

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет електроніки та інформаційних технологій

Кафедра електроніки,
загальної та прикладної фізики

Кваліфікаційна робота бакалавра

**ПЕРПЕНДИКУЛЯРНА МАГНІТНА АНІЗОТРОПІЯ В ПЛІВКОВИХ
МАТЕРІАЛАХ ЕЛЕКТРОНІКИ НА ОСНОВІ Co**

Студент гр. ЕП - 61

О.В. Теницький

Науковий керівник

к-т фіз.-мат. наук, доцент

І.О. Шпетний

Завідувач кафедри ЕЗПФ

д-р фіз.-мат. наук, професор

І.Ю. Проценко

Суми – 2020

РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження кваліфікаційної роботи є перпендикулярна магнітна анізотропія в плівкових матеріалах електроніки.

Мета роботи полягає у аналізі фізичних властивостей та структурного стану плівкових систем на основі Со, в яких формується перпендикулярна магнітна анізотропія.

Робота складається з трьох розділів. У першому розділі було розглянуто особливості формування доменної структури плівкових матеріалів. Було проведено аналіз типів магнітної анізотропії в магнітних матеріалах, розглянуто застосування плівкових зразків з перпендикулярною магнітною анізотропією при створенні засобів зберігання інформації та представлені результати літературного огляду щодо вивчення магнітних властивостей та структурно – фазового стану плівок на основі кобальту та платини. В другому розділі розглянуто методику отримання плівкових матеріалів методом конденсації у вакуумі, а також методики дослідження магнітних властивостей та структурно-фазового стану плівкових матеріалів. У третьому розділі проаналізовано результати власних експериментальних досліджень. Встановлено, що в плівці сплаву формується магнітна анізотропія типу «легка вісь» в площині плівки. Дослідження структури показали що зразок має гранульовану структуру з розміром гранул 4-6 нм. Фазовий стан відповідає ГЦК – Pt і ГЦП-Со.

Робота викладена на 35 сторінках, включаючи 26 рисунків, список цитованої літератури із 23 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ПЕРПЕНДИКУЛЯРНА МАГНІТНА АНІЗОТРОПІЯ, БАГАТОШАРОВА ПЛІВКА, НАМАГНІЧЕНІСТЬ, ГРАНУЛЬОВАНИЙ СТАН, КОЕРЦИТИВНІСТЬ.

ЗМІСТ

	С.
ВСТУП	3
РОЗДІЛ 1. ПЕРПЕНДИКУЛЯРНА МАГНІТНА АНІЗОТРОПІЯ В ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛАХ ЕЛЕКТРОНІКИ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	4
1.1. Доменна структура плівкових матеріалів	4
1.2. Види магнітної анізотропії в плівкових матеріалах електроніки.....	8
1.2.1. Енергія магнітної анізотропії.....	8
1.2.2. Магнітно-кристалічна анізотропія.....	9
1.2.3. Анізотропія форми.....	10
1.2.4. Перпендикулярна магнітна анізотропія.....	11
1.3. Застосування перпендикулярної магнітної анізотропії при створенні засобів зберігання інформації.....	11
1.4. Аналіз результатів дослідження магнітних властивостей та структурного стану плівок на основі Co і Pt або Pd.....	16
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	25
2.1. Методика отримання плівкових матеріалів методом конденсації у вакуумі	25
2.2. Методики дослідження магнітних властивостей плівкових матеріалів.	27
2.3. Методика дослідження структурно-фазового стану методом просвічуючої електронної мікроскопії.....	28
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ	30
3.1 Дослідження магнітних властивостей плівкового сплаву на основі Co і Pt.....	30
3.2 Дослідження структурно-фазового стану плівкового сплаву на основі Co і Pt	32
ВИСНОВКИ	33
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	34

ВСТУП

Вивчення фізичних властивостей магнітних наноструктур є однією з актуальних завдань нанофізики. Магнітні наноструктури демонструють цілий ряд нових явищ і ефектів, що є не досяжними для матеріалів у масивному стані. Серед таких ефектів - гігантський (тунельний) магнітоопір в багатошарових феромагнітних гетероструктурах з немагнітними прошарками [1] та у плівкових сплавах, явище суперпарамагнетизму і т.д.

Мотивація дослідження таких об'єктів має як фундаментальний характер так і практичне застосування [2-4]. Деякі розробки в цій галузі сьогодні вже комерціалізовані і широко застосовуються в повсякденному житті. Найбільш яскравим прикладом є відкриття явища гігантського магнітоопору в тришарових гетероструктурах Fe/Cr/Fe [5], результатом якого стало застосування подібних наноструктур в якості головок зчитування інформації в жорстких дисках. Крім того, ансамблі магнітних наночастинок знайшли застосування в якості носіїв інформації з надвисокою щільністю запису. Особливе місце займає їх застосування в біомедицинській галузі (доставлення ліків, гіпертермія та ін.).

Мета кваліфікаційної роботи полягає у вивченні особливостей формування плівкових структур з перпендикулярною магнітною анізотропією на основі кобальту.

РОЗДІЛ 1. ПЕРПЕНДИКУЛЯРНА МАГНІТНА АНІЗОТРОПІЯ В ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛАХ ЕЛЕКТРОНІКИ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1. Доменна структура плівкових матеріалів

Найбільша зміна магнітних властивостей наноматеріалів пов'язана зі зміною доменної структури магнітовпорядкованих систем при зменшенні розмірів частинок. Магнітний домен — це область речовини, в межах якої всі некомпенсовані електронні спіни атомів орієнтовані в одному напрямку. Домени розділені в просторі доменними стінками, що мають характерну товщину та енергію, пов'язану з їх формуванням і існуванням. На рис.1.1 представлені можливі конфігурації доменів у феромагнітних матеріалах. При прикладенні зовнішнього магнітного поля магнітний момент зразка може збільшуватися в результаті руху доменних стінок або обертання вектора намагніченості (рис.1.2). Перший з механізмів здійснюється в слабких магнітних полях: в цьому випадку кількість доменів, орієнтованих вздовж напрямку поля, збільшується. Другий процес домінує при додатку сильних магнітних полів, які змушують магнітні моменти обертатися у напрямку поля [6].

Крива намагнічування зі схематичним зображенням доменної структури на кожній стадії намагнічування представлена на (рис.1.3). У розмагніченому стані домени розподілені хаотично, так що середня намагніченість дорівнює нулю. При додатку магнітного поля домен, намагніченість якого найближче до напрямку поля, починає рости за рахунок інших доменів завдяки руху доменних стінок. Оскільки на першій стадії намагнічування переміщення стінок є оборотним, то при видаленні поля намагніченість проходить той же шлях, і матеріал повертається в розмагнічений стан, а магнітного гістерезиса не спостерігається. Вільному руху доменних стінок перешкоджають дефекти решітки або дислокації, а об'єднана магнітостатична енергія, яка володіє

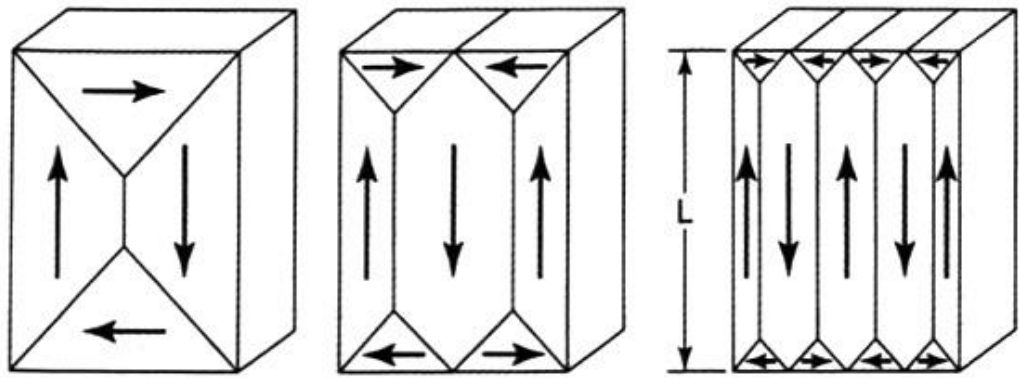


Рисунок 1.1 - Приклади доменних структур в феромагнетиках [6]

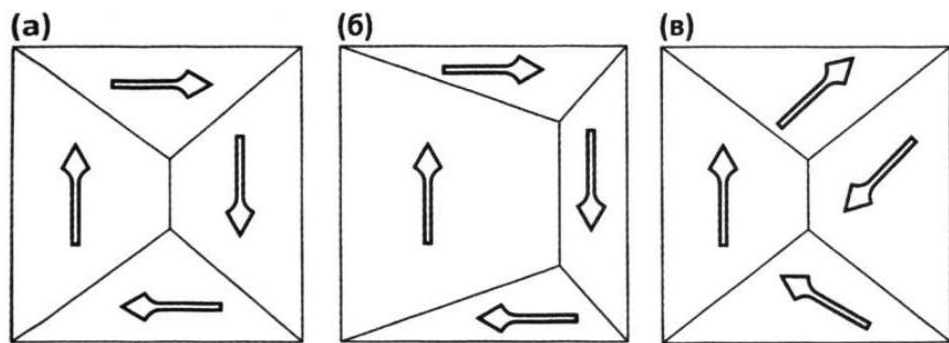


Рисунок 1.2 - Зміна доменної структури під дією постійного магнітного поля в ході різних механізмів: вихідна конфігурація (а), зростання доменів (б), обертання доменів (в) [6]

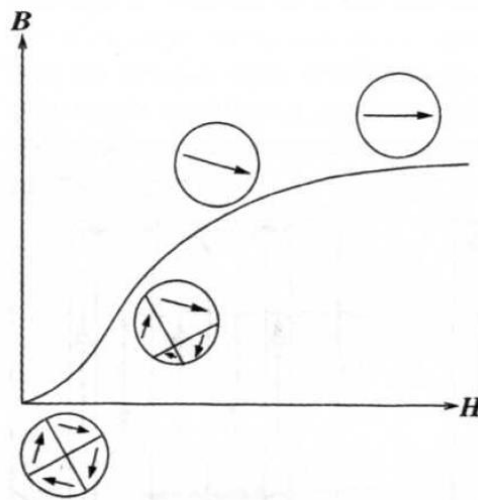


Рисунок 1.3 - Зміна доменної структури в процесі намагнічування феромагнітного матеріалу [6]

недосконалістю кристала, зумовлює гістерезис магнітних властивостей і визначає коерцитивну силу матеріалу [6].

Збільшення зовнішнього поля вище значення H_C буде приводити до повного встановлення доменних стінок зі зразка з утворенням єдиного домену, намагнічення якого спрямована уздовж осі легкого намагнічування. Подальше зростання намагніченості відбувається тільки шляхом обертання вектора магнітного моменту від напрямку осі легкого намагнічування в напрямку прикладеного поля. У кристалах з високою магнітокристалічною анізотропією для досягнення насичення потрібні великі поля. При зменшенні зовнішнього поля вектор магнітного моменту частки повертаються в положення уздовж осі легкого намагнічування і магнітний момент в напрямку, паралельному прикладеному полю, зменшується [6].

Оскільки обертання магнітного моменту не пов'язано з рухом доменних стінок, то цей процес є повністю оборотним. Далі, поле що розмагнічує, в зразку ініціює зростання магнітних доменів, що призводить до часткового розмагнічування зразка. Однак через розсіювання енергії на дефектах решітки доменні стінки не повертаються в початкове положення, в результаті чого крива намагніченості проявляє гістерезисну поведінку, а зразок залишається намагніченим навіть при повному усуненні поля.

Коерцитивна сила визначається як додаткове магнітне поле, яке потрібно прикласти в протилежному напрямку, щоб зменшити намагніченість зразка до нуля. Характеристики петлі магнітного гістерезису ферромагнетиків багато в чому визначають області їх застосування. Так, магнетики, використовувані в трансформаторах, електромоторах і тд., піддаються впливу змінного магнітного поля високої частоти і перемагнічуються багато разів в секунду, що призводить до перегріву робочого тіла і високих втрат енергії за рахунок її розсіювання на дефектах решітки. Величина втрат. рівна величині теплової енергії, що виділяється протягом кожного циклу перемагнічування, пропорційна площі петлі гістерезису. У зв'язку з цим для використання магнетиків в електромоторах необхідно мінімізувати площу петлі гістерезиса

і, відповідно, коерцитивну силу матеріалу. Магнетики з такими характеристиками називають магнітом'якими матеріалами. З іншого боку, для використання магнетиків як постійних магнітів, пристроїв зберігання інформації системі потрібні високі значення коерцитивної сили та намагніченості насичення. Такі матеріали називають магнітожорсткими магнетиками [6].

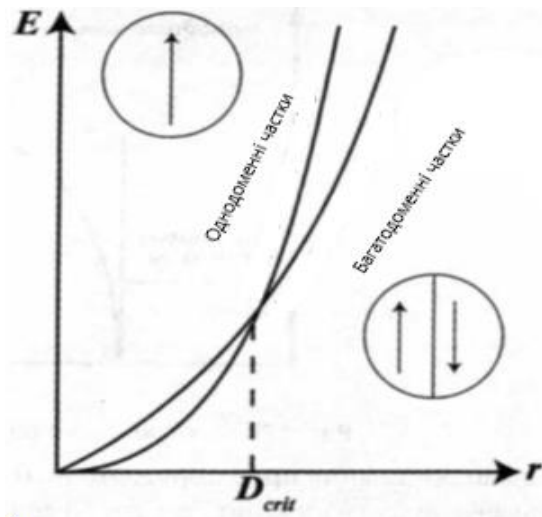


Рисунок 1.4 - Відносна стабільність одно- і багатодоменних частинок [6]

Магнітні властивості багатодоменних матеріалів багато в чому визначаються динамікою доменних стінок. Утворення доменної структури в об'ємних речовинах обумовлено наявністю чинника, що розмагнічує, тоді як при переході на нанорівень енергія доменної стінки значно перевершує енергію розмагнічування, і формування доменної структури виявляється енергетично невигідним (рис. 1.4). Характерна залежність коерцитивної сили від розміру часток показана на (рис.1.5). При зменшенні розміру багатодоменної частки рухливість доменних стінок значно зменшується, що відповідає зростанню коерцитивної сили. Це продовжується до тих пір, поки частка не досягне одно доменного розміру, що відповідає максимальній коерцитивній силі $H_{c,max}$. Нижче цього критичного розміру D_{crit} утворення доменних стінок стає енергетично невигідною, і зміна намагніченості може відбуватися або за

рахунок утворення стінок в доданому полі, або за рахунок когерентного повороту всіх спінів в частці.

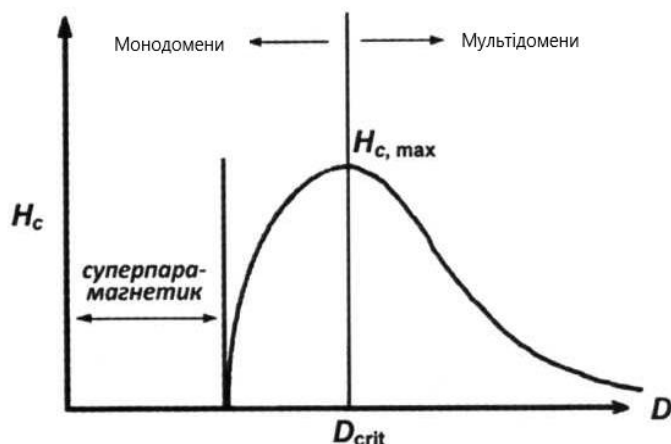


Рисунок 1.5 - Залежність коерцитивної сили від розміру частки [6]

Критичний розмір частки D_{crit} , при якому досягається $H_{c,max}$, оцінюється за рівнянням

$$D_{crit} = \frac{1,9}{M_S} \sqrt{\frac{10cl}{\mu_0 z N_d}} \quad (1.1)$$

де c - постійна, залежна від кристалічної структури решітки, l - обмінна постійна, z - постійна решітки, $N_d = -H_d/M_p$ - коефіцієнт розмагнічування при напруженості, що розмагнічує поле H_d .

1.2. Види магнітної анізотропії в плівкових матеріалах електроніки

Проаналізуємо види магнітної анізотропії в плівкових матеріалах.

1.2.1. Енергія магнітної анізотропії

При розгляді магнітних властивостей речовини в нанокристалічному стані величезну роль грає енергія магнітної анізотропії, пов'язана з різницею магнітних властивостей системи в різних напрямках. Загальна енергія анізотропії системи складається з п'яти складових [6]: енергії магнітокрystalічної анізотропії (анізотропії кристалічної решітки), морфологічної анізотропії (анізотропії геометричної форми наночастинок),

анізотропії механічної напруги, наведеної анізотропії (при дії магнітного поля) і обмінної анізотропії. Для наночастинок найбільше значення мають енергії кристалічної і морфологічної анізотропії [6].

1.2.2. Магнітно-кристалічна анізотропія

Магнітно-кристалічна анізотропія виникає внаслідок спін-орбітальної взаємодії електронів і призводить до кращого повороту вектора намагніченості вздовж певних кристалографічних напрямків (осі легкого намагнічування). Магнітно-кристалічна анізотропія залежить тільки від природи матеріалу і не залежить від форми частинок. Наприклад, для кобальту, що має гексагональну кристалічну решітку, вісь легкого намагнічування паралельна осі c . У кубічних системах (наприклад, Fe і Ni), зважаючи на їх симетрії, існує кілька осей легкого намагнічування. При цьому симетрія магнітно-кристалічної анізотропії завжди зберігає симетрію кристалічної структури. Так, в кубічній решітці α -Fe (ОЦК) осі легкого намагнічування паралельні напрямкам $\langle 100 \rangle$ (ребра куба) кристалічної решітки (рис. 1.6 а), а в гранецентрованій кубічній решітці Ni (ГЦК) вісь легкого намагнічування паралельна напрямкам $\langle 111 \rangle$ (діагоналі куба).

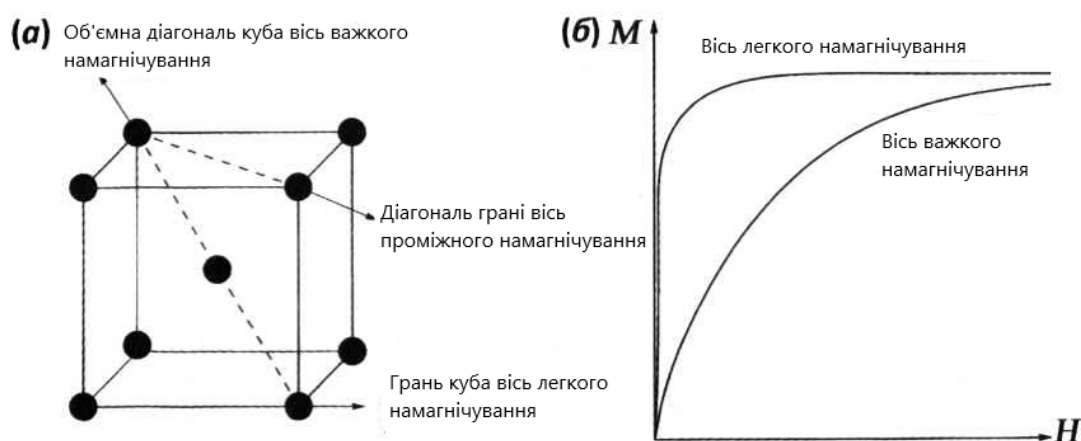


Рисунок 1.6 - Напрямки легкого, проміжного і важкого намагнічування в елементарній комірці заліза (ОЦК) (а); схематичні криві намагнічування феромагнетика уздовж осі легкого і важкого намагнічування (б) [6]

На рис.1.6 б схематично представлені криві намагнічування ферромагнітного кристала при прикладанні магнітного поля уздовж осей легкого і важкого намагнічування. В обох випадках у високих полях досягається однакова намагніченість насичення, проте для досягнення насичення при намагнічуванні вздовж осі важкого намагнічування потрібно докласти значно більше зовнішнє поле, ніж при намагнічуванні зразка вздовж осі легкого намагнічування. Мірою магнітної анізотропії є робота намагнічування необхідна для повороту вектору намагніченості, в напрямку зовнішнього поля [6].

1.2.3. Анізотропія форми

На рис. 1.7 показана залежність константи анізотропії форми від осьового відношення c/a для частинок Co у формі витягнутого сфероїда. Зауважимо, що константа анізотропії форми збільшується зі збільшенням осьового відношення і має той же порядок величини ($\sim 10^6$ ерг / см), що і константа магнітокристалічної анізотропії. З цієї причини зміна анізотропії форми наночастинок є одним з основних інструментів спрямованої зміни коерцитивної сили матеріалу.

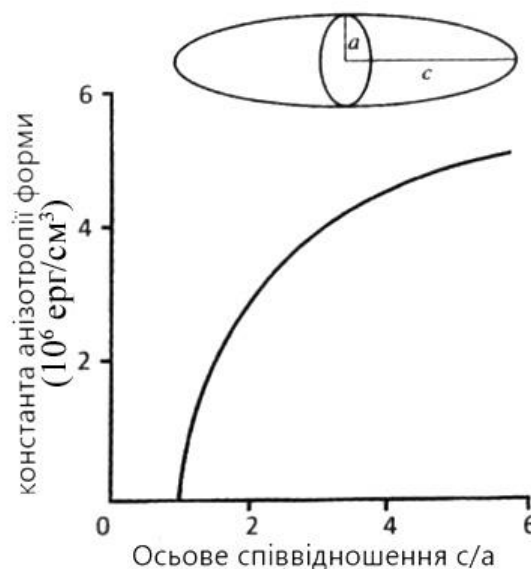


Рисунок 1.7 - Константа анізотропії форми для частинок Co [6]

Вже незначне відхилення форми наночастинки від сферичної призводить до різкого зростання коерцитивної сили. Ефект анізотропії форми проявляється значно сильніше, ніж ефект магнітокристалічної анізотропії. Так, збільшення фактора геометричної анізотропії заліза до 1,1 відповідає магнітокристалічній анізотропії величиною $2,8 \times 10^6$ ерг/см. Подальше збільшення фактора анізотропії форми частинок від 1,1 до 1,5 призводить до збільшення коерцитивної сили в 4 рази, а збільшення фактора геометричній анізотропії до 5 – призводить до збільшення коерцитивної сили у 2 рази [6].

1.2.4. Перпендикулярна магнітна анізотропія

Плівкові системи на основі Со при певних умовах можуть формувати структури з перпендикулярною магнітною анізотропією [7-12]. Наприклад, система Со/Сг є перспективним матеріалом для середовищ запису інформації. Перспективність даного матеріалу полягає в можливості формування перпендикулярної магнітної анізотропії (ПМА). Технологія синтезу даної системи ще не до кінця вивчена. Немає повної ясності в тому, які механізми сприяють виникненню перпендикулярної анізотропії в площині плівки. У літературі широко описані багато процесів твердофазних реакцій в масивних матеріалах [13]. Останнім часом значну роль займають дослідження твердофазних хімічних взаємодій в плівкових структурах, зокрема, фазоутворення на інтерфейсі шарів. Однак механізми твердофазних взаємодій між шарами Со/Сг при термічному відпалі багато в чому залишаються незрозумілими, багато в чому не зрозумілі процеси формування фаз, особливості магнітних властивостей і можливості отримання ПМА [13].

1.3. Застосування перпендикулярної магнітної анізотропії при створенні засобів зберігання інформації

Накопичувачі жорстких дисків (HDD) отримали масове застосування в 1956 році. Останнім часом щільність запису швидко зростає від 60 до 100%

щорічно, і вчені прогнозують, що пам'ять буде продовжувати зростати за річними темпами від 30 до 60%. Однак наближається межа щодо щільності запису через його компроміс між низьким рівнем шуму та тепловою стабільністю. Проблема теплової нестабільності – це явище, при якому стабільність сигналу не може підтримуватися завдяки інверсії записаного магнетизму, викликаній тепловою енергією при кімнатній температурі.

Метод перпендикулярного магнітного запису був запропонований Івасакі та ін. [14, 15] у 1975 р. і має характеристики, абсолютно протилежні характеристикам методу поздовжнього магнітного запису інформації. А саме, зі збільшенням щільності запису цей метод стає більш ефективним при пригніченнях теплової нестабільності. Тому цей метод в принципі добре підходить для запису високої щільності інформації, має перспективи практичного застосування. Що стосується практичного застосування даного методу ПМА то слід зазначити, що у 2006 році в пам'ять жорсткого диска була введена нова технологія магнітного запису. Перпендикулярний магнітний запис (TMR) реалізує більш високі потужності, підвищену надійність, а також дуже позитивний прогноз щодо майбутнього зростання потужностей та продуктивності у майбутньому. При звичайному поздовжньому магнітному записі (LMR) намагніченість в бітах спрямована в площині, вздовж напрямку доріжки, по якій записується інформація. У перпендикулярному записі магнітні домени направлені вгору або вниз перпендикулярно до поверхні диска. Рис.1.8 показує відмінність у принципі роботи носіїв інформації з поздовжньою та перпендикулярною системою запису. Магніторезистивні перетворювачі перпендикулярної конфігурації з відносно невеликим електричним опором мають ряд привілеїв: порівняно високий рівень сигналу відтворення, прийнятне співвідношення сигнал-шум, непогану захищеність від завад і невелику ширину чутливого елемента. Передбачається що за допомогою таких засобів зберігання у перспективі вдасться збільшити поверхневу щільність запису до 300 Гбіт/дюйм².

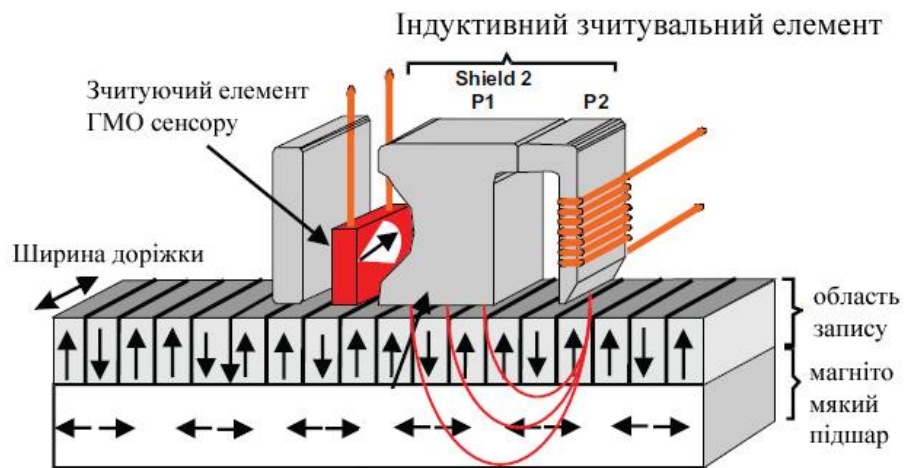
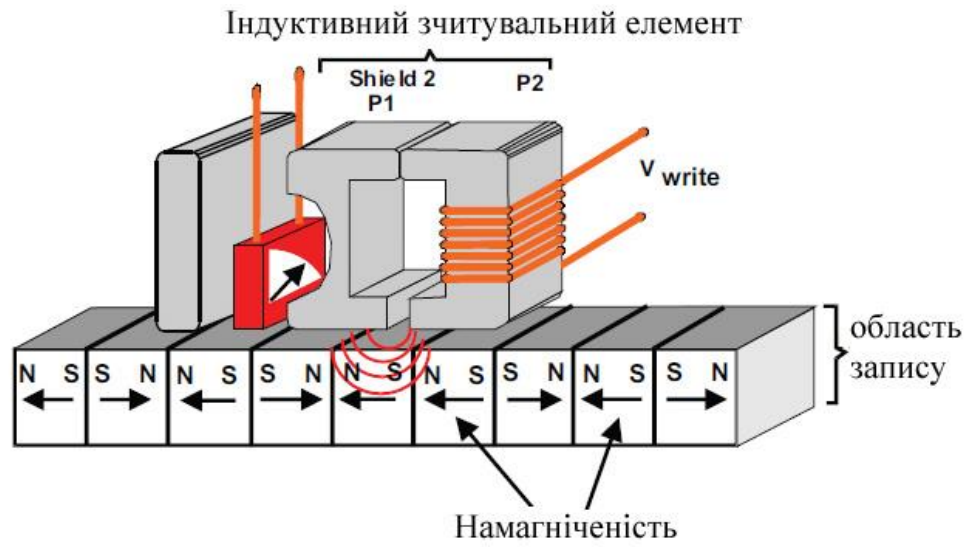


Рисунок 1.8 - Принцип роботи засобів зберігання інформації з поздовжнім (а) та перпендикулярним (б) способом запису [12]

Останнім часом розробляється технологія формування робочого шару з двома-трьома магнітними шарами, розділеними тонким прошарком рутенію. Подібна структура робочого шару застосовувалася в магнітному накопичувачі з щільністю 106 Гбіт/дюйм². Передбачається, що перпендикулярний магнітний запис дозволить отримати поверхневу щільність до декількох терабіт на квадратний дюйм.

Для такого запису необхідно використовувати багатошаровий носій Co/Pd з перпендикулярною анізотропією, сформований на магнітом'якому шарі, і високоефективний односмуговий перетворювач з гостро направленим розподілом поля розсіювання.

Перпендикулярною анізотропією володіють і інші матеріали, наприклад аморфний TbFeCo. У поєднанні з магнітом'яким матеріалом FeCo він може знайти застосування для виготовлення робочого шару носія перпендикулярного магнітного запису. Результати експериментальних досліджень показують, що під час запису інформації на носії з робочим шаром, в якому створена антиферомагнітна структура, можна збільшити поверхневу щільність інформації приблизно в 1,75 раза у порівнянні з густиною у звичайному носії з поздовжнім записом.

В такому робочому шарі в суміжних областях між переходами вектори намагніченості в магнітних шарах, розділених тонким шаром рутенію, орієнтовано взаємно протилежно. Це означає, що розподіл намагніченості в робочому шарі відповідає штучно створеній антиферомагнітній структурі [12].

На рис. 1.9 показано схему структури з перпендикулярною магнітною анізотропією. Така структура є спрощеною, оскільки кожен шар насправді складається з декількох шарів і фактична структура магнітного носія запису інформації з перпендикулярною анізотропією виготовляється більш складним виробництвом (рис.1.10).

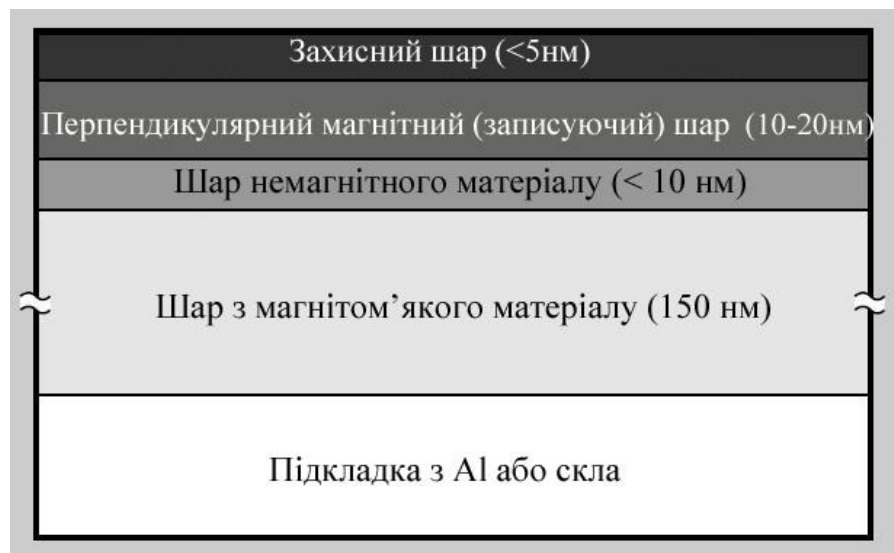


Рисунок 1.9 - Схема структури з перпендикулярною магнітною анізотропією [12]



Рисунок 1.10 - Схема структури з перпендикулярною магнітною анізотропією [12]

1.4. Аналіз результатів дослідження магнітних властивостей та структурного стану плівок на основі Co і Pt або Pd

Сплави CoPt зі вмістом, близьким до еквіатомного, при упорядкуванні виду $A1 \rightarrow L1_0$ утворюють тетрагональну магнітоодновісну надструктуру $L1_0$. У цьому кристалографічному стані сплави характеризуються такими магнітними характеристиками як: намагніченість насичення $M_s = 800$ Е, поле кристалографічної анізотропії $H_a = 125$ кЕ [16]. Тому сплави $Co_{50}Pt_{50}$ (наряду з $Fe_{50}Pt_{50}$ та $Fe_{50}Pd_{50}$) зараз розглядаються як потенційні системи для створення планарних середовищ магнітного зберігання інформації високої щільності. Магнітні характеристики, такі як величини поля анізотропії H_a , коерцитивності поля H_c , ступінь прямокутності петлі гістерезиса $S = M_r/M_s$ (де M_r - залишкова намагніченість) упорядкованих еквіатомних сплавів CoPt визначаються особливостями мікроструктури в даних сплавах, а саме розміром зерна, дефектністю, ступенем порядку η впорядкованої надструктури $L1_0$ і т.д. При впорядкуванні $A1 \rightarrow L1_0$ за тетрагональну вісь може бути обрана будь-яка з трьох осей (010) кубічної ГЦК матриці. Тому при відсутності будь-яких зовнішніх впливів існує три типи зародків C_i (C_1, C_2, C_3) впорядкованої надструктури $L1_0$. Наявність трьох типів зародків C_i призводить до пружних напружень, в результаті чого в сплаві відбувається структурна самоорганізація, яка веде до складної ієрархічної будови мікроструктури [17]. Таким чином, при створенні плівкових середовищ з необхідними магнітними характеристиками актуальним стає дослідження способів (методів) цілеспрямованого формування мікроструктури упорядкованих (або частково впорядкованих) $Co_{50}Pt_{50}$ сплавів ($Fe_{50}Pt_{50}, Fe_{50}Pd_{50}$).

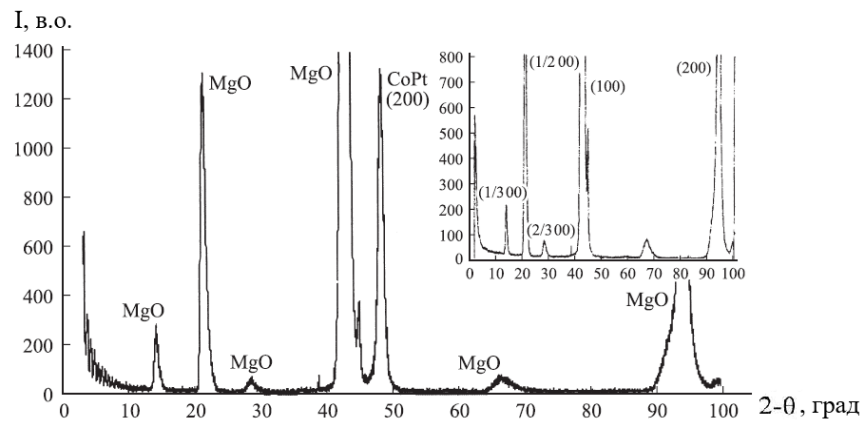
На рисунку 1.11 наведено спектри рентгенівської дифракції плівок на основі платини і кобальту на підкладці MgO. Рентгенограма вихідної плівки $Co_{50}Pt_{50}/MgO$ (100) товщиною $d = 19$ нм, представлена на рисунку 1.11 а свідчить про монокристалічність вихідного ГЦК стану сплаву $Co_{50}Pt_{50}$. Тут реєструється єдине відображення (200). Постійна решітки сплаву, розрахована з

міжплощинної відстані d_{200} , виявилася рівною $a = 0,377$ нм. Додаткові піки на цій рентгенограмі обумовлені дифракцією рентгенівського випромінювання на площинах підкладки MgO. На вставці до рисунка 1.11 (а) представлений спектр, отриманий з підкладки.

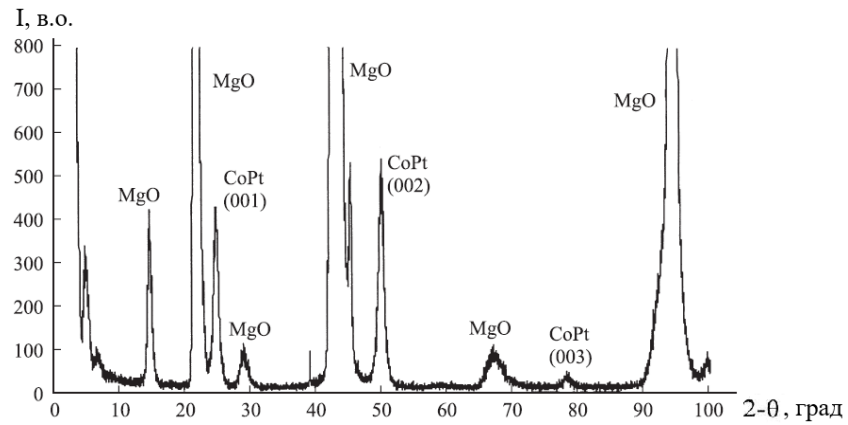
Спостережувані відображення (1/200), (1/300), (2/300) і т.д. свідчать про наявність впорядковано розташованих в MgO атомів домішок і про блокову структуру використовуваної підкладки MgO. На рисунку 1.11 б приведена рентгенограма відпаленої впродовж 3 годин при $T = 600^\circ\text{C}$ монокристалічної плівки $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50} / \text{MgO}$ (100) товщиною $d = 7$ нм. Реєстровані тут відображення (001), (003) свідчать про утворення в сплаві $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ тетрагональної надструктури $L1_0$ в результаті термовідпалення. Вісь тетрагональності виявилася паралельною нормалі плівки n . Відношення інтенсивностей рентгенівських відображень $I_{(001)}/I_{(002)}$ може бути використана для оцінки величини параметра порядку η надструктури $L1_0$, вісь тетрагональності якої паралельна нормалі плівок [18].

Встановлено, що величина η збільшувалася при збільшенні товщини плівок які підлягали термообробці, а саме $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{MgO}$ (100). Отримана залежність η від товщини плівки представлена на рисунку 1.12. На рисунку 1.11 в також приведена рентгенограма плівки $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{MgO}$ (100) з $d = 15$ нм. Видно, що тут спостерігається відображення (200) з інтенсивністю, меншою, ніж інтенсивність відбиття (002). Для даного зразка розраховане відношення $c/a = 0,978$. Реєстрація відображення (200) свідчить про виникнення в плівці досліджуваного сплаву $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ таких областей $L1_0$, в яких вісь тетрагональності вже розташована в площині плівки. Дійсно, зі збільшенням товщини плівки $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$ вище 150 нм і при збереженні режиму термовідпалювання спостерігалось збільшення інтенсивності відображення (200), яке вказує на збільшення частки областей $L1_0$ фази з планарним розташуванням вісі тетрагональності в плівках.

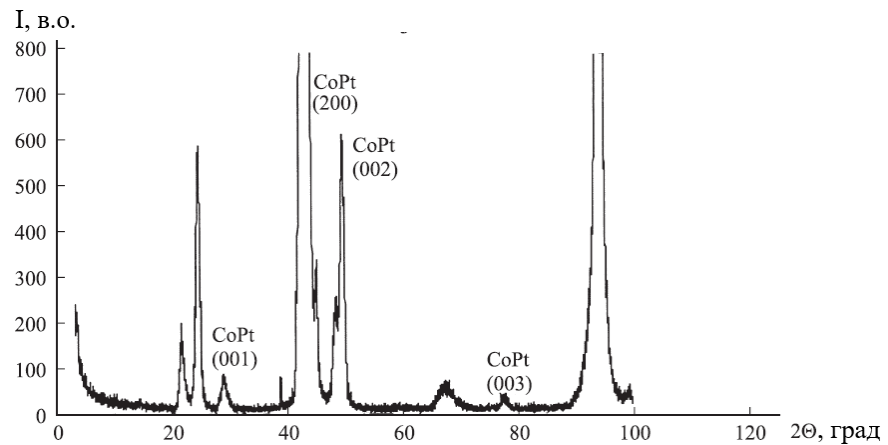
Проведемо аналіз результатів впливу термовідпалювання на магнітні властивості тонких плівок сплаву CoPd .



а



б



в

Рисунок 1.11 - Рентгенограми плівок Co₅₀Pt₅₀ / MgO: а - свіжосконденсована плівка товщиною $d=19$ нм, б — термооброблена плівка товщиною $d = 7$ нм, в — термооброблена плівка з $d=15$ нм. На вставці — рентгенограма від підкладки MgO [17]

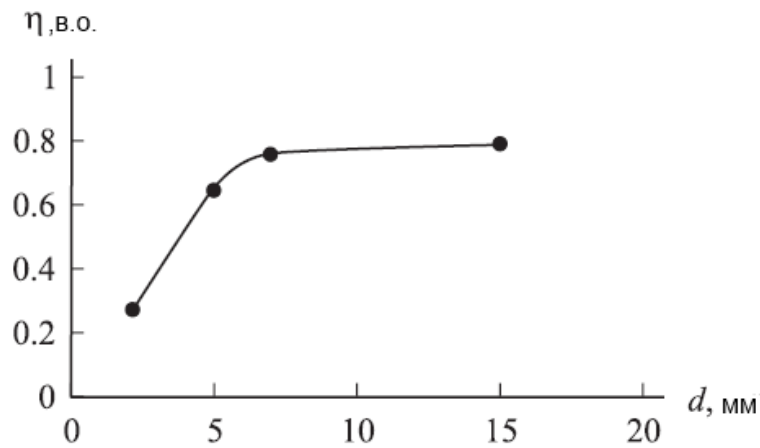


Рисунок 1.12 - Залежність величини ступеня порядку η термооброблених плівок $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{MgO}$ від товщини d [17]

На рис.1.13 показано зміну магнітної анізотропії в результаті відпалювання для плівки з товщиною 15 нм і концентрацією Co в сплаві 25 %. Плівка сплаву була осаджена на кварцове скло.

На рис.1.13 а, б показано криві намагнічування свіжо-сконденсованої плівки при прикладенні поля перпендикулярно та паралельно площині зразка відповідно. Криві намагнічування отримані відповідно з допомогою полярного (а) та меридіонального (б) ефектів Керра.

Відпалювання даних зразків при температурі 500 °C впродовж 5 хвилин привело до деякої зміни намагніченості зразків (рис.1.13 а, б). Як видно з рис.1.13 а, б – плівка після конденсації мала сильну анізотропію типу «легка площина». Відпалювання привело до зміни знаку анізотропії. Крім того, петля гістерезису, отримана в полі, перпендикулярному площині плівки, набула практично прямокутної форми з коерцитивною силою 750 ерстед. Такий характер зміни анізотропії пов'язаний з тим, що плівка конденсувалася на кварцове скло і є типовим для даного типу підкладок.

Для того, щоб впевнитися, що саме відмінності в температурному коефіцієнті розширення (ТКР) матеріалів плівки та підкладки є визначним фактором в зміні анізотропії плівок, авторами [19] було проведено ряд експериментів по напиленню та відпалюванні плівок на різних підкладках.

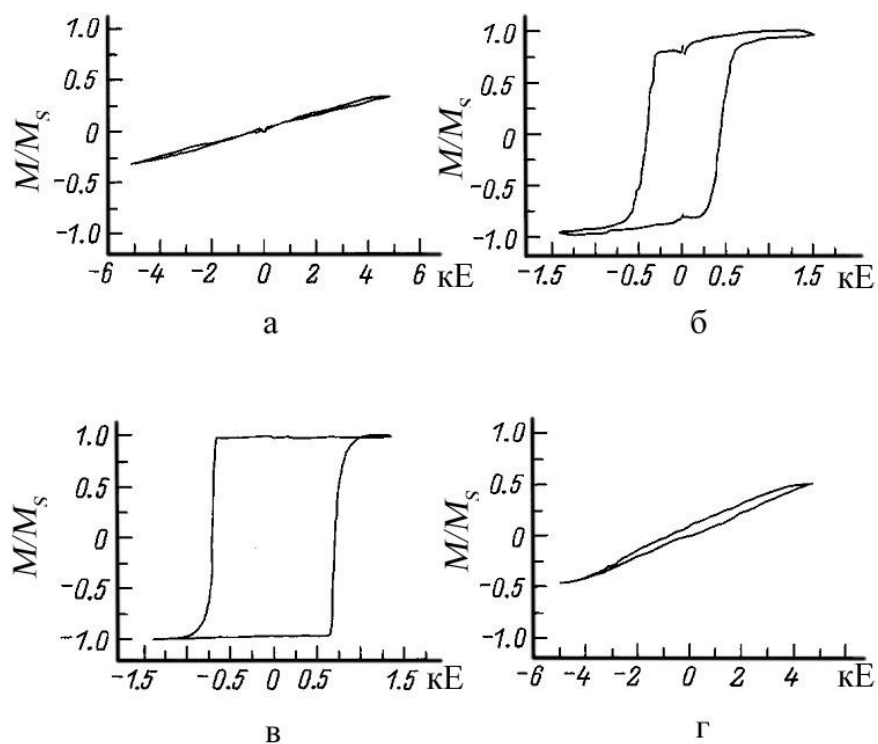


Рисунок 1.13 - Криві намагнічування плівкового сплаву $\text{Co}_{25}\text{Pd}_{75}$ у свіжесконденсованому (а, б) станах та при термовідпалюванні при $T=500^\circ\text{C}$ ($t=5$ хв) з допомогою полярного (а, в) та меридіонального (б, г) ефектів Керра [19]

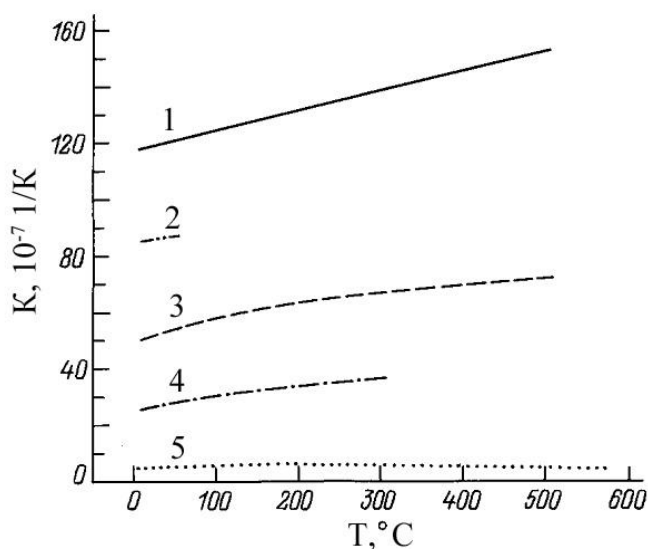


Рисунок 1.14 - Температурні залежності ТКР (K) Pd і матеріалів підкладок [19]: 1 – Pd; 2 – оптичне скло марки БФ12; 3 - Al_2O_3 – сапфір; 4 – Si; 5 – кварцове скло марки KB

Плівки одного і того ж складу були напилені на підкладки з кварцового скла марки KB, кремнію, сапфіру і оптичного скла марки БФ 12. На рис. 1.14 приведено залежність ТКР різних матеріалів від температури згідно даних довідкової літератури [19].

Для попередження хімічної реакції між кремнієм та сплавом на основі кобальту та паладію наносили буферний шар аморфного алмазоподібного вуглецю товщиною 200 А. Результати експериментальних досліджень узагальнені на рис. 1.15 – 1.17.

Рис.1.15 ілюструє характер зміни форми петель гістерезису, отриманих прикладенням магнітного поля перпендикулярно площині плівки і збільшенні температури відпалювання на прикладі плівки на підкладці із кварцового скла. Для характеристики петель гістерезису, знятих перпендикулярно площині плівки і збільшенні температури відпалювання було вибрано такі поля: H_C – коерцитивна сила, H_n – поле зародження доменів у плівок з перпендикулярною анізотропією, H_s – поле виходу на насичення для плівок з легко площинною анізотропією. Очевидним є той факт, що величина цих полів прямо пов'язана з величиною магнітної анізотропії для плівок, виготовлених по одній технології.

Із залежностей (рис.1.15 – 1.17) видно, що величина зміни анізотропії однозначно визначається з одного боку, температурою відпалювання, з іншого температурним коефіцієнтом розширення матеріалу підкладки. Чим менше температурний коефіцієнт розширення (тобто чим більша різниця між ТКР плівки і підкладки), тим менша температура необхідна для тієї ж зміни анізотропії. При чому, починаючи з деякої температури відпалювання (що залежить від ТКР підкладки) подальше збільшення температури не призводить до зміни анізотропії. Така поведінка анізотропії, можливо, пояснюється тим, що починаючи з деякої величини деформації (якщо відраховувати деформацію від стану вільної плівки), що залежить лише від матеріалу плівки, пружні напруження в плівці перестають накопичуватися і деформація стає практично повністю пластичною, а пластична деформація при таких величинах не змінює магнітну анізотропію.

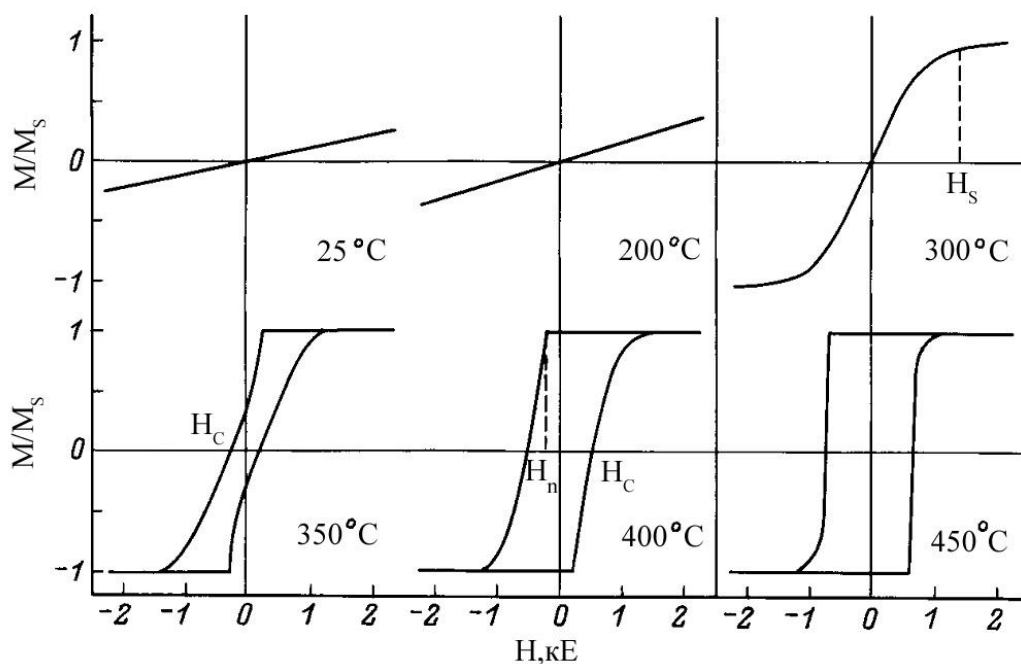


Рисунок 1.15 - Характер зміни форми петлі гістерезису при збільшенні температури відпалювання плівкового сплаву $\text{Co}_{25}\text{Pd}_{75}$ [19]

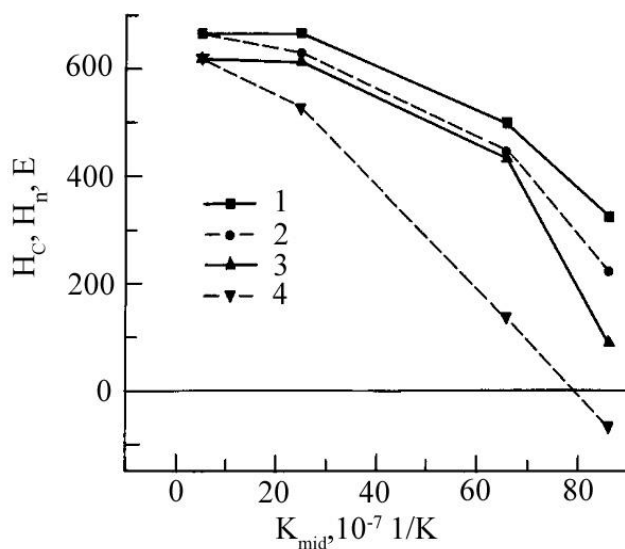


Рисунок 1.16 - Залежність коерцитивної сили H_C (1, 2) та поля зародження доменів H_n (3, 4) плівок сплаву $\text{Co}_{24}\text{Pd}_{76}$ (товщина плівки 18 нм) від температурного коефіцієнту розширення матеріалу підкладки [19]. Температури відпалювання плівкових зразків, °C: 1,3 – 590; 2, 4 – 450

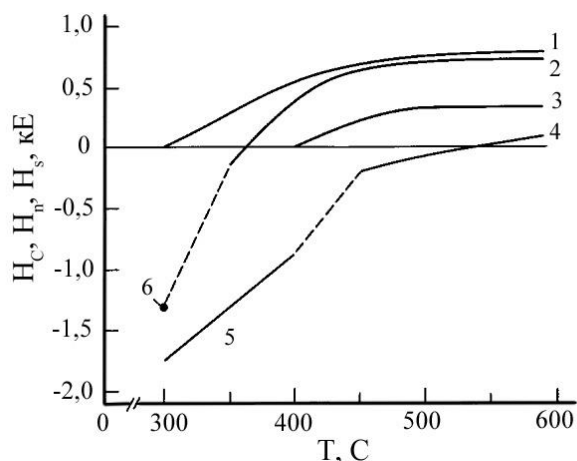


Рисунок 1.17. Залежність параметрів H_C , H_r та H_s від температури відпалювання плівок сплаву $Co_{25}Pd_{75}$ (загальна товщина плівки 18 нм) на підкладках із кварцового (криві 1, 2, 6 відповідно) та оптичного скла (криві 3, 4, 5 відповідно) [19]

Узагальнюючи все вищесказане, слід відмітити, що при найбільш сприятливих умовах (досить малий ТКР підкладки, певна концентрація Co в плівці сплаву) можна отримати середовища, що мають перпендикулярну магнітну анізотропію та придатні для магнітооптичного запису інформації.

Кінцева структура за своїми магнітними властивостями є нечутливою до способу напилення плівки сплаву через наступне термовідпалювання при високій температурі. Іншою перевагою такого середовища перед багатошаровими структурами є висока термічна стабільність.

Знімки мікроструктури плівок $CoPt$ (зображені на рисунку 1.18) були отримані методом просвічуючої електронної мікроскопії. Рисунок 1.18 показує поперечний переріз ПЕМ зображення для плівок $CoPt$, осаджених при тисках газу Ag в (а) 1 Па, (б) 7 Па і (с) 10 Па.

На рисунку 1.18 а плівка сплаву на основі Co і Pt , осаджена при тиску 1 Па, проявляє безперервну структуру в усіх напрямках. Зерна плівок сплаву на основі Co і Pt утворені на підшарі Pt . Плівки сплаву на основі Co і Pt , отримані при тиску в 7 і 10 Па проявляли особливий механізм зростання зерна на підшарі. Розмір зерен плівок лежить в межах від 6-10 нм (рисунок 1.19).

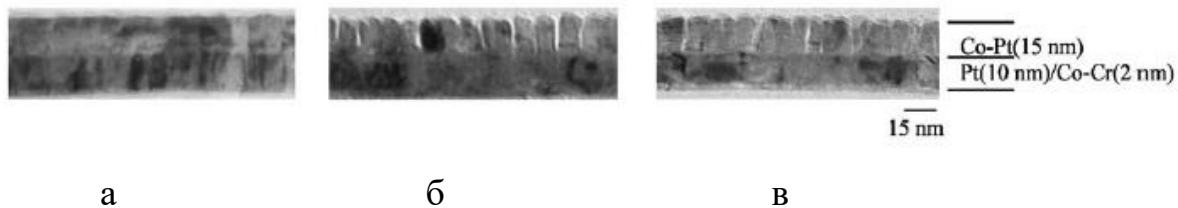


Рисунок 1.18 – Поперечне зображення плівки CoPt/Pt/CoCr, отримане методом просвічуючої електронної мікроскопії. Зразки отримані магнетронним методом осадження при тиску Ar 1 Па (а), 7 Па (б) і 10 Па (в) [20]

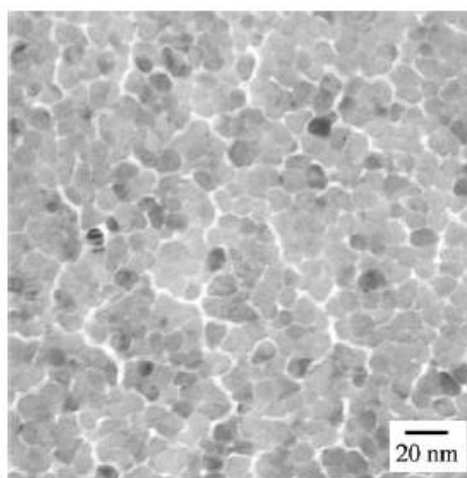


Рисунок 1.19 – Мікроструктура плівки на основі Co та Pt товщиною 15 нм [21]

Ця відмінна зерниста структура забезпечується збільшенням значення тиску газу Ar. При збільшенні тиску газу Ar спостерігається збільшення середнього розміру зерен у зразку (до 12 нм).

Плівки CoPt з високою магнітною анізотропією при осадженні за кімнатної температури були детально роглянуті з точки зору магнітних і структурних властивостей. Високе значення тиску газу Ar при отриманні плівок сплаву на основі Co і Pt робить фізично ізольованими і магнітно слабкими з'єднання зерен, що призводить до високої коерцитивності з великою анізотропією, що робить матеріали CoPt перспективними при побудові систем з високою щільністю запису інформації [21].

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Методика отримання плівкових матеріалів методом конденсації у вакуумі

З урахуванням огляду літературних даних для плівкових матеріалів, у яких формується перпендикулярна магнітна анізотропія, для досліджень було обрано систему на основі Co та Pt. Для отримання плівкових зразків на основі Co та Pt методом термічного осадження у вакуумі, з урахуванням вимог до сучасної вакуумної техніки, можна використовувати універсальний вакуумний пост ВУП-5М (рис.2.1).

Вакуумний універсальний пост призначений для одержання плівок із різних матеріалів методами термічного, магнетронного та електронно-променевого розпилення, а також для підготовки об'єктів які вивчаються за допомогою електронного мікроскопа або інших аналітичних приладів.

Формування зразків відбувалося у вакуумній камері ВУП-5М при тиску залишкових газів 10^{-4} Па. Плівкові зразки отримували методом конденсації атомів у вакуумі на підкладку при одночасному випаровуванні металів (Co та Pt) з двох незалежних електронно-променевих випарників. На рис.2.2 показано предметний столик, з розміщеними на ньому підкладками, у робочому об'ємі вакуумної установки ВУП-5М. Як підкладку для дослідження магнітних властивостей плівок на основі Co та Pt використовували пластини ситалу. Для електронно мікроскопічних досліджень структурно-фазового стану плівок як підкладки використовували мікроскопічні сітки з препарованими на них плівками вуглецю, товщиною 15 нм. Товщина плівок вимірювалася в процесі осадження методом кварцового резонатора. Дана геометрія отримання зразків у вакуумі дозволяє отримати наперед задані концентрації компонентів плівкової системи на підкладці. Методика розрахунку концентрацій компонентів у такій плівковій системі описана у роботі [22].



Рисунок 2.1 – Зовнішній вигляд універсального вакуумного поста ВУП-5М

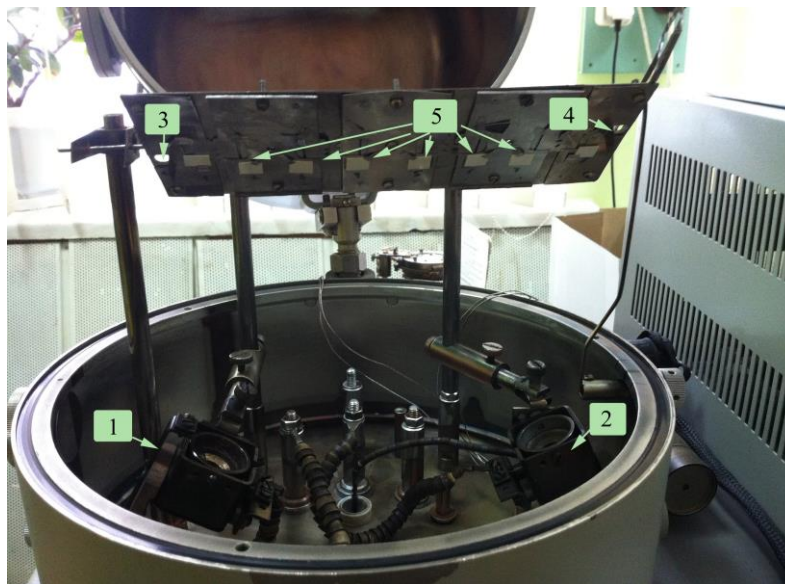


Рисунок 2.2 – Загальний вигляд робочої камери установки ВУП-5М для отримання плівок методом одночасного осадження з двох електронно – променевих випарників:

- 1 – електронно - променева гармата для випаровування Pt;
- 2 - електронно - променева гармата для випаровування Co;
- 3 – кварцовий вимірювач товщини шару Pt;
- 4 – кварцовий вимірювач товщини шару Co;
- 5 – ситалові підкладки та сіточки з плівками вуглецю для електронно – мікроскопічних досліджень

2.2. Методики дослідження магнітних властивостей плівкових матеріалів

У роботі проаналізовані результати дослідження намагніченості плівок, виміряні на вібраційному магнетроні. Дані дослідження були проведені в Інституті молекулярної фізики Польської Академії наук (м.Познань, Польща).

На рис.2.3 показаний зовнішній вигляд даного вібраційного магнетометра. Коливальний контур приводить у рух кварцовий тримач, на якому знаходиться зразок. Конструкція дозволяє повертати зразок відносно напрямку магнітного поля. Проводилися дослідження у двох геометрія вимірювання: 1 – магнітне поле вздовж площини зразка (паралельна геометрія вимірювання напруженості) та 2 – магнітне поле перпендикулярне площині зразка (перпендикулярна геометрія вимірювання напруженості).

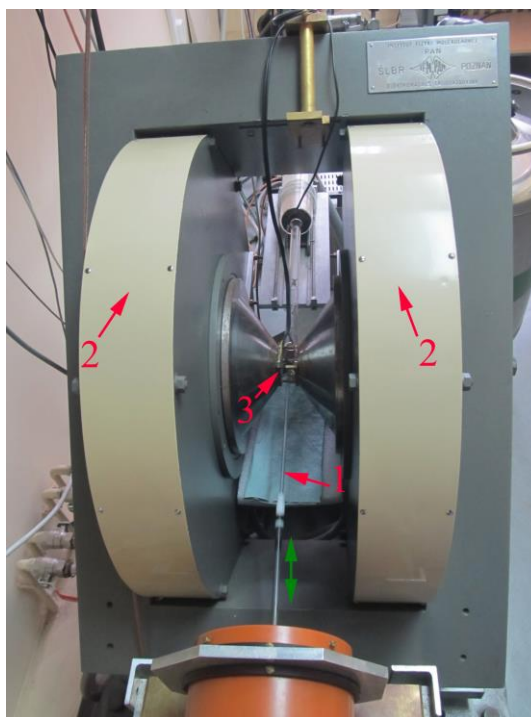


Рисунок 2.3 – Загальний вигляд вібраційного магнітометра:

- 1 – кварцовий тримач;
- 2 – електромагніти;
- 3 - зразок

2.3. Методика дослідження структурно-фазового стану методом просвічуючої електронної мікроскопії

Дослідження структури та фазового складу плівок проводили на вільних плівках, попередньо напилених на свіжосконденсовані плівки вуглецю, що препаровані на мікроскопічну сітку.

На рис.2.4 показано зовнішній вигляд просвічуючого електронного мікроскопу ПЕМ–125 К. Постійна прилада (С) визначалась за допомогою еталонного зразка тонкої плівки Al з відомими міжплощинними відстанями. Обробка отриманих електронограм включала в себе вимірювання діаметру кілець у двох взаємно перпендикулярних напрямках, розрахунок міжплощинних відстаней (d_{hkl}) та параметрів решітки (a_{hkl} , c) з точністю $\pm 0,001$ нм за допомогою відомих співвідношень для кристалів кубічної сингонії:

$$d_{hkl} = \frac{D_{hkl}^0 \cdot d_{hkl}^0}{D_{hkl}}, \quad (2.1)$$

$$a_{hkl} = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (2.2)$$

де d_{hkl}^0 - міжплощинні відстані для плівки еталону;

D_{hkl} , D_{hkl}^0 – діаметри дифракційних кілець невідомого та еталонного зразків;

h , k , l - індекси Міллера.

При інтерпретації результатів розшифровки електронограм використовувалися відомі табличні дані про величину міжплощинних відстаней та відносну інтенсивність ліній на дифрактограмах для масивних зразків.

Для інтерпретації результатів дослідження фазового стану зразків потрібно орієнтуватися на діаграму стану (рис. 2.5). Варто зазначити, що діаграма будується для масивного стану [23]. Через розмірні ефекти можуть бути відмінності для фазового стану плівкових систем.

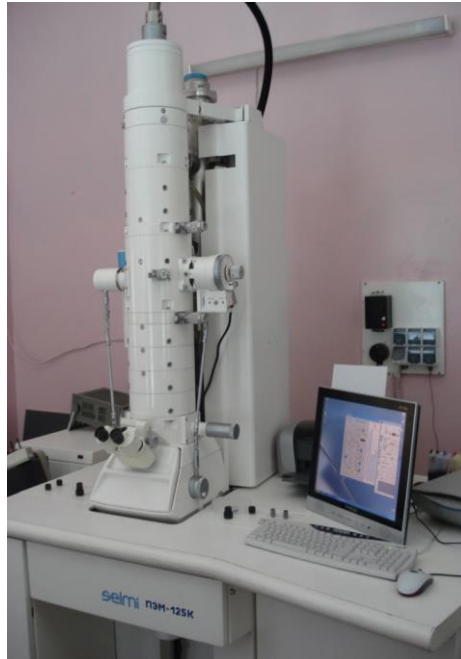


Рисунок 2.4 – Зовнішній вигляд просвічуючого електронного мікроскопу ПЕМ-125К

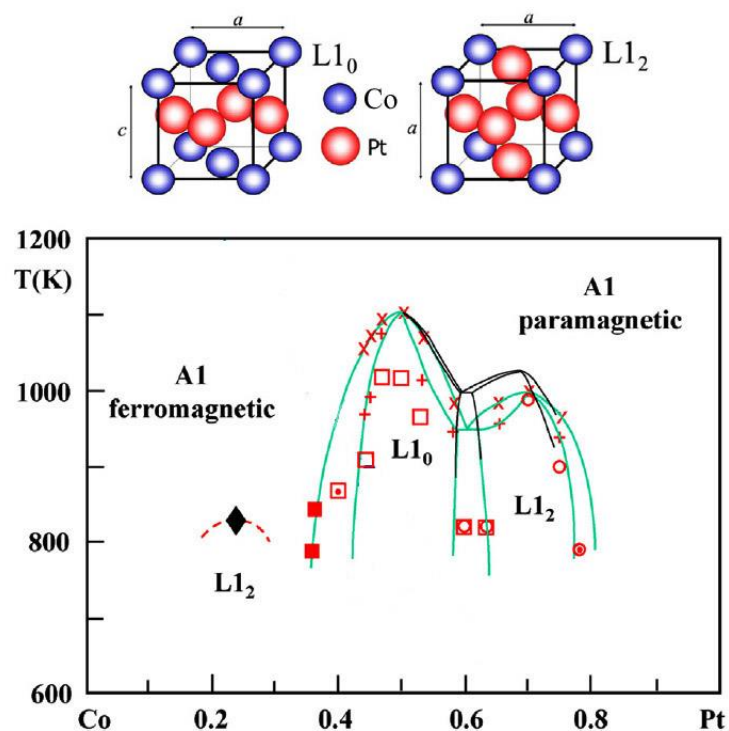


Рисунок 2.5 – Діаграма стану системи на основі кобальту та платини з схематичним зображенням комірок типу L₁₀ L₁₂[23]

РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Нами було отримано плівковий сплав на основі кобальту і платини з концентрацією кобальту $x=55$ ат.% методом конденсації у вакуумі при одночасному випаровуванні з двох незалежних випарників. Такий склад плівкового сплаву був вибраний з урахуванням аналізу літературних даних, де найчастіше спостерігали перпендикулярну магнітну анізотропію у зразках при концентрації кобальту 50% та товщиною менше 15 нм. У наших дослідженнях товщина зразків становила 15 нм. Після конденсації зразок був відпалений у вакуумі при температурі 700К впродовж 60 хв. При цьому зразок знаходився у магнітному полі, перпендикулярному до площини плівки. Величина індукції магнітного поля електромагніту становила 0,1 Тл.

3.1 Дослідження магнітних властивостей плівкового сплаву на основі Co і Pt

На рис.3.1 представлені результати дослідження магнітних властивостей плівки сплаву на основі кобальту та платини. Як видно з рис. 3.1, зразок характеризується магнітною анізотропією. Однак, дана анізотропія не носить ознаки перпендикулярної магнітної анізотропії. Дана анізотропія має характер типу «важка – легка вісь намагнічування». Легка вісь намагнічування знаходиться у площині плівки. Коерцитивна сила для зразка, виміряна у паралельній геометрії вимірювання, становить $H_c = 7$ мТл. У перпендикулярній геометрії вимірювання зразок намагнічується лише при напруженості магнітного поля $H = 0,7$ Тл.

Можливо, на те що у плівковій системі не сформувалася структура з перпендикулярною магнітною анізотропією вплинула підкладка. В даному випадку застосовувалася аморфна підкладка із ситалу. Як показав аналіз літературних даних, структури з перпендикулярною магнітною анізотропією формувалися на монокристалічній підкладці.

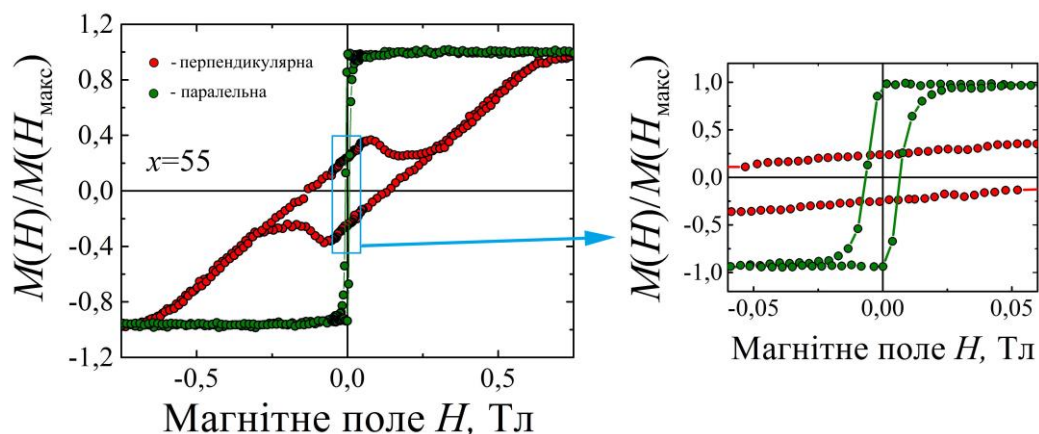


Рисунок 3.1 – Польова залежність нормалізованої намагніченості для термовідпаленого при 700К ($t = 60$ хв) зразка плівкового сплаву на основі кобальту та платини, отриманого одночасною конденсацією. Концентрація кобальту $x=55$ ат.%. Товщина плівки 15 нм

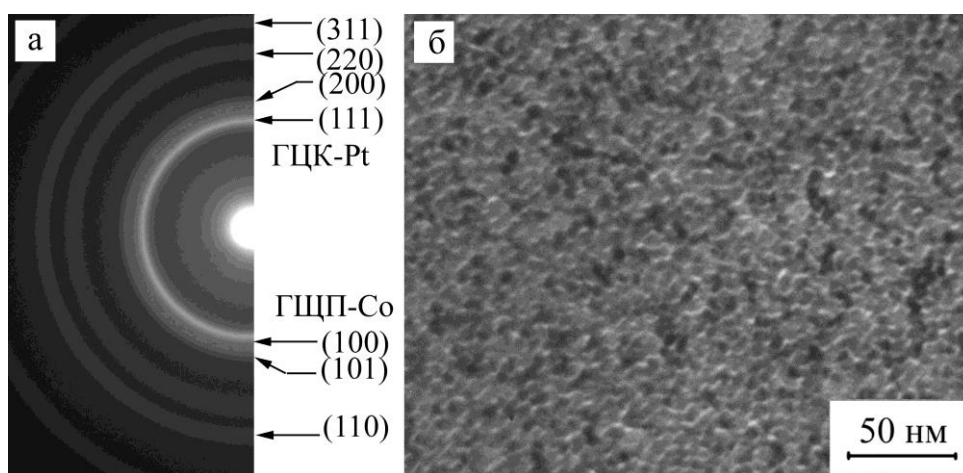


Рисунок 3.2 – Електронограма (а) та мікроструктура (б) відпаленого при 700К зразка плівкового сплаву на основі кобальту та платини з концентрацією кобальту $x = 55$ ат.%

3.2 Дослідження структурно-фазового стану плівкового сплаву на основі Co і Pt

Методом ПЕМ було досліджено структурно-фазовий стан відпаленої при 700К плівки сплаву на основі Co і Pt з концентрацією Co $x=55\%$ товщиною 15 нм. На рис.3.2 показано результати досліджень. Структура плівки має гранульований стан і складається з гранул розміром 4-6 нм (рис.3.2 а). Слід відмітити подібність даної структури до такої, що була отримана іншими авторами методом магнетронного випаровування (див. рис.1.19). Фазовий склад плівки відповідав ГЦК-Pt та ГЦП-Co (рис.3.2 б).

ВИСНОВКИ

Результати кваліфікаційної роботи можна узагальнити такими висновками:

1. Проаналізовано процеси зміни доменної структури в процесі намагнічування феромагнітного матеріалу – у суцільних феромагнітних плівках та у плівкових сплавах.

2. Розглянуто види магнітної анізотропії в плівкових матеріалах електроніки. Встановлено, що найбільший вплив на зміну магнітних властивостей феромагнетика має анізотропія форми магнітної гранули.

3. Встановлено, що в результаті термообробки вихідних неупорядкованих твердих розчинів $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{MgO}$ (100) в них формується упорядкована надструктура типу $L1_0$. Аналіз гістерезисних магнітних властивостей цих сплавів показав, що термооброблені плівки з товщинами $d \leq 16$ нм мають перпендикулярну магнітну анізотропію, що обумовлена наявністю епітаксійного зв'язку феромагнітного сплаву з монокристалічною підкладкою.

4. Освоєно методики отримання плівкових матеріалів методом конденсації у вакуумі та дослідження магнітних властивостей методом вібраційної магнітометрії та структурного і фазового стану методом просвічуючої електронної мікроскопії.

5. Результати дослідження магнітних властивостей термообробленого зразка плівкового сплаву на основі Co та Pt товщиною 15 нм показали, що формується анізотропія типу легка вісь в площині зразка. Перпендикулярна магнітна анізотропія не спостерігалась. Можливою причиною може бути матеріал підкладки.

6. Результати дослідження структурно-фазового стану показали що мікроструктура складається з гранул розміром 4-6 нм. Фазовий стан при цьому відповідав ГЦК-Pt та ГЦП-Co.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers, *Phys. Rev. Lett.*, 57: 2442 (1986).
2. I. Ennen, D. Kappe, T. Rempel, C. Glenske, and A. Hütten, *Sensors* 16, 904 (2016).
3. L. Jogschies, D. Klaas, R. Kruppe, J. Rittinger, P. Taptimthong, A. Wienecke, L. Rissing and M. Christopher Wurz, *Sensors* 15, 28665 (2015).
4. W. Wang, Y. Wang, L. Tu, Y. Feng, T. Klein, and J.P. Wang, *Sci Rep.* 4, 5716 (2014).
5. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2472.
6. Елисеев, А.А. Функциональные наноматериалы : учебное пособие / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин. – Москва : Физматлит, 2010. – 454 с.
7. Артемьев Е.М. , Артемьев М.Е. Перпендикулярная магнитная анизотропия в тонких пленках $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}$, $\text{Co}_{50}\text{Pd}_{50}$ и $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50-x}\text{Pd}_x$ // Физика твердого тела, Россия, Красноярск.- 2010.- том 52, вып. 11, с. 2128 – 2130
8. Fabrication and Magnetic Properties of fcc $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ Nanowires / J. Mallet , K. Zhang , P. Searson // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 84, N 19. – P. 3900–3902.
9. R. Sbiaa, H. Meng, and S. N. Piramanayagam Materials with perpendicular magnetic anisotropy for magnetic random access memory // *Phys. Status Solidi RRL*, 5, № 12, с. 413-419 (2011).
- 10.. Ким П.Д, Турпанов И.А., Столяр С.В., Исхаков Р.С и др. Перпендикулярная магнитная анизотропия в монокристаллических пленках $\text{Co}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{MgO}(100)$ // Журнал технической физики, - Россия, Красноярск. - 2004, Т.74, вып.4, С.53-57.
- 11.. Рябченко С.М, Тимофеев А.А, Калита В.М, Лозенко А.Ф, Троценко П.А, Стогней О.В, Ситников А.В. //Проявление перпендикулярной анизотропии в наногранулярных ферромагнитных плёнках // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, 2011, Т.9, №1, С.93-106.

12. J.P. Liu, E. Fullerton, O.Gutfleisch, D.J. Sellmyer, *Nanoscale Magnetic Materials and Applications* // London: Springer, 2010, 719p.
13. Рыбакова, А.Н. Твердофазные реакции в пленочных двуслойных структурах переходных металлов / А.Н. Рыбакова, В.А. Семячков, В.С. Жигалов, В.Г. Мягков // *Вестник СибГАУ*. – 2012. –В. 41. – С. 251.
14. Iwasaki, S. et al. An Analysis for the Circular Mode of Magnetization in Short Wavelength Recording. *IEEE Trans. Magn.* Vol.11, no.6, 1975, p.1137-1139.
15. Iwasaki, S. et al. Perpendicular Magnetic Recording with Composite Anisotropy Film. *IEEE Trans. Magn.* vol. 15, № 6, 1979, p.1456-1459.
16. Ермаков А.Е., Майков В.В. // *ФММ*. № 5,1990.– 201 с.
17. Власова Н.И., Щеголева Н.Н. // *ФММ*.Т. 90. № 3, 2000. – 50 с.
18. Уманский М.М. , Золина З.К. Сборник задач по рентгеноструктурному анализу./ МГУ, 1975. – 232 с.
19. Гусев С.А., Ноздрин Ю.Н., Розенштейн Д.Б., Целев А.Е. Влияние термического отжига на магнитные свойства тонких пленок сплава Co-Pd // *ЖТФ*.– 1998. – Т. 68, №4. – С. 66 – 70.
20. K. Ouchi, S. Iwasaki // *IEEE Trans. Magn.* MAG- 23. – 1987. – P.180.
21. G.R. Harp, D. Weller. T.A. Rabedeau, R.F.C. Farrow, M.F. Tone // *Phys. Rev. Lett.* 71. – 1993. – P.2493.
22. I.O. Shpetnyi, D.M. Kondrakhova, S.I. Vorobiov, B. Scheibe, V.I. Grebinaha, D.O. Derecha, Yu.I. Gorobets, I.Yu. Protsenko The structural-phase state and magnetoresistive properties of thin film alloys obtained by co-evaporated Cu and Co *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 474 (2019) С. 624-631.
23. Pascal Andreazza, Veronique Pierron-Bohnes, Florent Tournus, Caroline Andreazza-Vignolle, Veronique Dupuis Structure and order in cobalt/platinum-type nanoalloys: from thin films to supported clusters // *Surface Science Reports* 70 (2015) С. 188-258.