

УДК 537.622.4 : 539.216.2

© 1991

**ИССЛЕДОВАНИЕ  
ПЕРПЕНДИКУЛЯРНОЙ МАГНИТНОЙ АНИЗОТРОПИИ  
МУЛЬТИСЛОЙНЫХ СТРУКТУР Co—Fe—P/Cu  
МЕТОДОМ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА**

*Э. А. Васильев, В. М. Федосюк, О. И. Касютнич, А. П. Сайко,  
Т. М. Ткаченко*

На основе анализа расчетных и экспериментально измеренных значений относительной интенсивности линий спектра ядерного гамма-резонанса в зависимости от угла между пучком  $\gamma$ -квантов и нормалью к поверхности пленок оценены углы выхода вектора намагниченности из плоскости. Показано, что по мере уменьшения толщины ферромагнитных слоев в многослойной структуре Co—Fe—O/Cu перпендикулярная магнитная анизотропия пленок возрастает.

В последние годы большое внимание уделяется разработке методики получения и исследованию физических свойств многослойных структур с ультратонкими чередующимися магнитными и немагнитными слоями [1]. Интерес к ним обусловлен рядом уникальных магнитных, электрических, механических и других свойств, которыми могут обладать указанные многослойные покрытия.

В настоящей работе в качестве материала магнитных слоев использовался магнитомягкий сплав, предложенный нами ранее в работе [2]; в качестве разделительных диамагнитных слоев применялась медь. Слои многослойной структуры Co—Fe—P/Cu формировались из одного и того же электролита последовательным приложением серий по два прямоугольных импульса различной амплитуды и длительности. Содержание солей основных компонентов (Co и Fe) в электролите составляло десятки грамм на литр [2], при этом серноокислая медь в электролит добавлялась в количестве 1—2 г/л. Таким образом, предельная плотность тока осаждения меди [3] не превышала 0.5—1 мА/см<sup>2</sup>, скорость ее осаждения при этом составляла  $\approx 0.15$  нм/с. Заметим, что при указанной плотности тока осаждалась только медь. Слои Co—Fe—P осаждались при плотности тока 50—70 мА/см<sup>2</sup> со скоростью 3.0—3.5 нм/с. Поэтому содержание Cu в сплаве Co—Fe—P было весьма незначительным.

Поскольку традиционно используемые при осаждении магнитных покрытий методом электролитического осаждения подложки из катаной медной фольги толщиной 0.1 мм для исследований методом эффекта Мессбауэра неприемлемы вследствие сильного ослабления ими пучка  $\gamma$ -квантов, то в данном случае в качестве подложек применялась алюминиевая фольга толщиной 50 мкм. Из-за растворения в электролитах с низким значением рН ( $\sim 1.3 \div 2.3$ ) мы устанавливали кислотность электролита несколько выше по сравнению с оптимальной для осаждения аморфного магнитомягкого сплава Co—Fe—P [2].

Эффект Мессбауэра наблюдался на железе <sup>57</sup>Fe, входящем в состав естественной смеси изотопов железа в составе исследуемых образцов, при относительной скорости источника и приемника в диапазоне от —15 до +15 мм/с. Источником излучения служил <sup>57</sup>Co в хромовой матрице. Для

получения удовлетворительных спектров в геометрии «на прохождении» использовались поглотители в виде набора из 3—5 пленок Co—Fe—P/Cu.

Известно, что интенсивность линий мессбауэровского спектра с магнитным сверхтонким расщеплением в случае наличия анизотропии зависит от угла  $\theta_0$  между направлением пучка  $\gamma$ -квантов и направлением магнитного момента [4]. В приближении тонкого поглотителя площадь под спектром поглощения пропорциональна эффективной толщине поглотителя, и с точностью до общего коэффициента пропорциональности интенсивность трех пар линий можно записать в виде

$$\begin{aligned} I_{1,6} &\sim \frac{3}{8} + \frac{3}{8} \cos^2 \theta, \\ I_{2,5} &\sim \frac{1}{2} \sin^2 \theta, \\ I_{3,4} &\sim \frac{1}{8} + \frac{1}{8} \cos^2 \theta. \end{aligned} \quad (1)$$

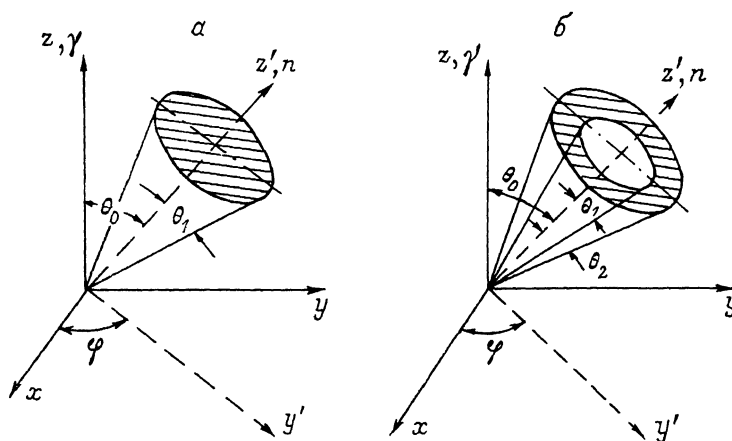


Рис. 1. Возможные случаи распределения магнитных моментов в магнитном покрытии.

*a* — простой конус, *б* — полый. Приведен общий случай, когда направление пучка  $\gamma$ -квантов отклонено от нормали к поверхности пленки на угол  $\theta_0$ .

Эти выражения справедливы для монокристаллического образца, имеющего единственное выделенное направление квантования магнитного момента. Очевидно, что для поликристаллической или аморфной магнитной пленки, которая имеет существенную дисперсию оси легкого намагничивания, соотношение интенсивностей линий спектра может быть получено путем усреднения значений  $\cos^2 \theta$  и  $\sin^2 \theta$  по области изменения направления магнитного момента. Для пленок с перпендикулярной магнитной анизотропией можно представить два варианта распределения направлений магнитного момента (рис. 1): 1) магнитные моменты распределены по конусу, ось которого совпадает с нормалью к плоскости пленки, с углом раствора  $2\theta_1$  (рис. 1, *a*); 2) магнитные моменты распределены по полному конусу (рис. 1, *б*) в интервале углов от  $\theta_1$  до  $\theta_2$  (при  $\theta_1 = 0$  вариант 2 переходит в вариант 1). Очевидно, что величина  $\cos^2 \theta$  зависит от значений  $\theta_1$  и  $\theta_2$  и от угла  $\theta_0$  между нормалью к плоскости пленки и направлением пучка  $\gamma$ -квантов

$$\overline{\cos^2 \theta} = \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\theta_1}^{\theta_2} \sin \theta' (\cos \theta' \cos \theta_0 - \sin \theta' \sin \theta_0 \sin \varphi)^2 d\theta'}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_{\theta_1}^{\theta_2} \sin \theta' d\theta'}. \quad (2)$$

После интегрирования и подстановки пределов средние значения  $\overline{\cos^2 \theta}$  и  $\overline{\sin^2 \theta}$

$$\begin{aligned} \overline{\cos^2 \theta} &= \frac{1}{3} \cos^2 \theta_0 (\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2 + \cos \theta_1 \cos \theta_2) + \\ &+ \frac{1}{6} \sin^2 \theta_0 [3 - (\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2 + \cos \theta_1 \cos \theta_2)], \end{aligned} \quad (3)$$

$$\overline{\sin^2 \theta} = 1 - \overline{\cos^2 \theta}.$$

На рис. 2, *a*–*в* приведены рассчитанные с использованием уравнений (3) зависимости относительной интенсивности линий  $R_{2,3} = I_{2,5}/I_{3,4}$

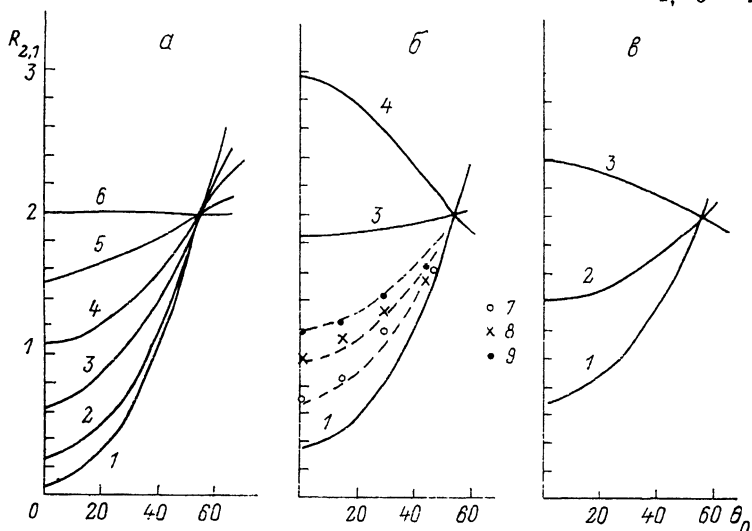


Рис. 2. Расчетные и экспериментально измеренные скорректированные значения относительной интенсивности линий  $R_{2,1}^*$  мессбауэровского спектра для различных модельных представлений распределения направлений магнитного момента атомов железа в многослойных пленках Co—Fe—P/Cu.

*a* — простой конус с разными углами раствора  $2\theta_1$ ; *б*, *в* — полые конусы с  $\theta_1=60^\circ$ ,  $\theta_2-\theta_1=15^\circ$  и  $\theta_1=45^\circ$ ,  $\theta_2-\theta_1=30^\circ$  соответственно,  $\Delta\theta=15^\circ$  (*б*),  $30^\circ$  (*в*).  $\theta_1=15^\circ$  (1),  $30^\circ$  (2),  $45^\circ$  (3),  $60^\circ$  (4),  $75^\circ$  (5)  $90^\circ$  (6). Точки — экспериментальные значения  $R_{2,1}^*$ : 7 — пленки с  $d_{\text{Co—Fe—P}} \approx 6.0$  нм ( $\theta_1 \sim 25^\circ$ ),

8 —  $d_{\text{Co—Fe—P}} \approx 15.0$  нм ( $\theta_1 \sim 31^\circ$ ), 9 — однослойные Co—Fe—P ( $\theta_1 \sim 35^\circ$ ).

для различных углов отклонения плоскости пленки от направления пучка  $\gamma$ -квантов. Таким образом, измеряя интенсивности линий мессбауэровского спектра при различных углах наклона плоскости пленки относительно пучка  $\gamma$ -квантов, мы можем получить данные о характере распределения магнитных моментов в пленке.

Мессбауэровские спектры мультислойных пленок Co—Fe—P/Cu представляют собой типичные для магнитоупорядоченных веществ секстеты с небольшим парамагнитным вкладом в области  $\nu=0$ . Линии спектра уширены до 0.6 мм/с, что примерно вдвое превышает ширину линий для чистого железа. Величина эффективного поля на ядрах железа составляет  $H_{\text{эфф}} \approx 32$  Тл, т. е. фактически совпадает с  $H_{\text{эфф}}$  для  $^{57}\text{Fe}$  в кобальтовой матрице [5].

На рис. 3 приведены типичные мессбауэровские спектры для образца с толщиной слоев Co—Fe—P и Cu соответственно  $d_{\text{Co—Fe—P}} \approx 6.0$  и  $d_{\text{Cu}} \approx 0.6$  нм при различных углах между нормалью к пленке и направлением пучка  $\gamma$ -квантов. Анализ интенсивностей линий спектра показал, что следующее из теоретических предпосылок соотношение интенсивностей пар линий  $I_{1,6}/I_{3,4} = 3$  не выполняется. Это указывает на присутствие в спектре парамагнитной составляющей, перекрывающейся с внутренними

линиями 3 и 4, а также, возможно, компоненты с малой величиной сверхтонкого магнитного расщепления. Поэтому далее целесообразно рассматривать соотношение интенсивностей двух пар внешних линий  $I_{2,5}/I_{1,6}$ , считая, что  $I_{1,6} = 3I_{3,4}$ . Измеренные значения отношения  $R_{2,1} = I_{2,5}/I_{1,6}$  приведены в таблице. Эти данные однозначно указывают на наличие перпендикулярной магнитной анизотропии во всех исследованных покрытиях. В пользу такого вывода свидетельствует рост отношения  $R_{2,1}$  по мере увеличения угла  $\theta_0$ . Если для однослойной пленки Co—Fe—P отношение близко к значению неориентированного поликристаллического образца (для хаотической ориентации  $R_{2,1} = 2$ ), то в многослойной структуре Co—Fe—P/Cu с  $d_{\text{Co—Fe—P}} \approx 6.0$  нм это отношение составляет лишь 1.42.

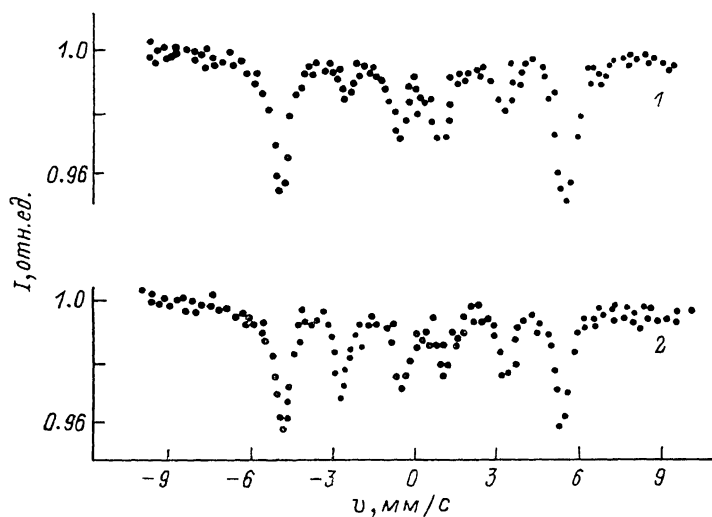


Рис. 3. Мессбауэровские спектры многослойных пленок Co—Fe—P/Cu с толщиной слоев  $d_{\text{Co—Fe—P}} \approx 6.0$  нм и  $d_{\text{Cu}} \approx 0,6$  нм при различных углах пучка  $\gamma$ -квантов с нормалью к их поверхности.  $\theta_0 = 0$  (1) и  $45^\circ$  (2).

Угол выхода вектора намагниченности из плоскости и соответственно величина перпендикулярной магнитной анизотропии растут по мере уменьшения толщины магнитных слоев. В частности, угол выхода из плоскости вектора намагниченности увеличивается от  $20\text{--}25^\circ$  для однослойной пленки до  $55\text{--}60^\circ$  при  $d_{\text{Co—Fe—P}} = 6.0$  нм. С ростом угла выхода вектора намагниченности из плоскости пленки коррелирует поле насыщения кривых перемагничивания пленок. Закритичность петель гистерезиса пленок, измеряемых в плоскости покрытия, увеличивается по мере уменьшения толщины магнитных слоев в многослойной структуре Co—Fe—P/Cu. Такое изменение можно объяснить увеличением поверхностной составляющей перпендикулярной магнитной анизотропии по мере уменьшения толщины магнитных слоев. Следует заметить, что в отличие от многослойной системы Co/Cu [3] в пленках Co—Fe—P/Cu поверхность раздела слоев (поверхностная составляющая перпендикулярной магнитной анизотропии) начинает сказываться при существенно больших ( $\sim 10.0\text{--}20.0$  нм) толщинах слоев.

Таким образом, при изготовлении многослойных магнитомягких структур с разделяющими диамагнитными или диэлектрическими прослойками следует учитывать тот факт, что при толщине магнитных слоев менее  $\sim 10.0$  нм (для разных сплавов это, вероятно, может быть разная величина) из-за поверхностных эффектов появление или возрастание уже имевшейся перпендикулярной магнитной анизотропии может оказаться на деградации магнитомягких характеристик.

Экспериментально измеренные значения относительной интенсивности линий мессбауэровского спектра  $R_{2,1}$  в зависимости от угла между нормалью к пленке и направлением пучка  $\gamma$ -квантов  $\theta_0$ .  
Точность определения  $\Delta R_{2,1} = \pm 0.1$

Образец	Угол поворота, град			
	0	15	30	45
Однослойное покрытие Co—Fe—P ( $d_{\text{Cu}}=0$ ) $R_{2,1}$ (измеренное)	1.89	1.80	1.95	2.28
Многослойное покрытие Co—Fe—P/Cu $d_{\text{Co—Fe—P}} \approx 15.0$ нм $d_{\text{Cu}} \approx 1.5$ нм $R_{2,1}$	1.66	1.84	2.16	2.33
Многослойное покрытие Co—Fe—P/Cu $d_{\text{Co—Fe—P}} \approx 6.0$ нм $d_{\text{Cu}} \approx 0.6$ нм $R_{2,1}$	1.42	1.62	1.83	2.23

Специального обсуждения требует анализ величины отношения  $R_{2,1}$  для углов поворота пленки  $45^\circ$ . Это отношение во всех исследованных образцах существенно больше 2, в то время как из расчетных данных (рис. 2) следует, что это отношение для любой из возможных конфигураций распределения магнитного момента в исследованном диапазоне углов должно быть меньше 2. Такое соотношение интенсивностей не может быть обусловлено наличием магнитных моментов, ориентированных в плоскости пленки, для которых при  $\theta_0=0^\circ$   $R_{2,1} \approx 4$ . С ростом  $\theta_0$  это отношение уменьшается, и его вклад не объясняет наблюдаемого превышения экспериментальной величины над расчетной.

Вероятная интерпретация вытекает из анализа характера распределения в сплаве Co—Fe внедренных атомов фосфора. Известно, что существует предельная концентрация фосфора в сплавах на основе кобальта (лежащая, по данным [6], в пределах 20—25 ат. %), выше которой сплав становится неферромагнитным. При таком содержании в сплаве фосфора каждый атом Fe или Co имеет в среднем в качестве ближайших соседей не более двух атомов фосфора [7], так как при наличии отталкивания между ближайшими внедренными атомами вероятности заполнения узлов с  $n > 2$  близки к нулю. Тогда, считая, что атомы по узлам распределены статистически, вероятность наличия 0, 1 или 2 атомов фосфора в ближайшей координационной сфере определяется выражением

$$P_{x,n} = \left(\frac{2}{n}\right) x^n (1-x)^{2-n}. \quad (4)$$

По данным химического анализа для исследуемых сплавов атомная концентрация фосфора  $x \leq 0.1$ , следовательно,  $P_0 \approx 0.81$ ,  $P_1 \approx 0.18$ ,  $P_2 \approx 0.01$ .

Очевидно, что основная часть спектра с  $H_{\text{эфф}} = 32$  Тл обусловлена атомами железа, не имеющими в качестве ближайших соседей внедренных атомов фосфора. В случае наличия одного или более ближайших соседей эффективное поле на ядре железа уменьшается и внешние линии добавочного спектра частично могут перекрываться с линиями 2 и 5 основного. Это подтверждается заметным уширением линий 2 и 5 по сравнению с крайними линиями мессбауэровского спектра и соответствует данным работ [8–10], из которых следует, что наличие двух максимумов на кривой распределения эффективного поля является характерным для аморфных

сплавов на основе железа. Вводя поправку на этот добавочный спектр в предположении, что вероятность эффекта Мессбауэра не изменяется при появлении одного атома фосфора в ближайшем окружении, получаем скорректированные значения отношения площадей линий  $R_{2,1}^*$  (см. таблицу и рис. 2).

Очевидно, что сделанный выше вывод о росте угла выхода вектора намагниченности из плоскости по мере уменьшения толщины слоев в структуре  $\text{Co-Fe-P/Cu}$  остается прежним. Введенная поправка на наличие второго спектра показывает, что и в однослойной пленке  $\text{Co-Fe-P}$  присутствует компонента вектора намагниченности, ортогональная плоскости покрытия. Выше мы уже отмечали, что магнитные слои  $\text{Co-Fe-P}$  осаждались при значениях рН, превышающих оптимальные, необходимые для получения аморфного магнетомягкого сплава. Вследствие этого их структура была мелкодисперсной со следами несильной текстуры [002] ГПУ-решетки кобальта, т. е. пленки, и однослойные действительно обладали небольшой составляющей, перпендикулярной магнитной анизотропии. Выход вектора намагниченности, как уже выше указывалось, составлял  $20-25^\circ$ .

Полученные данные не дают однозначного ответа о характере распределения направлений магнитных моментов. Они в пределах точности эксперимента могут соответствовать как простому конусу с углом раствора  $2\theta_1$ , изменяющемуся для исследованных пленок от  $\sim 130^\circ$  для однослойной до  $\sim 100^\circ$  в пленках с толщиной  $d_{\text{Co-Fe-P}} \approx 6.0$  нм, так и полному конусу. Но из физических соображений, поскольку расположение ОЛН в простом конусе соответствует большим значениям константы перпендикулярной магнитной анизотропии (положительные ее величины), то, на наш взгляд, наиболее вероятен второй рассмотренный случай расположения: ОЛН исследованных образцов расположены по типу полого конуса (рис. 1, б). Сопоставление расчетных и экспериментально измеренных значений  $R_{2,1}$  позволяет определить некоторые граничные характеристики распределения магнитных моментов. Из рис. 3, в следует, что в случае полого конуса разность  $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$  (другими словами, дисперсия осей легкого намагничивания) не может превышать  $30^\circ$  для исследованных пленок. Принимая, что среднее значение  $\Delta\theta = 15^\circ$ , получаем, что средний угол раствора конуса для многослойных структур  $\text{Co-Fe-P/Cu}$  с  $d_{\text{Co-Fe-P}} \approx 6.0$  нм  $2\theta_1 \approx 65$  град. Т. е. средний угол выхода вектора намагниченности из плоскости пленки составляет  $90-65 : 2 \approx 60^\circ$ .

#### Список литературы

- [1] Rauankiw L. T., Olsen I. D. // Proc. Int. Conf. of Electrochem. Soc. Hollywool. 1990. P. 339-346.
- [2] Шелег М. У., Ильюшенко Л. Ф., Федосюк В. М., Морозова Г. Г. // А. с. № 722384.
- [3] Федосюк В. М., Шелег М. У., Касютич О. И., Козич Н. Н. // Изв. вузов, химия и химическая технология. 1990. № 12. С. 520-521.
- [4] Суздалев И. П. Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии. М.: Атомиздат, 1979. 239 с.
- [5] Perlow G. I., Johnson C. E., Marshall W. // Phys. Rev. 1965. V. 140. P. 875-883.
- [6] Бондарь В. В., Горобец Е. Р., Рашке В. // Некристаллические двухкомпонентные системы. М., 1983. Т. 2. 208 с.
- [7] Oha K., Unuzu K., Ino H. // J. Phys.: Conol. Mater. 1990. V. 2. N 50. P. 10147-10158.
- [8] McCally R. L., Campleed S. J., Stewart A. M. // Phys. Stat. Sol. 1982. V. 71. N 1. P. 245-251.
- [9] White G. L., Moorjadori K. // J. Appl. Phys. 1990. N 9. P. 5784-5789.
- [10] Read D. A. // J. Magn. and Magn. Mater. 1989. N 11. P. 87-93.