сплавов (*c*).

Для изменения величины  $\bar{D}_\lambda$  достаточно атомного сдвига на 0.2 межатомного расстояния, тогда как для изменения величины макроскопического коэффициента диффузии  $\bar{D}$  требуется суммарный сдвиг на 200 межатомных расстояний. В связи с этим существенную роль должна играть форма поверхности. Таким образом, микроскопический эффективный коэффициент диффузии  $\bar{D}_\lambda$  характеризует специфические явления в мультислойных системах.

Результаты работ [4, 7, 8, 15, 17, 18] особенно привлекли наше внимание, поскольку только с этих позиций можно найти удовлетворительное объяснение тем эффектам, которые обнаружены в пленках системы Co—Pd.

В данной работе исследовали корреляцию фазового и химического составов, температуры, отжига с магнитными свойствами пленок Co—Pd состава 50 и 70—90 ат. % Pd.

Пленки получали термическим вакуумным напылением при температуре жидкого азота с последующим отжигом в диапазоне температур 50—250 °C с шагом 50 °C.

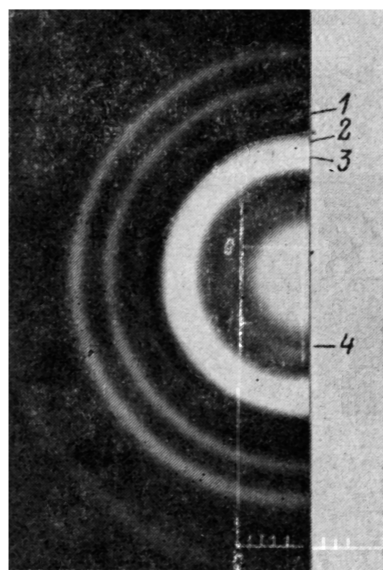
## 2. П л е н к и Co—Pd, с о д е р ж а щ и е 70—90 ат. % Pd

В исходном состоянии пленки обладали ПМА порядка  $10^4$  эрг/см<sup>2</sup>, что сравнимо с анизотропией формы пленки ( $2\pi M_s^2$ ). Коэрцитивная сила пленок достигала 1 кЭ. Структура пленок ультрадисперсна с размером зерна 40—100 Å. В процессе отжига размер зерна сначала уменьшался в 2—3 раза, затем увеличивался до исходного.

В исходном состоянии Co находился преимущественно в высокотемпературной низкоанизотропной ГЦК фазе. Расшифровка электронограмм

(рис. 3) показала, что пленки в процессе отжига распадаются на фазы  $\epsilon'$ -Co—Pd (ГПУ), Pd (ГЦК). Гексагональные кристаллиты ориентированы вдоль оси  $c$  перпендикулярно плоскости пленки.

Наличие и величина ПМА существенно зависят от относительного содержания в пленке указанных фаз. Увеличение содержания высокоанизотропной фазы  $\epsilon'$ -Co—Pd достигали методом отжига в области температур 50—250 °С.



На рис. 4, а, б приведены зависимости магнитных характеристик (констант магнитной анизотропии, намагниченности насыщения) от температуры отжига и концентрации. Максимум величины  $K_{\perp}$  и минимум  $M_s$  и плоскостной компоненты анизотропии  $K_{\parallel}$  имеют пленки, отожженные при  $T=150$  °С. В таких пленках методом электронографии обнаружено максимальное содержание фазы  $\epsilon'$ -Co—Pd. Кроме этой фазы, обнаружены рефлексы неферромагнитной  $L1_0$  слоистой сверх-

Рис. 3. Электронограмма, полученная от неслоистой пленки с перпендикулярной магнитной анизотропией, когда  $K_{\perp} > 2\pi M_s^2$ .

1 —  $\epsilon'$ -Co—Pd (102), 2 —  $\alpha$ -Co—Pd (200), 3 — Co—Pd (200), 4 —  $L1_0$  CoPd (001).

структуры CoPd, ориентированной осью  $c$  в плоскости пленки. Такая ориентация сверхструктурной слоистой фазы соответствует ситуации, когда атомы Co выстраиваются перпендикулярно плоскости пленки. Расшифровка электронограммы (рис. 3) показывает, что линия 1 соответствует (001) плоскости  $L1_0$  слоистой сверхструктуры.

Таким образом, выявлено влияние отжига на величину ПМА в пленках Co—Pd 70—90 ат. % Pd. Величина и знак магнитной анизотропии зависят от содержания высокоанизотропной низкотемпературной фазы  $\epsilon'$ -Co—Pd, слоистой сверхструктуры  $L1_0$ , их распределения и ориентации.

Роль  $L1_0$ -сверхструктуры в формировании ПМА пока непонятна. Возможно, она лишь сопровождает  $\epsilon'$ -фазу и исчезает вместе с ней при отжиге выше 250 °С.

Сравнивая результаты зарубежных авторов, полученные на мультислойных пленках [4, 7, 8], с нашими результатами в неслоистых пленках Co—Pd, находим много общего. Однако по-разному ставится вопрос о природе ПМА в этих пленках.

Отметим общие черты, присущие мультислойным и неслоистым пленкам Co—Pd: а) максимальная величина ПМА присуща пленкам, содержащим 15 ат. % Co; б) величина ПМА растет с отжигом пленки, однако если температура отжига превышает 250 °С, то ПМА уменьшается; в) с уменьшением толщины мультислоев Co растет величина ПМА; с уменьшением размера зерна в неслоистых пленках растет величина ПМА.

В неслоистых пленках обнаружены спиноподобный распад и одновременно образование атомного упорядочения. Эти факты противоречивы. В результатах, полученных на мультислойных пленках, также есть подобные противоречия. С одной стороны, авторы [4, 7, 8] считают, что Co и Pd перемешиваются, а с другой стороны, что слои ответственны за поверхностную анизотропию, которая и дает основной вклад в ПМА. Поверхностная анизотропия, перпендикулярная плоскости пленки, требует идеальной шероховатой поверхности мультислоев [19]. Это не может реализоваться при перемешивании мультислоев толщиной 8 Å.

На наш взгляд, в системе Co—Pd должно происходить одновременно

и перемешивание атомов Co и Pd, и их расслоение. В работе [15] было отмечено, что энергии растворения атомов Co в кобальте и атомов Pd в палладии близки, т. е. условия для перемешивания, но это перемешивание должно быть термически активируемым. Обращаясь к рис. 2, можно понять, почему одновременно могут протекать два процесса: спинодальный распад и атомное упорядочение в мультислойных или в ультрадисперсных пленках Co—Pd. При некоторых значениях  $\lambda$ ,  $\bar{D}_\lambda \approx 0$  небольшие неоднородности на поверхности раздела слоев (или частиц) могут приводить к двум процессам: образованию  $\epsilon'$ -фазы Co—Pd, обогащенной ко-

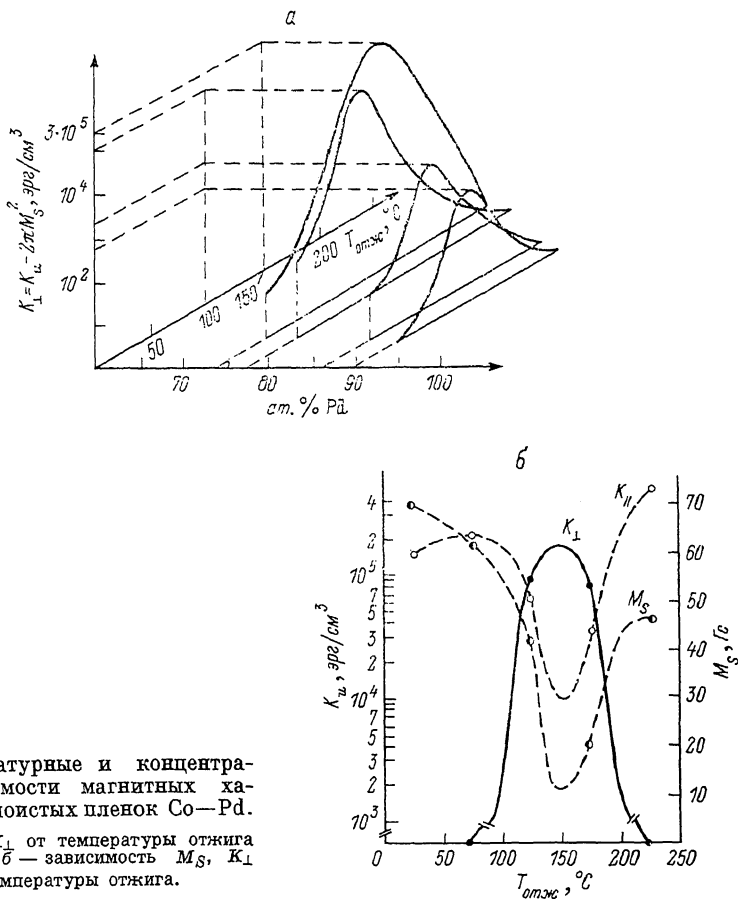


Рис. 4. Температурные и концентрационные зависимости магнитных характеристик неслойных пленок Co—Pd. а — зависимость  $K_{\perp}$  от температуры отжига и концентрации; б — зависимость  $M_S$ ,  $K_{\perp}$  и  $K_{\parallel}$  от температуры отжига.

бальтом, и упорядоченной фазы  $L1_0$ . Мы считаем, что поверхностная анизотропия при формировании ПМА в пленках Co—Pd может играть решающую роль. Однако связывать ее направление с геометрией расположения мультислоев, как это делают авторы [19], нет оснований. Правильнее было бы связать ее с геометрией микроструктур, формирующихся в процессе отжига в пленках Co—Pd.

### 3. Пленки Co—Pd эквиатомного состава

В пленках Co—Pd эквиатомного состава мы наблюдали ПМА, величина которой превышала анизотропию формы пленки ( $K_{\perp} > 2\pi M_S^2$ ). Причина появления этой анизотропии пока не ясна. В области эквиатомного состава реализуется много фаз (рис. 1). ПМА реализуется в процессе отжига в области фазового перехода из атомно-упорядоченной фазы  $L1_0$  к аморфному состоянию АС-2. Возникновение аморфной фазы не зависело от выбора подложки. Когда температура подложки при напылении пленки низка, образование ультрадисперсной (УД) или аморфной структуры (АС-1)

не вызывает удивления. Сложнее понять возникновение аморфной фазы в пленке при нагревании ее до 300 °С (АС-2) и 430 °С (АС-3).

Наблюдения за структурой пленки эквипотомного состава при нагревании ее в электронном микроскопе, а также построение температурной зависимости электросопротивления  $R(T)/R_0$  ( $R_0$  — электросопротивление при комнатной температуре) показали следующее: исходное состояние пленки, возникшее при ее конденсации, ГПУ+ГЦК-1. С повышением температуры до 300 °С возникает аморфная (АС-2) фаза, а при температуре 340 °С появляется фаза ГЦК-2, отличающаяся от ГЦК-1 параметром решетки. Причем переход к ГЦК-2 протекает не обычным зародышеобразованием, как в случае фазовых переходов 1-го рода, а зарождением 2-й фазы, т. е. ГЦК-2, в промежуточной АС-2. При дальнейшем нагревании пленки происходит фазовый переход к атомно-упорядоченной структуре  $L1_0$  с тетрагональным искажением  $c/a=0.81$ . Эта структура не является ферромагнитной в сплаве Со—Рд. Переход от ГЦК-2 к  $L1_0$  протекает через АС-3, отличающееся от АС-2 и АС-1 структурой ближнего порядка.

Причиной высокотемпературной аморфизации пленок Со—Рд являются, очевидно, особенности электронной структуры экви-

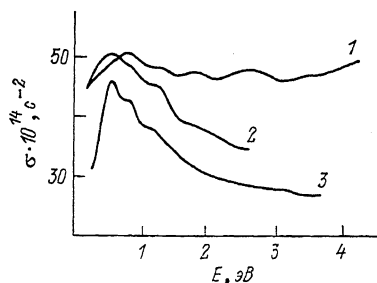


Рис. 5. Изменение спектров оптической проводимости при фазовых превращениях в процессе нагревания эквипотомного состава.

Последовательность превращений показана на рис. 1. 1 — АС-2, 2 — ГЦК-2, 3 — ГПУ+ГЦК-1.

атомного сплава [16]. Доказательством этого служит характер изменения спектра оптической проводимости в зависимости от температуры (рис. 5). При переходах из кристаллического состояния в аморфное и наоборот изменялась лишь тонкая микроструктура пленки: перестраивались области размером порядка 20—30 Å (подробнее об этом изложено в [20]). Условия рассеяния света при изменениях в таких микрообластях не могли измениться за счет рассеяния от границ зерен.

Перед появлением АС-2 возникает сверхструктура  $L1_0$  [21]. Известно, что такая сверхструктура может появляться лишь благодаря выигрышу энергии, обусловленному понижением плотности  $N(E)$  электронных со-

Основные магнитные и магнитооптические характеристики пленок Со—Рд как сред для ТМЗ информации

Характеристика	Величина
Энергетическая чувствительность, Дж/см <sup>2</sup> ·10 <sup>-2</sup>	2—5
Количество циклов запись—стирание на одном участке пленки (не менее)	10 <sup>6</sup>
Плотность записи, бит/см <sup>2</sup>	10 <sup>7</sup>
Козрцитивная сила, кЭ	1—5
Тип анизотропии	Одноосная, перпендикулярная плоскости пленки
Магнитное поле, необходимое для записи, Э	Не требуется
Козэффициент поглощения, см <sup>-1</sup>	5·10 <sup>5</sup> —5.75·10 <sup>5</sup>
Магнитооптическая добротность ( $\eta=2F/\alpha$ ), $\lambda=3.370$ Å	0.45
Область оптической прозрачности, Å	3000—100000
Принцип записи	Вблизи температуры Кюри (170—180°)

стояний на уровне Ферми. Упорядочение в структуре  $L1_1$  не приводит к выигрышу конфигурационной энергии, так как число ближайших соседей не меняется.

По нашему мнению, аморфизацию сплава можно объяснить, пользуясь моделью Зеймана—Нагеля—Таупа [22, 23]. Учитывая, что  $Z_{Co}=1$ , а  $Z_{Pd}=2$ , для  $Z_{эф}$  получаем 1.5. Таким образом, для экваторного сплава Co—Pd выполняется условие  $q_{max} \approx 2K_F$ . Следовательно, топологически разупорядоченное метастабильное состояние может оказаться энергетически устойчивым. Образование АС-3 можно объяснить с тех же позиций.

Существенным преимуществом пленок Co—Pd с ПМА перед пленками редкоземельных соединений являются их высокая коррозионная стойкость и устойчивость к процессам старения. В таблице приведены характеристики пленок Co—Pd как носителя магнитооптической памяти.

Отличительным свойством мультислойных пленок по сравнению с неслоистыми является их однородность, достигаемая напылением большого числа слоев и их последующим перемешиванием при отжиге. Однако трудность получения таких пленок связана с недостаточным уровнем технологии. С другой стороны, неслоистые пленки Co—Pd не исчерпали еще своей актуальности с точки зрения понимания физико-химических процессов, происходящих в системе Co—Pd.

Авторы благодарят Ю. В. Кудрявцева за любезно предоставленные спектры оптической проводимости.

#### Список литературы

- [1] Neel M. L. // J. Phys. Rad. 1954. 15. P. 225.
- [2] Bruce M. et al. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 11. P. 7615—7624.
- [3] Stobucky T. // J. Non-Cryst. Solids. 1988. V. 107. P. 118—121.
- [4] Carcia P. F. // J. Appl. Phys. 1988. V. 63 (10). P. 5066—5073.
- [5] Sato N. // J. Appl. Phys. 1988. V. 59 (7). P. 2514—2520.
- [6] Smards L., Kobler U. // Int. Conf. on Solid Surface Cologne. FRG, 1989.
- [7] Carcia P. Y., Miedema A. D., Suna A. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47 (2). P. 178—180.
- [8] Deb Broeder F. J. G., Draaisma H. J. G. // J. Appl. Phys. 1988. V. 63 (8). P. 3479—3481.
- [9] Вершинина Л. И., Пынько В. Г. // ФММ. 1982. Т. 53. № 3. С. 476—480.
- [10] Пынько В. Г., Вершинина Л. И., Середкин В. А. // Сб. «Физика магнитных пленок». Матер. VI Всес. школы-семинара по новым материалам для микрорадиоэлектроники. Саранск, 1979. С. 174—176.
- [11] Вершинина Л. И., Людвик Э. Ж. П. // Сб. «Свойства пленочных монокристаллов магнитоупорядоченных веществ». Красноярск, 1978. С. 34—46.
- [12] Den Broeder F. J. A., Kuiper D., Mosselaer A. P. // Phys. Rev. Lett. 1988. N 26. P. 2769—2772.
- [13] Flevaris N. K., Ketterson J. B. et al. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 2439.
- [14] Smards L., Baszynski J. // Thin Sol. Films. 1989. V. 175. P. 259—298.
- [15] Miedema A. R., Boer F. R., Boom R. // Physica B. 1981. V. 103. P. 67—81.
- [16] Vershinina L. I., Artemiev E. M., Pynko V. G. // Abstr. Int. Conf. Phys. of trans. metals. Kiev, 1988. P. 221.
- [17] Alonso J. A., March N. H. // Physica B. 1982. V. 114. P. 67—70.
- [18] Greer A. L. // Ann. Rev. Matter Sci. 1987. V. 17. P. 219—233.
- [19] Draaisma H. J. G., den Broeder F. J. A., Jonge W. J. M. // J. Appl. Phys. 1988. V. 63 (8). P. 3479—3481.
- [20] Вершинина Л. И., Петров В. А., Попова Т. Г. // ФММ. 1984. Т. 59. № 5. С. 980—985.
- [21] Артемьев Е. М., Вершинина Л. И., Матысена Э. А. // Укр. физ. журн. 1984. Т. 29. № 3. С. 447—453.
- [22] Nagel S. R., Taus J. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 35. N 6. P. 380—383.
- [23] Ziman J. M. // Phys. Mag. 1961. V. 6. P. 1013—1028.

Институт физики им. Л. В. Киренского  
СО АН СССР  
Красноярск

Поступило в Редакцию  
29 октября 1990 г.