

05;12

Структурные характеристики и особенности перемагничивания высококоэрцитивных пленок сплавов на основе кобальта

© В.Г. Шадров, Р.И. Тагиров, А.В. Болтушкин

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

(Поступило в Редакцию 14 июня 2001 г.)

С помощью угловых зависимостей коэрцитивной силы, кривых необратимой восприимчивостим и δM -кривых проводится исследование взаимосвязи структурных характеристик с межкристаллитным магнитным взаимодействием и процессами перемагничивания в "сплошных" пленках сплавов Co-W, Co-Ni-W и Co-содержащих металлоксидных гетероструктурах на поверхности алюминия.

Введение

Высококоэрцитивные пленки сплавов на основе кобальта привлекают внимание многих исследователей, занимающихся изучением магнитных сред [1,2]. Диапазон изменения магнитных параметров таких пленок весьма широк, что позволяет использовать их как для продольной, так и для вертикальной записи информации. Однако процессы перемагничивания, межкристаллитное магнитное взаимодействие, представляющие значительный практический и научный интерес, в основном были изучены на пленках, полученных путем конденсации в вакууме [3–5]. Значительно меньше изучены процессы перемагничивания в электрохимических пленках [6,7], хотя технические возможности управления их характеристиками шире. Так, электрохимическое заполнение анодных оксидных пленок (АОП) на поверхности алюминия магнитным материалом позволяет достаточно просто контролировать магнитное разделение игольчатых кристаллитов и их диаметр варьированием геометрических параметров ячеистой структуры АОП [8]. Нельзя не учитывать и низкую себестоимость электрохимических методов получения пленок.

В настоящей работе проводится исследование взаимосвязи структурных характеристик с межкристаллитным магнитным взаимодействием и процессами перемагничивания в "сплошных" пленках сплавов Co-W, Co-Ni-W и Co-содержащих металлоксидных гетероструктурах на поверхности алюминия. В первом случае магнитное разделение кристаллитов менее выражено и обусловлено более высокой концентрацией дефектов кристаллической решетки, примесных атомов, соединений и т.п. в межкристаллитных прослойках и, как следствие, снижением магнитного момента прослоек. Варьирование режимом осаждения и/или послеэлектролизной обработки приводит для пленок на основе Co-W к изменению различных структурных параметров: размера и формы кристаллитов, текстуры и степени ее совершенства, ширины граничных областей, что, с одной стороны, влияет на магнитные характеристики кристаллитов и их магнитное разделение, с другой стороны, усложняет интерпретацию результатов проведенных исследований.

Методы получения пленок и измерения их характеристик

Пленки сплавов на основе Co-W получали путем электрохимического осаждения на медные подложки из сульфатно-хлоридных электролитов, близких по составу к описанным в работах [7,9]. Режимы осаждения пленок Co-W: pH=6.6, плотность тока 10 mA/cm² и температура электролита 18–50°C. Пленки Co-Ni-W состава 10 wt% Ni и 15 wt%W получали при несколько отличающихся режимах: pH=3.5–5.3, плотность тока 55 mA/cm² и температура электролита 18–55°C. Co-содержащие металлоксидные гетероструктуры получали электрохимическим осаждением в поры, сформированные на поверхности алюминия АД-1 анодированием в серноокислом электролите при условиях, аналогичных [10]. Отдельные образцы отжигались при 240°C в вакууме 10⁻⁵ Торг. Структуру пленок изучали с помощью дифрактометра ДРОН-2, электронных микроскопов ЭВМ-100 ЛМ и JEOL-100CX, магнитные характеристики — с помощью автоматизированного вибромагнитометра в полях до 15 кОе.

Различие кристаллических структур пленок оказывает влияние на характер межкристаллитного магнитного взаимодействия и процессы перемагничивания. К сожалению, методы прямого наблюдения перемагничивания можно использовать лишь в ограниченных случаях (например, лоренцева микроскопия возможна только на свободных и тонких пленках), поэтому достаточно широко используются косвенные методы, в частности методы измерения угловых зависимостей коэрцитивной силы, остаточной намагниченности, вращательного гистерезиса, потерь на перемагничивание [3–6].

В случае перемагничивания образца, состоящего из изолированных кристаллитов, некогерентным вращением угловая зависимость коэрцитивной силы описывается формулой [11]

$$H_c = H_0 \frac{1.08S^{-2}(1 - 1.08S^{-2})}{[(1 - 1.08S^{-2})^2 - \sin^2 \varphi(1 - 1.16S^{-2})]^{1/2}}, \quad (1)$$

где $S = R/R_0$, R — радиус частицы; R_0 — характеристический радиус, определяемый энергией обменного взаимодействия и намагниченностью насыщения.

Определить характер магнитного взаимодействия между кристаллитами можно, в частности, по результатам измерений $\delta M(H)$ -функции, необратимых восприимчивостей χ_{irr}^d и χ_{irr}^r [5], определяемых как

$$\delta M(H) = I_d(H) - (I_\infty - 2I_r(H)),$$

$$\chi_{\text{irr}}^d = dI_d/dH, \quad \chi_{\text{irr}}^r = dI_r/dH,$$

где I_∞ — остаточная намагниченность после выключения насыщающего поля; $I_d(H)$ и $I_r(H)$ — также остаточные намагниченности после выключения поля H , но в первом случае прикладывалось отрицательное поле к образцу в состоянии I_∞ , а во втором — положительное поле к размагниченному образцу; H_r и H_r' — поля, при которых $I_d(H) = 0$ и $I_r(H_r') = 0.5I_\infty$.

Согласно [12], для невзаимодействующих однодоменных частиц справедливо $\delta M(H) = 0$, $H_r = H_r'$. Если взаимодействие между однодоменными кристаллитами носит магнитостатический (дипольный) характер, то $\delta M(H) < 0$, $H_r < H_r'$. В случае же разбиения кристаллитов на домены и/или обменного взаимодействия между кристаллитами $\delta M(H) > 0$, $H_r > H_r'$.

О характере взаимодействия можно судить также по положениям пиков $\chi_{\text{irr}}(H)$ на оси полей: при отсутствии взаимодействия пики совпадают, при дипольном взаимодействии пик $\chi_{\text{irr}}^d(H)$ сдвинут по сравнению с пиком $\chi_{\text{irr}}^r(H)$ в область более слабых полей, а при обменном, наоборот, пик $\chi_{\text{irr}}^d(H)$ по сравнению с пиком $\chi_{\text{irr}}^r(H)$ сдвинут в область более сильных полей.

Структурные исследования

Как показали рентгеновские и электронно-микроскопические исследования, пленки Co–W, осажденные на медные подложки, состоят из отдельных кристаллитов, представляющих собой твердый раствор на основе ГПУ кобальта [9]. При температуре электролита 20°C первоначально осаждается переходный слой толщиной около 50 nm, состоящий из хаотически ориентированных равноосных кристаллитов, разделенных прослойками с повышенной концентрацией дефектов, включений, водорода и гидроксида $\text{Co}(\text{OH})_2$. С ростом толщины пленки формируются столбчатые зерна диаметром 40–50 nm с текстурой [001].

В процессе роста столбчатых кристаллитов на их активной поверхности постепенно увеличивается количество адсорбционных частиц примесей и золь гидроксидов, которые периодически захватываются на движущихся ступенях роста. Это приводит к образованию в столбиках зон с повышенной степенью искажений кристаллической решетки, разделяющих области с более совершенным кристаллическим строением. При повышении температуры электролита относительная адсорбция примесей и гидроксидов уменьшается, а скорость роста столбиков увеличивается, вследствие чего блоки принимают вытянутую форму в направлении роста столбика [9]. Некоторые результаты измерения состава

Условия получения, состав, текстура и магнитные характеристики пленок Co–W, Co–Ni–W ($h = 1 \mu\text{m}$)

№ образца	T , °C	W, wt%/pH	Текстура	H_c , Oe	H_r , Oe	H_r' , Oe
Co–W 1*	18	15/6.6	[001]	639	843	848
2	18	15/6.6	[001]	175	230	490
3	29	15/6.6	сл.[001]	536	628	634
4	40	16/6.6	[100]	391	422	583
5**	19	15/6.6	[001]	168	227	374
CoNi 6	19	/3.5	сл.[001]	146	245	239
-W 7	19	/4.5	[001]	233	292	307
8	19	/5.3	[001]	460	478	541
9	47	/5.3	[001]	555	635	694

* Толщина 0.05 м, ** отожженный образец 2.

пленок, их текстуры и магнитных характеристик в зависимости от температуры электролита и водородного показателя pH приведены в таблице. В пленках Co–W повышение температуры электролита до 32°C приводит к переориентации оси с ГПУ решетки в плоскость пленки и появлению кристаллитов пластинчатой формы, одновременно общее количество примесей уменьшается. При температуре электролита 40–45°C все кристаллиты приобретают пластинчатую форму.

В пленках Co–Ni–W наблюдается более слабая зависимость текстуры от температуры электролита: переход текстуры [001] в текстуру [100] происходит при температуре электролита 47°C. Более устойчива текстура и при изменении pH: так, в диапазоне $3.5 < \text{pH} < 5.3$ текстура остается постоянной — [001]. Следует ожидать, что при такой вариации pH концентрация примесей существенно изменится: так, для сравнения в электроосажденных пленках Co концентрация примесей увеличивается от $2.3 \cdot 10^{15}$ при pH=1.7 до $1.4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ при pH=5.7 [13].

Пленки кобальта, состоящие из отдельных игольчатых кристаллитов диаметром (диаметром пор АОП) 18 и 30 nm и длиной $\sim 1 \mu\text{m}$, характеризуются структурой ГПУ фазы с хаотической ориентацией осей c (отношение интенсивностей рентгеновских пиков $I_{002}/I_{100} = 2-3$). Отжиг при приведенных выше условиях практически не влияет на геометрические параметры столбчатой (ячейстой) структуры обоих типов пленок.

Магнитные измерения и обсуждение результатов

Исследуемые в настоящей работе "сплошные" пленки на основе Co и структуры на основе АОП состоят из кристаллитов, изолированных друг от друга прослойками (границами) с пониженными значениями намагниченности (или немагнитными). Сами кристаллиты по своим размерам (18–30 nm диаметр игольчатых частиц структур на поверхности АОП и 45–50 nm диаметр столбчатых кристаллитов пленок на основе Co–W) близ-

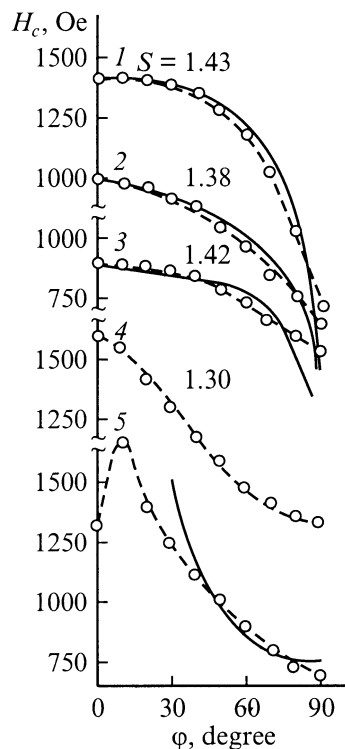


Рис. 1. Зависимость коэрцитивной силы от угла перемагничивания: — — расчетные кривые, —○— эксперимент, кривая 5 рассчитана по теории смещения [14]; 1 — пленка Co с порами 18 nm, 2 — образец 3 после отжига, 3 — пленка Co с порами диаметром 30 nm, 4 — пленка Co-20 wt% W с текстурой [001], 5 — пленка Co-20 wt% W с текстурой [100].

ки к однодоменным. Предположение об однодоменности кристаллитов представляется обоснованным: оценки критического размера абсолютной однодоменности кобальта [14] дают значения около 30 nm, если учесть понижение намагниченности насыщения пленок Co-W по сравнению с чистым кобальтом, то критический размер однодоменности увеличится. При большой энергии магнитной одноосной анизотропии, достигающий примерно 10^6 erg/cm³, отдельные кристаллиты можно рассматривать как постоянные магнетики. В случае, когда энергия анизотропии заметно превосходит энергию магнитостатического взаимодействия кристаллитов, пленка представляет собой ансамбль изолированных не взаимодействующих частиц и, согласно [5], $\delta M(H) = 0$, $H_r = H'_r$, а угловая зависимость коэрцитивной силы описывается выражением (1).

Измерения на Co-содержащих АОП, состоящих из отдельных кристаллитов (иголок), пространство изолированных друг от друга, подтверждают этот вывод: угловые зависимости коэрцитивной силы на начальном участке хорошо совпадают с расчетными, если принять $S = 1.43, 1.38$ и 1.42 для кривых 1–3 соответственно (рис. 1). Если же учесть конечные размеры частиц кобальта (в расчетах [11] рассматриваются бесконечно длинные цилиндры) и дисперсию осей легкого намагни-

чивания и поля анизотропии, то совпадение экспериментальных и расчетных кривых будет еще лучше (такая коррекция проведена для одноосных пленок кобальт-хром с параметрами, близкими к параметрам исследованных пленок [15]). Отметим, что при различии величины H_{c1} пленок с разным диаметром пор, что согласуется с теорией [8], соответствующие величины S практически совпадают, что может быть обусловлено как недостатком экспериментальных данных, в частности, относительно вклада кристаллографической составляющей магнитной анизотропии, так и некоторой условностью использованного модельного рассмотрения. В то же время увеличение H_{c1} в отожженных покрытиях сопровождается уменьшением S , т.е. происходящее в данном случае совершенствование кристаллической структуры игольчатых частиц и соответствующий рост анизотропии можно трактовать и как рост доли процессов вращения при перемагничивании, что подтверждается также уменьшением интеграла вращательного гистерезиса отожженных структур [16].

Некогерентным вращением перемагничиваются и пленки кобальт-вольфрам, обладающие текстурированной [001] структурой на основе ГПУ кобальта и столбчатой структурой кристаллитов. Эксперимент (рис. 1, кривая 4) по крайней мере до 30–40° совпадает с расчетом, если принять $S = 1.30$, однако при больших углах перемагничивания значительное расхождение экспериментальной и расчетной кривых указывает на существенный вклад иного механизма перемагничивания, а именно процессов смещения доменных границ [4,7].

Рассмотренные выше примеры показывают, что в пленках Co и Co-W (20 wt%W), осажденных при комнатной температуре (текстура [001]), процессы перемагничивания хорошо описываются моделью изолированных одноосных кристаллитов. Однако при снижении энергии магнитной одноосной анизотропии или росте намагниченности насыщения сильнее проявляется влияние магнитостатического взаимодействия. Такой случай реализуется в пленках Co-W, Co-Ni-W с 15 wt%W, где, несмотря на столбчатый тип структуры и текстуру [001], магнитный момент лежит в плоскости пленки. Это означает, что энергия размагничивающего поля превосходит магнитокристаллическую энергию, поэтому представление о пленках как об ансамбле не взаимодействующих частиц оказывается некорректным. Анализ экспериментальных результатов свидетельствует о наличии магнитостатического взаимодействия, поскольку в большинстве исследованных пленок $\delta M < 0$, $H_r < H'_r$ (см. таблицу и рис. 2).

При обсуждении результатов следует иметь в виду также и тот факт, что, несмотря на достаточно совершенную текстуру [001], столбики состоят из отдельных несколько разориентированных относительно друг друга блоков, разделенных зонами с повышенной концентрацией искажений кристаллической решетки [9]. Таким образом, блоки внутри столбиков можно рассматривать как однодоменные частицы, между которыми наблюдается магнитостатическое взаимодействие. На справедли-

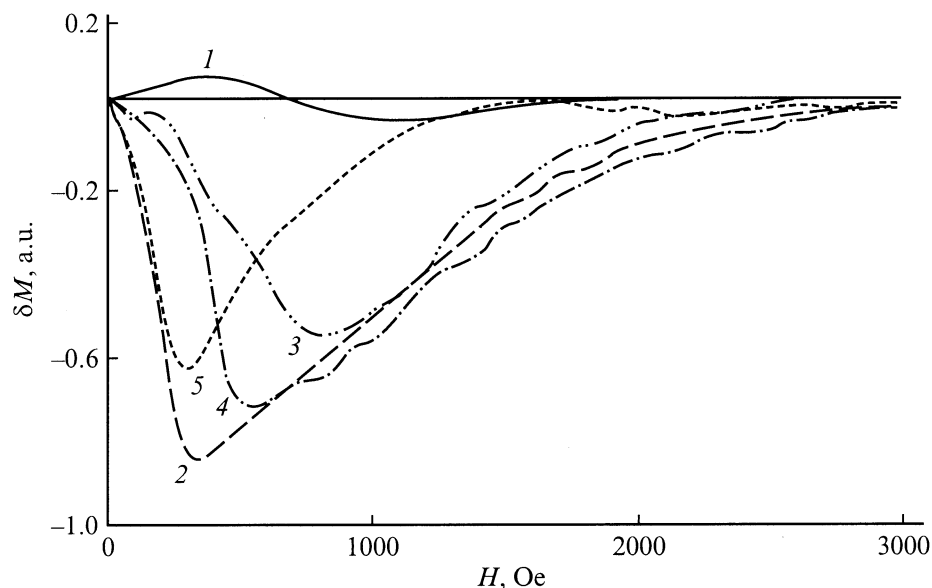


Рис. 2. Полевые зависимости δM , снятые на пленках Co-W. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

вость этого предположения указывают результаты измерений магнитных характеристик образцов 2 (Co-W) и 8 (Co-Ni-W): в обоих образцах $\delta M(H) < 0$. Косвенным подтверждением магнитостатического взаимодействия между блоками служат и результаты аналогичных измерений на образце 1 (Co-W), полученном, как и образец 2 (Co-W), при комнатной температуре: магнитостатическое взаимодействие в образце 1 практически отсутствует. Причиной отсутствия взаимодействия является отсутствие в образце 1 блочной структуры, так как его толщина совпадает с толщиной переходного слоя, состоящего из равновесных кристаллитов.

В пользу вышесказанного может свидетельствовать и уменьшение величины взаимодействия в отожженных пленках Co-W ($h = 1 \mu\text{m}$) с текстурой [001] (рис. 2, кривая 5), обусловленное уменьшением магнитного разделения элементов субструктуры вследствие снижения концентрации и перераспределения дефектов кристаллического строения. В результате наблюдается снижение вклада элементов субструктуры в результирующее магнитостатическое взаимодействие (при практически неизменном вкладе межкристаллитного взаимодействия).

С ростом температуры электролита адсорбция гидроксидов уменьшается, уменьшается и вероятность их захвата растущей кристаллической решеткой, одновременно начинается перестройка текстуры [001] в текстуру [100]. В результате примеси отесняются к границам кристаллитов, а кристаллическая решетка в столбиках становится более совершенной, что приводит к постепенному исчезновению блочности в кристаллитах и ослаблению их вклада в магнитостатическое взаимодействие (образец 3 (Co-W)). Говорить же о значительном магнитостатическом взаимодействии между кристаллитами нет оснований, поскольку границы между кристаллита-

ми остаются достаточно широкими. Необходимо также учитывать и переориентацию в плоскость пленки оси текстуры [001], вдоль которой энергия магнитокристаллической анизотропии максимальна.

Следует отметить, что в образце 3 картина представляется более сложной. Если судить по кривым необратимой восприимчивости (рис. 3), то в слабых полях наблюдается обменное взаимодействие (пик χ^r лежит левее пика χ^d), а в сильных полях — магнитостатическое (пик χ^r лежит правее пика χ^d). Вероятно, при температуре электролита 29°C происходит не только совершенствование кристаллитов, но и увеличение их размеров. Последнее

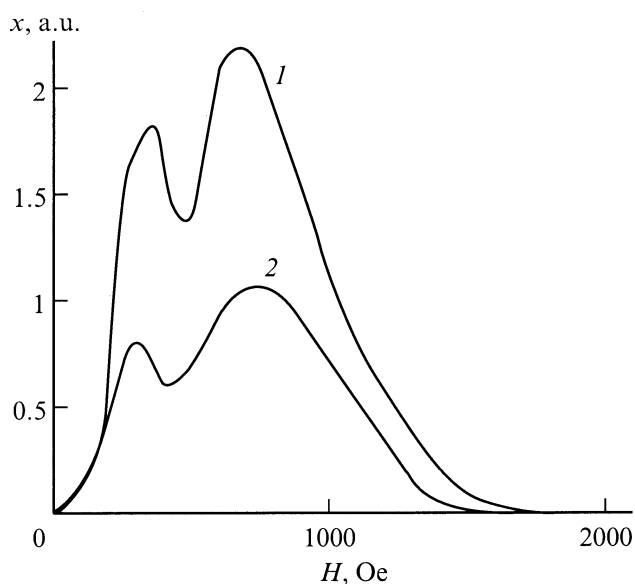


Рис. 3. Полевые зависимости необратимой восприимчивости пленки Co-W (образец 3): 1 — χ^d , 2 — χ^r .

обстоятельство приводит к появлению кристаллитов, размер которых превосходит критический размер абсолютной однодоменности. Одновременно частично сохраняется магнитостатическое взаимодействие между блоками и проявляется магнитостатическое взаимодействие между кристаллитами.

Дальнейшее повышение температуры электролита вызывает появление новых структур, вместо столбиков возникают пластинки, размеры кристаллитов увеличиваются. Это приводит к "очищению" кристаллита от примесей, уменьшению относительного объема границ и, как следствие, к уменьшению магнитной изоляции кристаллитов и возрастанию магнитостатического взаимодействия (образцы 4 (Co-W) и 9 (Co-Ni-W)).

Исследование пленок Co-Ni-W, осажденных при различных значениях pH, позволяет выяснить влияние размеров кристаллитов и их магнитной изоляции на характер перемагничивания. Снижение pH с 5.3 до 3.5 резко (на 1-2 порядка) уменьшает количество примесей в пленках [13], что должно сказываться как на толщине межкристаллических границ, так и на размерах кристаллитов: границы становятся тоньше, а кристаллиты "чище" и крупнее. Это приводит к ослаблению магнитостатического взаимодействия и к появлению обменного взаимодействия ($H'_r < H_r$, образец 6).

Выводы

1. При электроосаждении кобальта в поры анодного оксида алюминия получают образцы, состоящие из иглообразных ферромагнитных частиц, близких по своим размерам к однодоменным и перемагничивающиеся некогерентным вращением.

2. "Сплошные" пленки Co-W, Co-Ni-W, осажденные при комнатной температуре, состоят из кристаллитов, разбитых на блоки, вклад которых, по-видимому, и обуславливает наблюдаемое магнитостатическое взаимодействие.

3. Укрупнение кристаллитов и уменьшение количества адсорбированных примесей, происходящее при повышении температуры электролита и снижении величины pH, вызывает нарушение условия однодоменности, что проявляется как появление обменного взаимодействия между кристаллитами.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФФИ РБ (грант № Т99-107) и НАТО (грант № НТЕСН LG N940656).

Список литературы

- [1] Johnson K.E., Mate C.M., Mertz J.A. et al. // IBM J. Res. Develop. 1996. Vol. 40. P. 511-536.
- [2] Grundy P.J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1998. Vol. 31. P. 2975-2990.
- [3] Lodder J.C., Cheng-Zhang L. // J. Magn. Magn. Mater. 1988. Vol. 74. P. 74-86.

- [4] Ranjan R., Gau J.S., Amin N. // J. Magn. Magn. Mater. 1990. Vol. 89. P. 38-46.
- [5] Mayo P.L., O'Grady K., Chantrell R.W. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1991. Vol. 95. P. 109-117.
- [6] Admon U., Dariel M.P., Grunbaum E., Lodder J.C. // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 66. P. 316-319.
- [7] Shadrov V.G., Tagirov R.I., Boltushkin A.V., Kozich N.N. // J. Magn. Magn. Mater. 1993. Vol. 118. P. 165-168.
- [8] AlMawlawi D., Coombs N., Moskovits M. // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 70. P. 4421-4425.
- [9] Болтушкин А.В., Шадров В.Г., Тоцицкий Т.А., Анхипенко Ж.П. // Электрохимия. 1990. Т. 9. С. 1105-1108.
- [10] Шадров В.Г., Болтушкин А.В., Сосновская Л.Б. и др. // Металлы. 1999. № 2. С. 120-123.
- [11] Shtrikman S., Treves D. // J. Phys. Rad. 1959. Vol. 20. P. 286-289.
- [12] Wohlfarth E.P. // J. Appl. Phys. 1958. Vol. 29. P. 595-596.
- [13] Nakahara S., Mahajan S. // J. Electrochem. Soc. 1988. Vol. 127. P. 283-288.
- [14] Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
- [15] Nakamura J., Iwasaki S. // IEEE Trans. Magn. 1987. Vol. 23. P. 153-157.
- [16] Болтушкин А.В., Шадров В.Г., Козич Н.Н. и др. // Весті АНБ. Сер. фіз-мат. науки. 1993. № 1. С. 47-50.