

# Процессы роста, структура и межзеренное магнитное взаимодействие в электролитически осажденных пленках CoW

© В.Г. Шадров, К. О'Грэди\*

Институт физики твердого тела и полупроводников Академии наук Белоруссии,  
220072 Минск, Белоруссия

\*Университет г.Бангор, Бангор, Великобритания

(Поступила в Редакцию 20 июня 1996 г.)

Исследованы особенности формирования столбчатой микроструктуры и связанные с ними изменения магнитных характеристик электролитически осажденных пленок CoW с плоскостной магнитной анизотропией. Показано, что характер межзеренного магнитного взаимодействия определяется содержанием продуктов электродных реакций, их распределением в пленке, строением межкристаллитных границ, а также толщиной и текстурой пленок.

Высококоэрцитивные пленки сплавов на основе Co являются предметом интенсивного исследования, что обусловлено их широким применением в микроэлектронике, в том числе в качестве сред магнитной записи [1]. Несмотря на значительное количество работ, посвященных изучению магнитных свойств таких покрытий, вопросы перемагничивания межзеренного магнитного взаимодействия исследованы недостаточно, хотя они имеют большое практическое и научное значение. Так, имеются работы в области моделирования магнитного взаимодействия и прямого наблюдения с помощью электронной микроскопии [2,3], но исследований, в которых достаточно просто дается анализ характера взаимодействия в реальных пленках, мало. В частности, в [4] такой анализ для покрытий CoNiCr осуществляется на основе кривых остаточной намагниченности, а также с помощью развитого авторами метода  $\delta M$ -кривых. При этом исследование в данной области относится преимущественно к пленкам, полученным вакуумными методами. Вопросы, касающиеся межзеренного взаимодействия и перемагничивания покрытий, полученных электрохимическими методами, практически вообще не исследованы, хотя такие покрытия могут оказаться весьма перспективными в ряде практических применений. К тому же в силу особенностей процессов формирования и структуры электрохимическим пленкам свойственны и особенности магнитного поведения.

## 1. Экспериментальная методика

В настоящей работе приводится исследование взаимосвязи процессов роста, структуры и межзеренного магнитного взаимодействия в электролитически осажденных пленках CoW со столбчатой микроструктурой, которые в зависимости от состава и условий осаждения могут обладать как плоскостной, так и перпендикулярной магнитной анизотропией [5,6]. Исследованные пленки, содержащие 12–17 wt.% вольфрама и имеющие плоскостную магнитную анизотропию, получались из сульфатно-хлоридного электролита [7] при кислотности  $pH = 6.6–6.7$ , плотности тока осаждения

$D_k = 10 \text{ mA/cm}^2$  и температуре  $T = 20–40^\circ \text{C}$ . Структура пленок изучена с помощью дифрактометра ДРОН-2, электронных микроскопов ЭМВ-100 ЛМ, Jeol-100 СХ, магнитные характеристики определялись с помощью силового магнетометра в полях до 120 кА/м. Для оценки магнитного взаимодействия в работе использовались кривые остаточной намагниченности и  $\delta M$ -кривые [4]. Данные для построения кривой остаточного намагничивания  $I_r(H)$  получались последовательным намагничиванием образца из размагниченного состояния, для построения кривой остаточного размагничивания  $I_d(H)$  — последовательным приложением обратного поля к предварительно насыщенному образцу. Методика оценки магнитного взаимодействия с использованием кривых остаточной намагниченности следует из уравнения

$$I_d(H) = 1 - 2I_r(H), \quad (1)$$

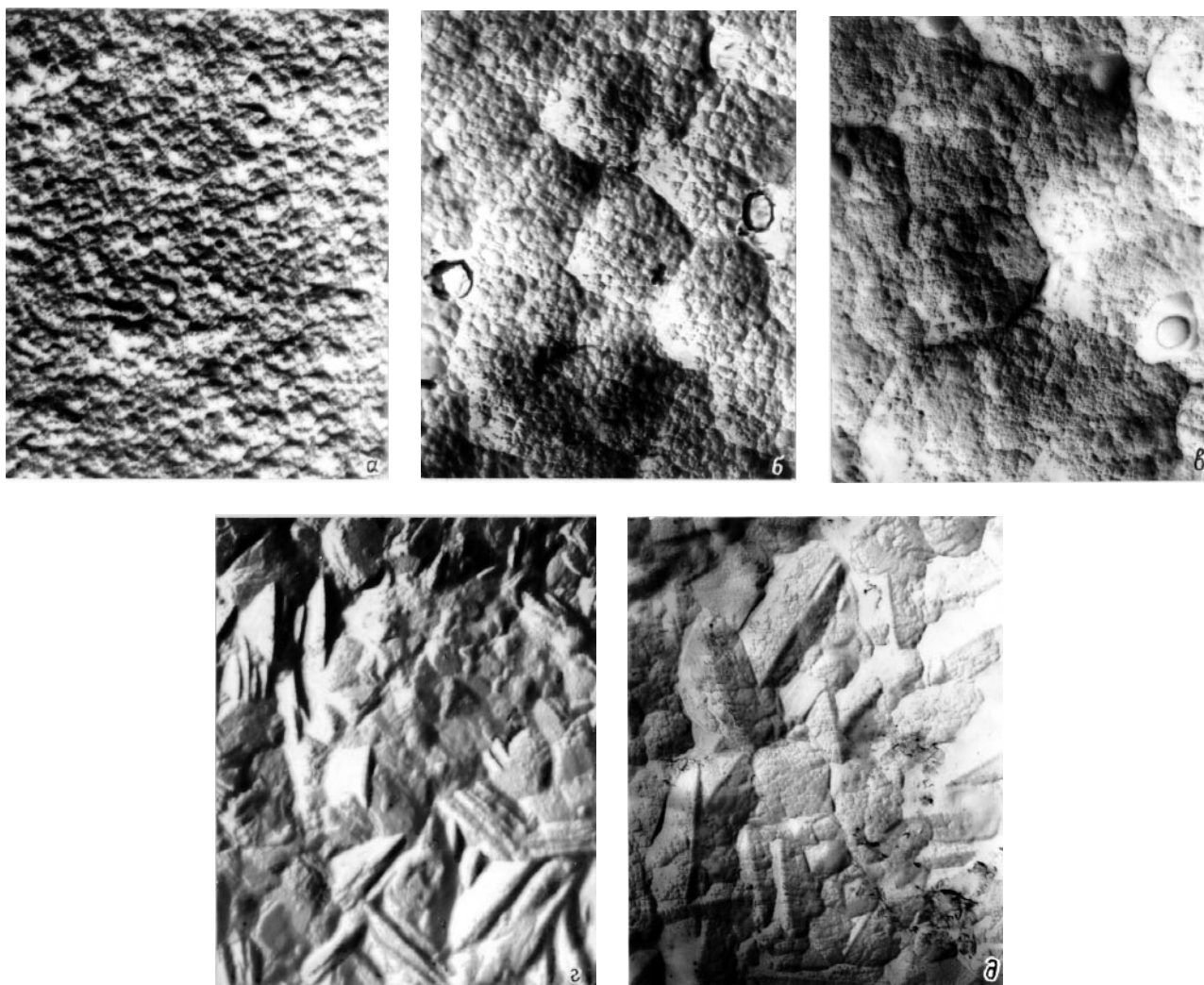
которое справедливо для невзаимодействующих однодоменных частиц [8]. Соответственно нарушение данного соотношения (нарушение равенства  $H_r = H'_r$ , где  $H_r, H'_r$  определяются из  $I_r(H)_r = (1/2)I_r(\infty)$ , а  $I_r(H'_r) = 0$ ) свидетельствует о наличии магнитного взаимодействия.  $\delta M$ -кривая получается модифицированием уравнения (1)

$$\delta M = I_d(H) - (1 - 2I_r(H)), \quad (2)$$

В этом случае положительные значения  $\delta M$  трактуются как намагничивающее взаимодействие (обменное), а отрицательные — как размагничивающее (дипольное).

## 2. Результаты и их обсуждение

Как показали проведенные рентгенографические и электронно-микроскопические исследования [6,7] пленки CoW, полученные при принятых условиях осаждения, обладают текстурированной структурой на основе ГПУ кобальта и столбчатым типом кристаллитов, разделенных менее магнитными (по сравнению с ядром зерна) прослойками, содержащими гидроокись кобальта и имеющими повышенную концентрацию дефектов, водорода и других включений. Покрытия, полученные при



**Рис. 1.** Морфология поверхности пленок CoW с различной текстурой. *a, b* — [001], *c* — слабая [001], *d* — [100], *e* — [100]+[110].  $h = 1 \mu\text{m}$  (образец № 1 —  $h = 800 \text{ \AA}$ ). X30000.

температуре раствора  $20^\circ$  имеют кристаллиты цилиндрической формы (диаметром  $\sim 400\text{--}500 \text{ \AA}$ ), ориентированные гранями (001) с наиболее насыщенными атомными связями. До толщин  $< 1 \mu\text{m}$  такие столбчатые кристаллиты растут независимо, при толщинах  $\sim 1 \mu\text{m}$  появляются агрегаты размером  $0.7 \mu\text{m}$ , состоящие из мелких кристаллитов (рис. 1). Столбчатая структура формируется в осадках с текстурой [001], начиная с некоторых толщин ( $500\text{--}1000 \text{ \AA}$ ), т.е. в области меньших толщин наблюдается переходной или начальный слой, характеризующийся хаотически ориентированными кристаллитами и отсутствием столбчатой структуры. Увеличение температуры электролита до  $28^\circ \text{C}$  приводит к ухудшению совершенства текстуры [001], а свыше  $28^\circ \text{C}$  — к переориентации оси С ГПУ решетки в плоскость пленки (табл. 1), кристаллиты приобретают форму стенок, общее количество включенных в осадок примесей с ростом температуры электролита уменьшается [7].

Характер изменения структуры пленок определяется в основном условиями электролиза. При  $\text{pH} > 5.0$  в растворе образуются коллоидные взвеси гидроксидов, оксидов и основных солей Co и W, которые адсорбируются на катоде [7,9] и препятствуют когерентному срастанию и слиянию соседних островков на начальном этапе электрокристаллизации. Электрохимический процесс локализуется на поверхности кристаллитов-островков, отделенных один от другого границами с высоким содержанием посторонних включений, и как следствие такие кристаллиты растут в направлении нормали к плоскости катода в виде столбиков [6].

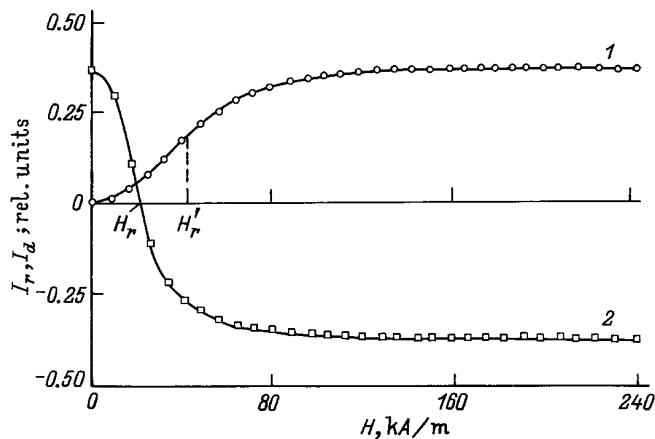
Адсорбционные коллоидные пленки, о наличии которых свидетельствуют электронограммы, полученные с поверхности осадка [6], являются и наиболее вероятной причиной образования агрегатов-столбиков в исследованных пленках, перераспределяясь по поверхности катода в процессе наращивания осадка. Как известно [7,8], часть адсорбированных примесей включается в осадок

**Таблица 1.** Условия получения, текстура и магнитные характеристики пленок CoW ( $n = 1 \mu\text{m}$ )

Номер образца	$T^\circ\text{C}$	Текстура	$W, \text{wt.}\%$	$H_c, \text{kA/m}$	$H'_r, \text{kA/m}$	$H_r, \text{kA/m}$
1	18	[001]	15	15	37	19
2	28	Слабая [001]	15	43	51	50
3	32	[100]	16	40	56	46
4	37	[100]+[110]	16	34	41	37
5	49	[110]+[101]	17	36	40	38

CoW, а другая часть остается на поверхности, однако в зависимости от ориентации растущих кристаллитов эти процессы протекают по-разному. В частности, при текстуре [001], когда поверхность кристаллитов обращена к раствору гранями (001) с наиболее насыщенными атомными связями, вероятность включения примесей в кристаллит мала, и они вытесняются в межкристаллитную область преимущественно в перпендикулярном плоскости осадка направлении. Поскольку осадки Co и сплавов на его основе, получаемые при низких значениях плотности и рН ( $D_k = 5-10 \text{ mA/cm}$ , рН = 1-5), имеют кристаллиты размером  $\sim 1 \mu\text{m}$ , форма которых приближается к сфере [10], сформировавшуюся структуру осадков CoW можно считать результатом развития двух одновременно протекающих процессов: роста столбчатых кристаллитов ( $\sim 500 \text{ \AA}$ ) и объединения их в агрегаты размером  $\sim 1 \mu\text{m}$ .

Особенности процессов формирования кристаллитов находят свое отражение в изменении магнитных параметров пленок. Соответствующие значения коэрцитивной силы, измеренной в плоскости покрытий  $H_{c\parallel}$  и по нормали  $H_{c\perp}$ , а также остаточные коэрцитивные параметры  $H'_r$  и  $H_r$ , полученные из кривых намагниченности (рис. 2), приведены в табл. 1, 2. Как видно из табл. 2 и рис. 3, всем образцам с текстурой [001], кроме образца № 1, соответствует дипольное взаимодействие ( $H'_r > H_r$ ,  $\delta M < 0$ ) вследствие магнитного разделения столбчатых зерен. Отсутствие столбчатой структуры в тонких слоях приводит к преобладанию обменного взаимодействия

**Рис. 2.** Кривые  $I_r(H)$  (1) и  $I_d(H)$  (2) образца № 1 (табл. 1).

( $H'_r < H_r$ ,  $\delta M > 0$ ) для образца № 1. С ростом толщины величина дипольного взаимодействия (магнитное разделение) растет (до образца № 5) [4]. Образцу № 5 ( $h = 1.2 \mu\text{m}$ ) (рис. 3) соответствует уменьшение величины дипольного взаимодействия по сравнению с образцом № 4, что на наш взгляд, обусловлено уменьшением концентрации примесей, включенных по границам столбчатых зерен вследствие их перераспределения при объединении исходных кристаллитов в агрегаты.

Наличие переходного слоя с преобладанием обменного взаимодействия находит свое отражение в появлении дополнительного низкокоэрцитивного пика на кривых  $\delta M(H)$  (рис. 3), величина и положение которого зависят от соотношения толщин основного слоя со столбчатой микроструктурой и переходного слоя и их свойств. В частности, для покрытия образца № 1 (табл. 1) такой пик не наблюдается (кривая 1 на рис. 4), что может быть объяснено меньшей толщиной переходного слоя в этом случае, а также более совершенной текстурой [001] ( $T = 18^\circ\text{C}$ ) [7].

С данными о характере межзеренного магнитного взаимодействия, полученными из анализа кривых остаточной намагниченности, коррелируют зависимости коэрцитивной силы, измеренной по нормали и в плоскости покрытий. Как видно из табл. 2, до толщин  $\sim 800 \text{ \AA}$  зависимости  $H_{c\perp}$  и  $H_{c\parallel}$  от  $h$  изменяются синфазно, что предполагает перемагничивание таких покрытий преимущественно процессами смещения доменных границ [11], т.е. наличие обменного взаимодействия. В то же время

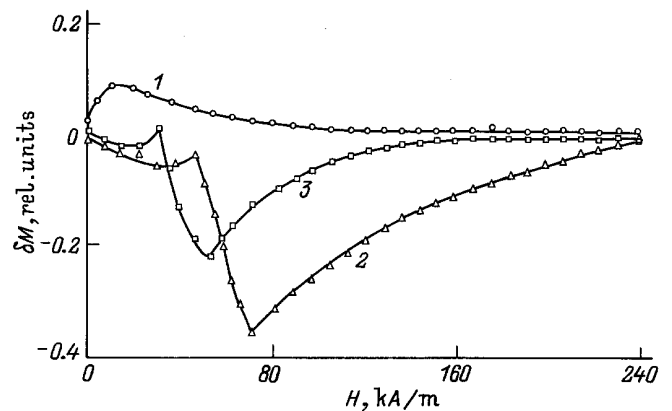
**Рис. 3.** Кривые  $\delta M$  пленок с текстурой [001] различной толщины  $h$  (Å): 1 — 400, 2 — 8000, 3 — 12000.

Таблица 2. Магнитные характеристики пленок CoW различной толщины ( $T = 20^\circ \text{C}$ )

Номер образца	$h, \text{\AA}$	$W, \text{wt.}\%$	$H'_r, \text{kA/m}$	$H_r, \text{kA/m}$	$H_c, \text{kA/m}$	$H_c, \text{kA/m}$
1	400	13	66	67	51	72
2	800	13	90	87	76	118
3	2500	12	76	72	66	136
4	8000	13	67	63	60	138
5	12000	13	48	46	44	170

при больших толщинах увеличение  $H_{c\perp}$  сопровождается уменьшением  $H_{c\parallel}$ , что может быть интерпретировано как преобладание процессов некогерентного вращения и отсутствия обменного взаимодействия.

Представляет интерес сопоставление процесса, происходящего при увеличении температуры электролита до  $28^\circ \text{C}$ , когда текстура [001] еще сохраняется (образец № 4 в табл. 1), с процессом, происходящим при увеличении толщины осадка с текстурой [001] свыше  $1 \mu\text{m}$  (образец № 5 в табл. 2). В обоих случаях наблюдается уменьшение степени магнитного разделения столбчатых зерен, однако в первом случае данное уменьшение обусловлено общим снижением количества включенных примесей с увеличением температуры электролита, что может привести к более заметному изменению магнитного взаимодействия ( $\delta M \simeq 0$ ) (кривая 2 на рис. 4).

При других текстурах ([100], [110]) (табл. 1), когда поверхность растущих кристаллитов обращена к раствору гранями с менее насыщенными атомными связями, вероятность включения части примесей в объем кристаллитов возрастает, что наряду с некоторым увеличением содержания вольфрама может привести к уменьшению намагниченности вещества зерен и как следствие ослаблению их взаимодействия и проявляться как увеличение магнитного разделения зерен (кривая 3 на рис. 4). При этом полагается, что намагниченность вещества самих межзеренных границ меняется незначительно, поскольку уменьшение количества включенных в

границы примесей сопровождается уменьшением общего объема вещества границ вследствие роста размера зерен с увеличением температуры раствора [6]. Некоторое увеличение магнитного разделения зерен при повышении температуры до  $37^\circ \text{C}$  (кривая 4) можно объяснить также появлением кристаллитов с ориентацией [110], которые (по сравнению с ориентацией [100]) характеризуется более разориентированными границами [12]. В то же время уменьшение вклада дипольного взаимодействия при дальнейшем повышении температуры раствора до  $49^\circ \text{C}$  (кривая 5), по всей видимости, объясняется общим снижением количества примесей и появлением кристаллитов с ориентацией [101].

Работа частично выполнена за счет гранта NATO HT LG N 940656.

## Список литературы

- [1] Y. Miura. *J. Magn. Magn. Mater.* **134**, 2–3, 209 (1994).
- [2] G.J. Hughes. *Appl. Phys.* **54**, 3, 5306 (1983).
- [3] T. Chen. *IEEE Trans. Magn.* **17**, 2, 1181 (1981).
- [4] P.O. Mayo, K. O'Grady, R.W. Chantrell, J.A. Cambridge, I.L. Sanders, T. Yogi, J.K. Howard. *J. Magn. Magn. Mater.* **95**, 2, 109 (1991).
- [5] U. Admon, M.P. Dariel, U. Grunbaum, J.C. Lodder. *J. Appl. Phys.* **66**, 1, 316 (1989).
- [6] В.Г. Шадров, А.В. Болтушкин, Т.А. Точицкий. *Изв. АН СССР. Металлы*, **4**, 61 (1990).
- [7] В.Г. Шадров, Р.И. Тагиров, А.В. Болтушкин. *ФММ* **11**, 82 (1992).
- [8] E.P. Wohlfarth. *J. Appl. Phys.* **29**, 3, 595 (1958).
- [9] В.А. Парфенов, В.С. Рачинкас. *Тр. АН ЛитССР. Сер. Б*, **4**, 27 (1988).
- [10] S. Nakahara, S. Mahajan. *J. Electrochem. Soc.* **127**, 2, 283 (1980).
- [11] R. Sard, C.D. Schwartz, R. Weil. *J. Electrochem. Soc.* **113**, 5, 424 (1966).
- [12] А.В. Болтушкин, Т.А. Точицкий, В.М. Федосюк. *Изв. АН БССР. Сер. физ.-мат. наук*, **4**, 64 (1989).

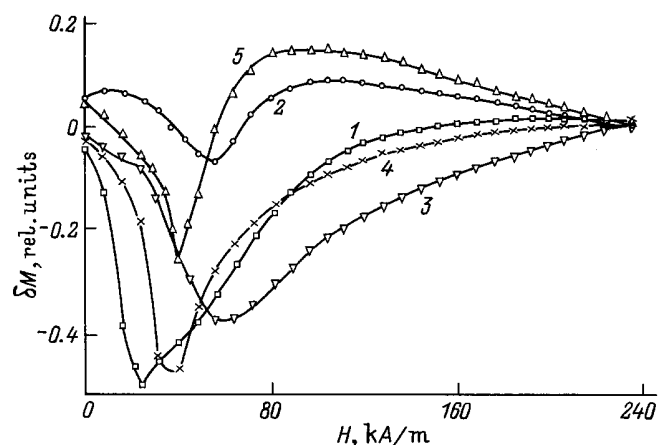


Рис. 4. Кривые  $\delta M$  пленок CoW с различной текстурой ( $h = 1 \mu\text{m}$ ). 1 — [001], 2 — [слабая 001], 3 — [100], 4 — [100]+[110], 5 — [110]+[101].