

Министерство образования и науки Российской Федерации федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева»

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН), Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН (ИФ СО РАН).

На правах рукописи



Рыбакова Александра Николаевна

**МАГНИТОАНИЗОТРОПНЫЕ СВОЙСТВА
ПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ CoPd, CoCr и CoPt,
ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н. В.С. Жигалов

Красноярск - 2017

Оглавление

Введение	4
ГЛАВА 1. Литературный обзор	11
1.1. Кристаллографические механизмы, принципы измерений и использования магнитной анизотропии	11
1.2. Высокоанизотропные магнитные материалы	12
1.3. Перпендикулярная и вращающаяся магнитная анизотропия	21
1.3.1. Пленки CoCr с ПМА	21
1.3.2. Вращающаяся магнитная анизотропия.	22
1.4. Технологии получения высокоанизотропных материалов	24
1.4.1. Вакуумные методы получения пленок.....	24
1.4.2. Химические методы осаждения и синтеза пленок.....	25
1.5. Особенности протекания химических реакций в твёрдой фазе	26
1.5.1. Важнейшие типы твердофазных реакций	28
1.5.2. Теория твердофазных реакций.....	28
1.5.3. Особенности твердофазных реакций в тонких пленках	29
1.5.4. Правило первой фазы.....	31
ГЛАВА 2. Синтез образцов для исследования и методики эксперимента	34
2.2. Получение двухслойных пленок вакуумным испарением.....	36
2.3. Методики исследований ТФС и свойств продуктов синтеза.....	38
на примере системы Fe-Pd.....	38
2.3.1. Температурная зависимость электросопротивления	38
2.3.2. Рентгеновские методики.....	39
2.3.3. Магнитные и анизотропные свойства.	45
ГЛАВА 3. Фазовые превращения, изменение структурных и магнитных свойств пленок системы CoPd при вакуумном отжиге	52
3.1. Твёрдофазный синтез CoPd сплава в поликристаллических Pd/Co плёнках и эпитаксиальных Pd/ α -Co(110) и Pd/ β -Co(001) плёнках	52
3.2. Эволюция магнитокристаллографической анизотропии в эпитаксиальных Pd/ α -Co(110) и Pd/ β -Co(001) и плёнках	62
3.3. Обсуждение результатов исследования CoPd – пленок	66
ГЛАВА 4. Плёночные структуры CoCr и CoPt с перпендикулярной анизотропией.....	69
4.1. Система CoCr.....	69
4.2. Система CoPt	74

4.3. Обсуждение результатов исследований.....	77
ГЛАВА 5. Вращающаяся и конусообразная кристаллографическая магнитная анизотропии в системе CoPt(111).....	79
5.1. Рентгеноструктурные исследования системы Co/Pt $\approx 1/3$	80
5.2. Магнитные исследования системы Co/Pt $\approx 1/3$	83
5.3. Магнитные и магнитоанизотропные исследования системы Co/Pt $\approx 1/1$	85
5.4. Гибридизированная структура CoPt- L_{10} и CoPt ₃ - L_{12}	86
5.5. «Конусообразный» тип анизотропии	89
5.6. Механизм «конусообразного» типа анизотропии.....	91
5.7. Вращательная анизотропия в структуре: L_{12} (fcc) + L_{10} (fct)	93
5.8. Механизм вращательной анизотропии в системе	97
L_{12} (fcc) + L_{10} (fct)	97
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	99
ЛИТЕРАТУРА	101

Введение

Успехи современной микро- и нанoeлектроники основаны на активном внедрении тонкопленочных элементов (ТПЭ). Эти успехи обусловлены большими достижениями в изучении физики низкоразмерных структур, межслойных химических взаимодействий и фазовых превращений. Эти взаимодействия и превращения наиболее интенсивно проходят именно в системах пониженной размерности в силу развитой удельной поверхности и высокой активности диффузионных процессов, сопровождаются изменением характеристик энергетического спектра электронной системы и появлением новых свойств. Используемые в микро- и нанoeлектронике тонкопленочные слоистые структуры по сути являются двумерными объектами и поэтому на первый план выступает требование постоянства их физико-химических свойств как в процессе создания, так и при эксплуатации. Основным фактором, нарушающим микроструктуру и фазовый состав ТПЭ и тем самым работоспособность устройств микроэлектроники на их основе, являются твердофазные реакции (ТФР) и твердофазные превращения (ТФП). В пленках эти реакции инициируются при сравнительно низких температурах, что значительно усложняет ситуацию. В настоящее время многие крупнейшие производители электронных изделий занимаются исследованиями ТФР в тонкопленочных объектах с целью минимизировать потери от межслойных химических взаимодействий в устройствах микроэлектроники.

С другой стороны, твердофазные реакции в системе реагентов приводят к образованию сплавов и соединений, по своим свойствам отличающихся от свойств исходных элементов. Это обстоятельство все в большей степени используется при разработке новых технологий синтеза материалов. Первые интенсивные исследования твердофазного синтеза (ТФС) были проведены на порошках [1, 2].

Твердофазные реакции в тонкопленочных элементах проходят при достаточно низких температурах, что выгодно выделяет эту технологию по энергозатратам по сравнению с традиционными методами изготовления подобных соединений.

Любая твердотельная реакция совершается в виде последовательности промежуточных фазовых состояний, что позволяет с хорошей точностью прогнозировать физические и магнитные свойства у получаемых образцов [3,4].

Таким образом, технология изготовления нанопленочных композитов с помощью твердофазных реакций позволяет значительно увеличить степень повторяемости получаемых образцов по физическим и химическим параметрам. В современной электронике многослойные тонкопленочные элементы являются основой микро- и нанoeлектроники. Однако механизмы атомного переноса и твердофазных реакций, возникающих на интерфейсе слоев, остаются до сих пор недостаточно изученными, что предполагает проведение дополнительных исследований.

Уникальной особенностью твердофазных реакций в тонких пленках является формирование на интерфейсе реагирующих слоев при некоторой температуре T_0 (температура инициирования) только одной фазы. Эту особенность (правило первой зарождающейся фазы на плоской границе раздела двух сред) впервые предложил в 1982 году Бене Р.В. (Bene R.W.) [5]. Далее с повышением температуры отжига могут возникать и другие фазы с образованием фазовой последовательности.

В ряде работ [6, 7] показано, что образование первой фазы и фазовой последовательности в двухслойных пленках и мультислоях связаны со структурными твердофазными превращениями, проходящими в соответствующей бинарной системе (порядок-беспорядок, металл-диэлектрик).

В последнее время вырос интерес к исследованию высококоэрцитивных материалов, имеющих большую константу магнитокристаллической анизотропии, широко исследуются с потенциальной возможностью их использования для высокоплотной магнитной записи информации, в микро-, наноустройствах с

магнитной связью и для создания специальных магнитных сред. В таких материалах наибольшим интересом пользуются пленочные сплавы на основе Co.

Экспериментальные исследования показывают, что такие пленки обладают необычными структурными и магнитными свойствами. Так сплавы CoPt обладают уникальными свойствами [8], включающими наличие высококоэрцитивных фаз с перпендикулярной анизотропией, высокими значениями намагниченности насыщения и температуры Кюри.

Целью настоящей работы исследование фазового состава и структуры, а также магнитных свойств в продуктах твердофазного синтеза (ТФС) бинарных систем Co/Pd, Co/Cr и Co/Pt.

Основные задачи исследования:

1. Экспериментально исследовать структурные и фазовые превращения, а также изменения магнитных свойств в пленочных системах Co-Pd, Co-Cr и Co-Pt при твердофазных реакциях в результате термической обработки.
2. Рассмотреть возможные механизмы появления магнитной перпендикулярной анизотропии в пленках системы Co-Cr и Co-Pt.
3. Исследовать магнитную вращающуюся и «конусообразную» анизотропии в пленках системы Co-Pt: возможные механизмы.

Научная новизна:

1. Разработаны новые подходы получения тонкопленочных элементов с помощью твердофазных реакций и установлены температуры инициирования фазовых превращений в двухслойных системах Co/Pd, Co/Cr, Co/Pt и последовательности образования фаз в зависимости от температуры и от соотношения толщин реагентов.
2. Установлено, что в двухслойных системах Co/Cr и Co/Pt в определенных условиях формируются структуры, в которых наблюдается появление гигантской магнитной перпендикулярной анизотропии. В синтезированных образцах CoPt(111) получена магнитная анизотропия специфического «конусообразного» типа.

3. Исследованы механизмы формирования магнитной вращательной анизотропии в пленочной системе Co-Pt(111). Предполагается, что таковым механизмом может быть межфазное обменное взаимодействие в случае синтеза гибридизированных двух фаз (CoPt(111) и CoPt₃(111)).

4. Установлено, что данный вид анизотропии может устанавливаться во всех направлениях относительно плоскости подложки.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Формирование неупорядоченного твердого раствора Co(Pd) в температурном диапазоне $T_{an} = 400 - 500$ °С.
2. Механизмы появления перпендикулярной магнитной анизотропии:
 - а. в синтезированных пленках Co(Cr) за счет текстурированного роста,
 - б. в пленках CoPt за счет формирования фазы $L1_0$ CoPt(200) с тетрагональным искажением.
3. Возможные механизмы появления разного типа магнитной анизотропии в пленочной системе Co/Pt при термообработке:
 - а. вращательной анизотропии в плоскости пленки и нормально к ней,
 - б. кристаллографической «конусообразной» анизотропии.

Практическая значимость работы:

Магнито жесткие материалы в пленочном исполнении являются перспективными для электронных приложений в качестве специальных магнитных сред для сверхплотной записи информации, постоянных магнитов в микро- либо нанoeлектромеханических системах с магнитной связью (MEMS, NEMS) и т.д.. Перспективность этих материалов резко возрастает, если в качестве магнетиков использовать магнито жесткие материалы с большой одноосной анизотропией (K_U порядка 10^7 эрг/см³).

Апробация работы. Основные результаты исследований по теме диссертации были представлены и обсуждались на следующих симпозиумах, конференциях и совещаниях: Международная научная конференция «Решетневские чтения». – Красноярск, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015; Всероссийская научно-практическая конференция творческой молодежи «Актуальные проблемы авиации и

космонавтики». – Красноярск, 2012, 2013, 2014; Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых –Ижевск, 2014; VI Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism». – Красноярск, 2016 (3 доклада); Материалы XIX Международного, Междисциплинарного Симпозиума «Порядок, Беспорядок и Свойства Оксидов» (ODPO-19). -г. Ростов-на-Дону – п. Южный, 2016 (2 доклада).

Работа поддержана грантами: 1 - Грант РФФИ № 16-03-00069: «Твердофазный синтез и исследование физико-химических свойств ферромагнитных нанокompозитов», 2 – Грант РФФИ № 15-02-00948: «Большая вращающаяся анизотропия в $L1_0$ -FePt и $L1_0$ -CoPt тонких пленках» (2015-2017 годы), 3 - АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы) № 2.1.1/4399.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 работы в российских журналах по списку ВАК и в материалах 10 конференций. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав основного текста, основных выводов. Объем диссертации составляет 110 страниц, включает: 41 рисунка, 3 таблицы и библиографический список из 93 наименований.

Краткое содержание диссертации:

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели исследования, показана научная новизна и практическая значимость результатов работы, представлена степень апробации, количество публикаций и структура диссертации.

Первая глава является обзорной, в которой рассмотрены механизмы, ответственные за появление материалов с высокими значениями магнитной анизотропии, характеристики высокоанизотропных материалов Nd-Fe-B, CoSm, CoCr, FePt, FePd и CoPt. Приведены работы с исследованиями возможных механизмов появления гигантской магнитной перпендикулярной и вращательной анизотропии в двухслойных системах при термических обработках.

Сделан краткий обзор литературных источников, посвященный возможным механизмам твердофазных реакций в слоистых структурах и использованию этих реакций для синтеза пленочных материалов с необходимыми свойствами. На примере пленочной системы FePd рассмотрены особенности протекания твердофазных реакций, установлена последовательность формирования фаз. Также рассмотрены другие методы получения тонкопленочных образцов [9-15].

Во второй главе описана технология получения двухслойных тонкопленочных образцов методом термического вакуумного испарения. Глава содержит также описание методов исследования процессов твердофазного синтеза, определения магнитных и структурных изменений в пленочных системах в процессах термообработки. Приведены описания используемых аналитических методик и оборудования для исследования образцов: рентгеновская дифракция, метод подготовки cross-section образцов с помощью установки фокусируемого ионного пучка (ФИП), рентгеновский флуоресцентный анализ, ϕ -сканирование образцов, квазистатическое перемагничивание в тонких магнитных пленках, а также рассмотрен метод крутящих моментов для определения анизотропных свойств, констант магнитной анизотропии. методы определения намагниченности насыщения.

В третьей главе изложены результаты исследования процессов твердофазного синтеза в Co/Pd двухслойных пленках вблизи эквиатомного состава и измерения структурных и магнитных анизотропных свойств в полученных образцах после отжига. Подробные исследования этой системы потребовались с целью изучения возможности формирования высокоанизотропной фазы типа – $L1_0$. Слои кобальта в двухслойной структуре изготавливались двух модификаций (α - и β -Co).

В четвертой главе представлены исследования возможные механизмы возникновения перпендикулярной анизотропии в пленочных образцах Co/Cr и Co/Pt, полученных с помощью твердофазного синтеза.

В системе поликристаллических Co(Cr) плёнок изучены механизмы появления перпендикулярной магнитной анизотропии, для чего рассмотрены процессы

образования твердых растворов Co(Cr). Для этого были получены зависимости намагниченности насыщения от величины температуры и от концентрации Cr.

В пятой главе приведены исследования магнитных свойств и возможных механизмов вращательной магнитной анизотропии на примере пленочной гибризированной структуре, состоящей из двух фаз $L1_2CoPt_3(111)$ + $L1_0CoPt(111)$. Вращающаяся магнитная анизотропия изучалась различными исследователями. Магнитная вращающаяся анизотропия (МВА) была открыта во многих работах, изучавших магнетизм в тонких плёнках, и состоит в том, что легкая ось следует за направлением магнитного поля.

В отличие от других видов анизотропий, МВА не описывается синусоидальным законом, и поэтому нет однозначной характеристики её величины. Часто для характеристики МВА используется поле H^{rot} , которое находится как разница $H^{rot} = H_k^{dyn} - H_k^{stat}$ между динамическим полем магнитной анизотропии H_k^{dyn} , измеренной ферромагнитным резонансом и статическим полем магнитной анизотропии H_k^{stat} [16-18].

Заканчивается диссертация изложением основных выводов и списком цитируемой литературы.

ГЛАВА 1. Литературный обзор

1.1. Кристаллографические механизмы, принципы измерений и использования магнитной анизотропии

Анизотропия является характерным свойством кристаллических тел (точнее, лишь тех, кристаллическая решетка которых не обладает высшей — кубической — симметрией). При этом свойство анизотропии в простейшем виде проявляется только у монокристаллов. У поликристаллов анизотропия тела в целом (макроскопически) может не проявляться вследствие беспорядочной ориентировки микрокристаллов, или даже совсем не проявляется, за исключением случаев специальных условий кристаллизации, специальной обработки и т.п.

Причиной анизотропии кристаллов является то, что при упорядоченном расположении атомов, молекул или ионов силы взаимодействия между ними и межатомные расстояния (а также некоторые не связанные с ними прямо величины, например, поляризуемость или электропроводность) оказываются неодинаковыми по различным направлениям. Причиной анизотропии молекулярного кристалла может быть также асимметрия его молекул. Макроскопически эта неодинаковость проявляется, как правило, лишь, если кристаллическая структура не слишком симметрична [19, 20].

Как и для нормальных пленок, коэрцитивную силу и анизотропию аномальных пленок можно измерить с помощью гистерезисного петлескопа. Однако в отличие от случая нормальных пленок значение H_k , полученное с помощью гистерезисного петлескопа для пленок с высокой коэрцитивностью и высокой анизотропией (т.е. с H_c и H_k , во много раз большими, чем у нормальных пленок), может сильно отличаться от величины $2K_1/M$, измеренной торсионным магнитометром. У этих пленок величина $2K_1/M$, полученная с помощью торсионного магнитометра, оказывается во много раз меньше величины H_k , измеренной на гистерезисном петлескопе, и близка к значениям H_k для нормальных пленок. Кривые вращательных моментов этих пленок часто указывают на наличие значительного вращательного гистерезиса в полях, много

больших H_k . Однако этот эффект выражен значительно слабее, чем в пленках с вращающейся начальной восприимчивостью и в пленках с пятнистой структурой.

Кроме того, на порошковых фигурах высококоэрцитивных и высокоанизотропных пленок часто наблюдается запираение. Этот эффект состоит в том, что при наложении перемещающего поля намагниченность не переворачивается, а вместо этого образуется необычная конфигурация доменных стенок. Однако эффект запираения гораздо более резко выражен в пленках с вращающейся начальной восприимчивостью. Среди этих пленок часто встречаются инверсные ($H_c > H_k$). Но их появление невозможно предугадать заранее [17, 21].

Важным в понимании формирования пленок с высокими значениями магнитной анизотропии является исследование условий возникновения кристаллической текстуры пленок и ее однородности, так как именно однородность текстуры обеспечивает ее высокие значения. Кроме этого следует учитывать, что пленочные постоянные магниты на базе высокоанизотропных материалов являются особым объектом с максимальным влиянием размагничивающего фактора формы, который препятствует возникновению значительных магнитных потоков в направлении, перпендикулярном плоскости пленки [22], а в силу малых геометрических параметров обладают низкими значениями магнитной проводимости.

1.2. Высокоанизотропные магнитные материалы

Необходимость проведения исследований таких магнетиков заключается в том, что магнитоупругие материалы являются перспективными для электронных приложений в качестве пленочных постоянных магнитов в механомагнитных микроустройствах, специальных магнитных сред и как среды для сверхплотной записи информации, MEMS, NEMS. Перспективность этих материалов резко возрастает, если в качестве магнетиков использовать магнитоупругие материалы с большой одноосной анизотропией (K_U порядка 10^7 эрг/см³).

Среди существующих высокоанизотропных материалов можно рассмотреть такие как: Nd-Fe-B, CoSm, FePt, FePd и CoPt.

Пленочные постоянные магниты на основе Nd-Fe-B

При изготовлении этих устройств в пленочном исполнении следует учитывать определяющую роль используемых новейших технологий. При получении пленочных постоянных магнитов на основе сплава Nd-Fe-B, наиболее перспективной является ионно-плазменное напыление с относительно большими скоростями 10-30 мкм/ч путем распыления мишени из данного сплава ионами аргона. Наиболее эффективное использование дорогостоящих РЗМ-материалов лучше всего реализуется на практике при их распылении. Отличительная черта магнитных пленок сплава Nd-Fe-B — наличие кристаллической текстуры, перпендикулярной плоскости пленок. Более высокое значение коэрцитивной силы пленочных магнитов по сравнению с плотностью разрядного тока, заявленным в патенте от 2000 года [23] и равного 880 кА/м (11 кЭ), можно получить методом ионно-плазменного напыления.

В ряде работ [24, 25] показано, что определяющим фактором в образовании кристаллической текстуры с осью (100), перпендикулярной плоскости пленки, является температура подложки при напылении. Однако открытыми остаются вопросы о механизмах формирования кристаллической структуры из аморфного состояния после процесса напыления и о природе влияния последующей температурной обработки.

Магнито жесткие CoSm материалы

Материалы Co-Sm, благодаря большим значениям поля анизотропии, намагниченности насыщения и температуры Кюри обладают огромным потенциалом для изготовления постоянных массивных и пленочных магнитов. Высокая температура Кюри делает систему Co-Sm также уникальной в высокотемпературных приложениях. Большая одноосная магнитокристаллическая анизотропия, которая определяет направление легкой оси намагничивания и предопределяет высокую коэрцитивность, позволяет использовать Co-Sm пленки в разнообразных микро-электромеханических системах и в качестве сред записи и

хранения с большой плотностью информации [26-29]. В настоящее время эпитаксиальные Co-Sm пленки осажденные с использованием различных технологических методик (ионно-лучевое, магнетронное распыление и др.) на ориентированные слои интенсивно исследуются [30-32]. Значительные усилия здесь направлены на изучение обменно-упругих магнетиков (exchange-spring magnets), состоящих из мультислоев, в которых магнитотвёрдые Co-Sm и магнитомягкие (Co, Co-Nd) фазы обменно-связаны между собой [30, 31]. Осаждение на монокристаллические подложки приводит к различным ориентационным соотношениям, что дает возможность управлять магнитными свойствами этих образцов. Хотя качественные эпитаксиальные магнитотвёрдые Co_5Sm , $\text{Co}_{17}\text{Sm}_2$, Co_7Sm_2 пленки получают различными способами [30-32], условия формирования этих фаз остаются плохо изученными, и совсем не исследован их твердофазный синтез.

Начиная с 60-х годов прошлого столетия значительные достижения в создании постоянных магнитов, связаны с использованием сплавов РЗМ-ПМ. В этих сплавах переходной металл ответственен за большую намагниченность (M_s) и высокую температуру Кюри. С другой стороны, редкоземельный материал создаёт большую коэрцитивность (H_c). Рассмотрим в качестве примера сплавы на основе Sm и Co, в которых в основном используются фазы SmCo_5 и SmCo_{17} . Сплавы SmCo концентрацией Sm > ат.20% не представляют большого интереса для создания постоянных магнитов из-за меньшей величины намагниченности насыщения. На рисунке 1 показаны кривые намагничивания вдоль лёгкой и трудной осей для различных соединений РЗМ-ПМ.

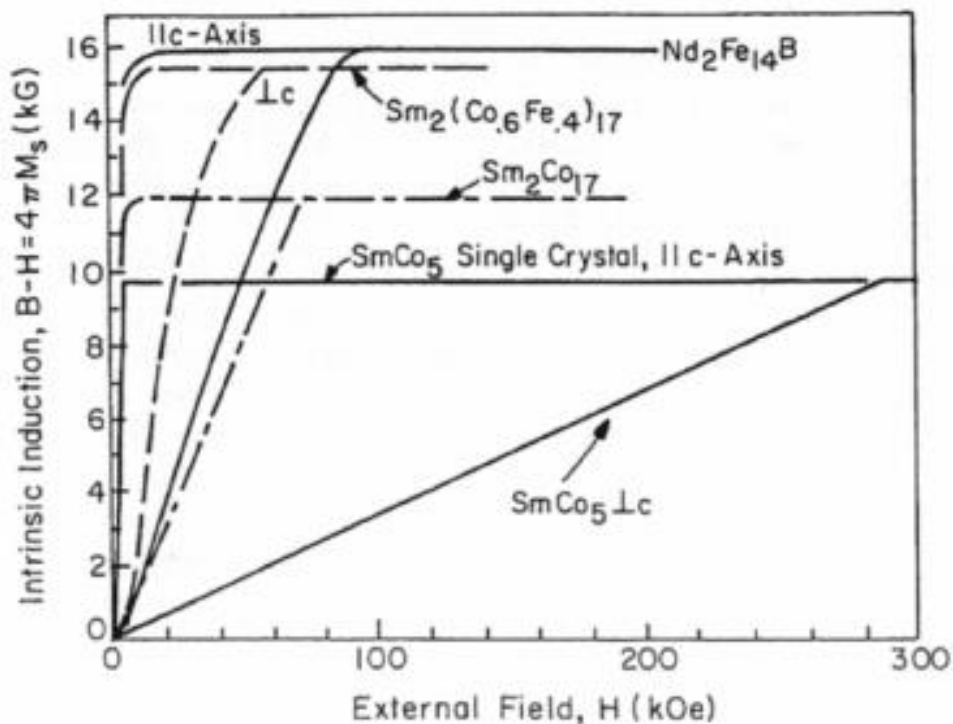


Рисунок 1. Кривые намагничивания вдоль лёгкой и трудной осей для различных соединений РЗМ-ПМ.

Как видно из рисунка 1, фаза Sm-Co_5 имеет M_s меньше, чем у $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, зато её константа магнитной анизотропии в 3÷4 раза больше. В таблице 1 представлены магнитные свойства для SmCo_5 и $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ постоянных магнитов при $T=25^\circ\text{C}$ [33].

Таблица 1 . Магнитные свойства для SmCo_5 и $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ при $T=25^\circ\text{C}$

	$B, \text{э}$	$T_c (^\circ\text{C})$	$K_A,$ эрг/см ³	$H_c, \text{э}$ изотропный	$(B \cdot H)_{\text{ма}}$ x
SmCo_5	10^4	~700	10^7	~ 10^4	$2 \cdot 10^7$
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	$1.2 \cdot 10^4$	~800	$3 \cdot 10^6$	~ 10^4	$3 \cdot 10^7$

Как видно из таблицы 1 коэрцитивность в поликристаллических сплавах SmCo порядка 10^4 э. Чем определяется такая большая H_c ? Из-за большой магнитной анизотропии в сплавах SmCo блоховские 180° – стенки имеют ширину $\sim 30\text{Å}$.

Энергия стенок ~ 40 эрг/см², что на два порядка больше, чем в магнитомягких материалах. Поэтому высокая коэрцитивность сплавов SmCo определяется, с одной стороны, большей энергией доменной стенки, а с другой стороны, её малыми размерами, т.к. в этом случае структурные неоднородности образцов уже на нанометровом уровне тормозят движение стенки.

Основным параметром постоянных магнитов является произведение индукции на коэрцитивность $(B \cdot H)_{\max}$. Величиной этого параметра в широких пределах можно управлять, изменяя M_s и H_c . Увеличения M_s в сплавах SmCo добиваются, замещая Co атомами Fe: например, сплав $Sm_2 (Co_{0,6} Fe_{0,4})_{17}$ имеет $B_s = 15 \cdot 10^3$ Гс. Для увеличения коэрцитивности в сплавах SmCo вводят различные немагнитные примеси (Al, Cu). Поэтому магнитоплёночные технологии открывают возможности для управления свойствами сплавов РЗМ-ПМ, однако высокоанизотропные магнитные материалы на основе РЗМ-ПМ имеют низкую степень использования в виду высокой стоимости редкоземельных материалов [34].

Высокоанизотропные материалы FePd

Структурные и магнитные свойства упорядоченных по типу $L1_0$ тонких плёнок и наночастиц FePd, FePt и CoPt широко исследуются в связи с потенциальным использованием их для высокоплотной магнитной записи информации, специальных магнитных сред [35, 36], а также в биологических и медицинских целях [37]. Исходные FePd плёночные образцы и наночастицы, приготовленные различными способами, как правило, имеют разупорядоченную решётку и необходимы продолжительные высокотемпературные отжиги для получения $L1_0$ -FePd упорядоченной структуры [36]. Значительные усилия здесь направлены на изучение корреляции между значениями перпендикулярной анизотропии K_U и намагниченности M_s со структурными свойствами $L1_0$ -FePd тонких плёнок и наночастиц [38-40]. Однако мало публикаций, связанных с изучением твёрдофазных реакций между элементными Fe и Pd реагентами. В частности, фаза $L1_0$ -FePd была обнаружена при отжиге в двухслойных Fe/Pd плёнках [38], мультислоях [39], после облучения ионами гелия [40] и в наночастицах,

приготовленных механосплавлением Fe и Pd порошков [41]. В результате тетрагонального искажения $L1_0$ -фазы обладают большой константой одноосной магнитокристаллографической анизотропии K_1 с легким направлением намагничивания, совпадающим с осью c . Энергия магнитокристаллографической анизотропии E_K для тетрагонального кристалла на единицу объема образца имеет вид [1]:

$$E_K = E_0 + K_1 \cdot \sin^2 \varphi + K_2 \cdot \sin^4 \varphi + K_3 \cdot \cos^2 \alpha \cos^2 \beta, \quad (1)$$

где φ - угол между намагниченностью M_S и осью c [001], α и β углы между намагниченностью M_S с осями [100] и [010] соответственно. Наибольшее значение K_1 имеет для $L1_0$ -фаз сплавов FePt (6.6×10^7 эрг/см³), CoPt (4.9×10^7 эрг/см³) и несколько меньшее значение для FePd (1.8×10^7 эрг/см³). При экспериментальных измерениях величины K_1 различными способами в образцах $L1_0$ -FePd, FePt и CoPt значением K_2 или пренебрегают, или определяют сумму ($K_1 + K_2$) этих величин. Константы анизотропии являются фундаментальными характеристиками магнитных материалов и их знание крайне важно как для научных, так и технических приложений [40].

Материалы на основе FePt

Сплавы Fe-Pt также как и Fe-Pd в районе экваторного состава имеют упорядоченную $L1_0$ фазу с отношением $c/a < 1$. В результате тетрагональной симметрии эта фаза обладает большой константой K_u одноосной магнитокристаллографической анизотропии с легким направлением намагничивания, совпадающим с осью c . Наибольшее значение K_1 имеет для $L1_0$ -фаз сплавов FePt ($6.6 \cdot 10^7$ эрг/см³), CoPt ($4.9 \cdot 10^7$ эрг/см³) и несколько меньшее значение для FePd ($1.8 \cdot 10^7$ эрг/см³). В зависимости от условий приготовления и термообработки тонкие пленки этих сплавов могут обладать перпендикулярной анизотропией и поэтому интенсивно исследуются как перспективные материалы в качестве сред записи и хранения с большой плотностью информации. Для формирования сред с перпендикулярной анизотропией необходим ориентированный рост $L1_0$ фазы. Это достигается либо выбором эпитаксиальных

подложек (MgO(001), Si(001)) или осаждением промежуточных слоев на поликристаллические подложки.

Исходные пленочные образцы, приготовленные различными способами, как правило, имеют разупорядоченную решетку и необходимы продолжительные высокотемпературные отжиги для получения $L1_0$ упорядоченной структуры. В Институте физики СО РАН развивается новый подход для синтеза $L1_0$ фаз, который состоит в протекании твердофазных реакции в Pd/Fe, Fe/Pt пленочных системах. Зависимости от подложки можно получать как поликристаллические так эпитаксиальные $L1_0$ -FePd образцы. Эпитаксиальные образцы $L1_0$ -FePd(001), полученные твердофазным синтезом, имели степень дальнего порядка $n = 0.8 \pm 0.1$ и обладали большой перпендикулярной анизотропией, из которой было определено значение первой константы магнитокристаллической анизотропии $K_1 = (1.7 \pm 0.3)10^7$ эрг/см³, имели коэрцитивную силу $H_c \sim (6-10)$ кЭ (как поликристаллические так и упорядоченные).

Твердофазная методика формирования $L1_0$ -FePt сред, на наш взгляд, имеет преимущество перед другими методами, так как пленки с большой вращательной анизотропией могут быть использованы для получения перпендикулярных сред, не требуя эпитаксиальных подложек и осаждения промежуточных слоев [42].

Материалы на основе CoPt

Структурные и магнитные свойства тонких плёнок упорядоченных по типу $L1_0$ FePd, FePt, CoPt, имеющих большую константу магнитокристаллической анизотропии ($K_1 > 10^7$ эрг/см³) с осью лёгкого намагничивания, совпадающей с осью c (ось [001]), широко исследуются в связи с потенциальной возможностью их использования для высокоплотной магнитной записи информации и создания специальных магнитных сред [43, 44]. Необходимым условием формирования тонкоплёночных сред с перпендикулярной магнитной анизотропии (ПМА) является ориентированный рост $L1_0(001)$ кристаллитов с осью c , совпадающей с нормалью подложки и константой $K_U = K_1 - 2\pi M_S^2 > 0$ ($2\pi M_S^2$ - анизотропия плоской формы образца). По этой причине многие исследования направлены на получение $L1_0(001)$ тонких плёнок вблизи экваторного состава эпитаксиальным

ростом на MgO(001) подложках. Эпитаксиальные $L1_0\text{CoPt}(001)$ образцы показывают достаточно высокую константу ПМА $K_U \sim (1-4) \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^3$ [45].

В рамках бинарных сплавов $\text{Co}_x\text{-Pt}_{1-x}$ хорошо изучены 6 кристаллических структур: так в области $x \sim 0,25$ имеют место :

- неупорядоченная структура $A1$ – fcc (гранецентрированная),
- упорядоченная фаза $D0_{19}$ ($m\text{-}D0_{19}$) – hcp (гексаг.пл.уп.);
- упорядоченная фаза $L1_2$ – fcc (гранецентрированная).

В области $x \sim 0,5$:

- Упорядоченная фаза $L1_0$ – fct (гранецентр. с тетрагон. искаж.),
- Упорядоченная фаза $L1_1$ - rhd (ромбоэдрическая).

В области $x \sim 0,75$:

- Упорядоченная фаза $L1_2$ – fcc (гранецентрированная).

Из этих фаз наивысшие значения анизотропии $K_U > 10^7 \text{ эрг/см}^3$ имеют гранецентрированные с тетрагональным искажением имеют $L1_0$ упорядоченная фаза и фазы $D0_{19}$ и $L1_1$, близкие по значениям K_U к структуре $L1_0$. Кристаллические структуры этих фаз представлены на рисунке 2. Величина и направление анизотропии $L1_0$ фазы определяется искажением по оси c ($c < a = b$).

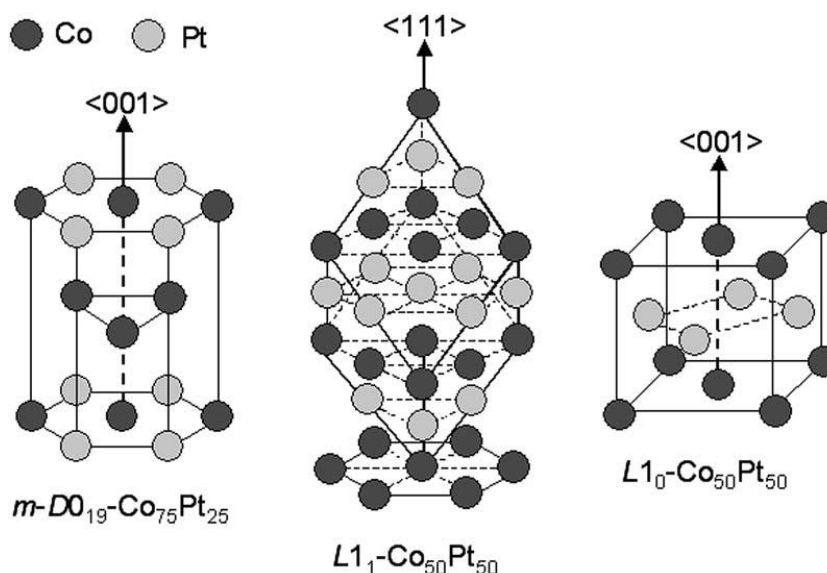


Рисунок 2. Кристаллические структуры в системе Co-Pt с максимальными значениями - K_U .

Близкие значения константы ПМА имеют эпитаксиальные ГПУ- $\text{Co}_3\text{Pt}(002)$ [46] и $L1_1\text{-CoPt}(111)$ плёнки, осаждённые на (111) поверхности Pt [47]. Кроме эквиатомного состава ПМА наблюдается в $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ в широком концентрационном диапазоне, в котором формируются неупорядоченные ГЦК, и упорядоченные $L1_2\text{-Co}_3\text{Pt}$ и $L1_2\text{-CoPt}_3$ фазы [48-50]. Однако в силу кубической симметрии фаз существование перпендикулярной анизотропии в этих пленках не предполагается. Также не понятны механизмы появления ПМА в $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ плёнках, осаждённых на аморфные подложки [49]. Кроме магнитокристаллической природы различные модели, объясняющие происхождение гигантской ПМА предлагаются, например: образование колонной структуры, преимущественное расположение Co-Pt связей перпендикулярно подложке, существование плоскостных напряжений и другие. Однако реальная природа ПМА, наблюдаемая в $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ плёнках, остаётся неопределённой [51].

Из представленной информации видно что CoPt-пленки – наиболее перспективный материал для прикладных исследований и практического использования и что этот материал требует дополнительных исследований.

Сплав CoPd – проблемный материал

Мультислои с перпендикулярной магнитной анизотропией (ПМА) продолжают привлекать внимание и интенсивно исследоваться для практических приложений как среды для перпендикулярной записи информации [52, 53], оперативных запоминающих устройств [54]. Мультислойные Co/Pd образцы имеют ПМА $\sim 8 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ [55], которая несколько меньше чем, в материалах с большой одноосной магнитокристаллической анизотропией. Экспериментальные наблюдения показывают, что нагрев до $\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ не изменяет магнитные свойства Co/Pd мультислоёв. Однако отжиги при температурах выше $400 \text{ }^\circ\text{C}$ приводят к деградации ПМА и направление лёгкого намагничивания укладывается в плоскость образца. Это интерпретируется в предположении, что нагрев является причиной перемешивания и сплавления на первоначально остром Pd/Co интерфейсе [56]. Химическое перемешивание на Co/Pd интерфейсе наблюдается под действием ионной имплантации [57] и интенсивного лазерного облучения,

которое уменьшает ПМА [58, 59]. Это согласуется с вычислениями электронной структуры, предсказывающими уменьшение ПМА при возникновении дефектов и сплавления на Co/Pd интерфейсе [60]. Согласно диаграмме фазового равновесия в Co-Pd системе существует только разупорядоченный твёрдый раствор $\text{Co}_x\text{Pd}_{1-x}$ с постоянной решётки, изменяющейся в зависимости от состава от $a = 0.3826$ нм для Pd до $a = 0.3544$ нм для β -Co. Однако метастабильные упорядоченные $L1_0$ -CoPd, $L1_2$ -CoPd₃ фазы с температурами перехода порядок-беспорядок $\sim 830^\circ\text{C}$ были обнаружены в тонких пленках $\text{Co}_x\text{Pd}_{1-x}$ сплавов, полученных вакуумным осаждением [61].

Мало публикаций об условиях формирования неупорядоченных твёрдых растворов $\text{Co}_x\text{Pd}_{1-x}$ и недостаточно данных об их магнитных свойствах, как для массивных образцов, так и для тонких плёнок. В литературе имеет место противоречивая информация об условиях формирования и упорядочения CoPd фаз в процессе отжига. В этом плане изучение твёрдофазных реакций между тонкопленочными реагентами Co и Pd, на наш взгляд, может дать дополнительную информацию о возможности синтеза упорядоченной фазы $L1_0$.

Хорошо известно, что твёрдофазные реакции в тонких плёнках стартуют при некоторой температуре (температуре инициирования T_{in}) с формированием только одной фазы, которая называется первой фазой [59-61]. Дальнейшее увеличение температуры ведёт к образованию других фаз, которые образуют фазовую последовательность. К настоящему времени нет однозначного объяснения образования среди множества фаз бинарной системы Co-Pd первой фазы, фазовой последовательности и определения их температур инициирования, хотя и предложены некоторые модели [62-64].

1.3. Перпендикулярная и вращающаяся магнитная анизотропия

1.3.1. Пленки CoCr с ПМА

Система Co/Cr представляет собой перспективный материал для сред записи информации. Перспективность данного материала заключается в возможности

формирования перпендикулярной магнитной анизотропии (ПМА). Технология синтеза данной системы ещё не до конца изучена и совсем не изучены методы получения с использованием ТФР. Нет полной ясности в том, какие механизмы способствуют возникновению перпендикулярной анизотропии в плоскости плёнки.

В литературе широко описаны многие процессы твердофазных реакций в массивных материалах. В последнее время значительную роль занимают исследования твердофазных химических взаимодействий в пленочных структурах, в частности, фазоформирования на интерфейсе слоев. Однако механизмы твердофазных взаимодействий между слоями Co/Cr при термическом отжиге во многом остаются не понятными, во многом не понятны процессы формирования фаз, особенности магнитных свойств и возможности получения ПМА [65].

1.3.2. Вращающаяся магнитная анизотропия

Вращающаяся магнитная анизотропия изучалась различными исследователями [9, 64]. Магнитная вращающаяся анизотропия (МВА) была открыта в первых работах, изучавших магнетизм в тонких плёнках, и состоит в том, что легкая ось следует за направлением магнитного поля [9]. Причин появления МВА много. Литературный обзор показывает, что источник МВА может быть связан с существованием страйповой доменной структурой, обменного взаимодействия между антиферромагнитными и ферромагнитными зёрнами, переориентации направления магнитострикции, замораживанием корреляций между спинами. Однако в настоящее время нет общепринятой интерпретации механизмов МВА. Вращающаяся анизотропия в тонких пленках отличается от обычной анизотропии тем, что в последнем случае легкую ось можно повернуть только путем отжига и охлаждения в магнитном поле.

Наиболее широко процессы формирования МВА и исследование материалов с этой физической особенностью представлены в работах [9]. Так подобным эффектом обладают ферромагнитные плёночные материалы на основе Mn, при

этом данные материалы показывают уникальные структурные и магнитные свойства, зависящие от условий приготовления, состава, плоскостных напряжений, концентрации носителей и температуры. Исследования соединений, содержащих Mn и Ga, тонких пленок (Ga, Mn)As, Ni-Mn-Ga ферромагнетиков с эффектом магнитной памяти формы, сплавов с ферромагнитным порядком за счет допирования GaAs ионами Mn^{2+} (концентрация до 10%) показывают более широкие потенциальные возможности для использования их в устройствах спинтроники из-за присутствия в них эффекта МВА [66]. Эпитаксиальные Mn_xGa_{1-x} плёночные образцы различного состава, осаждённые на подложки (001)GaAs и (001)MgO, имеют гигантскую перпендикулярную магнитную анизотропию (ПМА) $\sim 1.2 \cdot 10^7$ эрг/см³, превосходящую анизотропию формы. Однако поликристаллические образцы, полученные при тех же условиях, показывают намагниченность лежащую в плоскости плёнки. Присутствие большой ПМА и больших значений МВА (при соответствующих условиях приготовления) в эпитаксиальных плёнках указывает на высокие значения первой константы магнитной кристаллографической анизотропии Mn_xGa_{1-x} сплавов. Высокая спиновая поляризация, гигантская ПМА, низкая намагниченность насыщения, высокая температура Кюри, высокая коэрцитивная сила и хорошие гистерезисные свойства также предполагают использование Mn_xGa_{1-x} пленочных образцов для практических приложений [66].

В отличие от других видов анизотропий МВА не описывается синусоидальным законом, и поэтому нет однозначной характеристики её величины. В работах В.Г.Мягкова с сотрудниками [17] для характеристики МВА используется поле H^{rot} , которое находится как разность $H^{rot} = H_k^{dyn} - H_k^{stat}$ между динамическим полем магнитной анизотропии H_k^{dyn} , измеренной ферромагнитным резонансом и статическим полем магнитной анизотропии H_k^{stat} . При измерении методом крутящих моментов характеристикой МВА может служить величина L^{rot} , которая определяется как средняя величина крутящего момента при больших углах вращения магнитного поля.

1.4. Технологии получения высокоанизотропных материалов

1.4.1. Вакуумные методы получения пленок

Методы термического вакуумного испарения [67].

Термическое испарение в вакууме - наиболее распространённый метод получения ТП. Суть метода состоит в том, что металл, из которого синтезируют пленку, должен быть предварительно расплавлен и переведен в парофазное состояние в вакууме; на пути образующегося пучка молекул пара помещают подложку, на которой и образуется плёнка. Перевод вещества из твердой фазы в пар за счет испарения может быть осуществлен резистивным способом нагрева, лазерным излучением, с помощью электроннолучевой пушки, либо методом электронной бомбардировки металлического тигля с кольцевым катодом. По наименованию способа перевода материала в парообразное состояние термические методы вакуумного испарения можно разделить на:

Метод электронной бомбардировки с кольцевым катодом. Принцип метода электронной бомбардировки заключается в разогреве металлического тигля бомбардировкой электронами. Через катод в виде кольца вокруг тигля пропускается ток накала, вызывая его нагрев и тем самым эмиссию электронов. Электроны эмиссии под действием ускоряющего постоянного напряжения, приложенного между этим катодом и тиглем, бомбардирует тигель, изготовленный из тугоплавкого металла (Mo, либо W) и помещённого внутрь тигля из окиси алюминия (Al_2O_3 , либо BN), разогревая его и навеску испаряемого материала до температуры испарения последней.

Магнетронное распыление. Отличительной особенностью метода магнетронного распыления от других методов ионного распыления является использование магнитного поля для увеличения плотности ионного тока на поверхности мишени. Присутствие магнитного поля позволяет локализовать плазму аномального тлеющего разряда вблизи распыляемой мишени, увеличить эффективность ионизации рабочего газа и значительно уменьшить его давление.

За счет этих процессов удается повысить чистоту технологии и качество пленочных образцов.

1.4.2. Химические методы осаждения и синтеза пленок

В изготовлении тонкопленочных образцов широко используются методы химического осаждения (за счет выпадения в осадок материала из растворов, за счет разложения сложных соединений и т.д.), в том числе с использованием электрических полей (*электролитическое осаждение*). Одним из современных методов синтеза пленок является метод химических реакций в твердотельном состоянии. При этом возможны два варианта прохождения реакций. Первый – это самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который осуществляется без подвода энергии извне (самоподдерживающийся процесс), а для его запуска необходима только некая начальная температура. Второй – это твердотельная химическая реакция, процесс в которой поддерживается в присутствии постоянной тепловой энергии.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Движущей силой твердофазных реакций является потенциальная энергия химических связей, заложенная в реагентах и определяемая их химпотенциалом. Возможность реакции определяется знаком энергии Гиббса синтезированного продукта. Тип самого химического процесса отличается разнообразием и рассматривается многими авторами. Так теория твердофазных реакций в основном касалась диффузионных механизмов, при этом утверждалось, что массоперенос осуществляется через диффузию по вакансиям, либо по дефектам решетки, а скорость реакции в большей степени лимитируется диффузией ионов реагентов через слой продукта. В другом подходе [1] основными физико-химическими процессами ТФР являются «горение» и «взрыв», которые сопровождаются выделением энергии, носят высокоэкзотермический характер, побуждающей массоперенос с теплообменом с окружающей средой. Эти процессы имеют общие черты независимо от среды, однако, в твердой фазе они

отличаются по механизмам самораспространения и по масштабу характеристических времен.

Экзотермические твердофазные реакции, которые имеют отношение к проблеме создания материалов с заданными свойствами (синтеза), рассмотрены во многих обзорах [1-3]. Синтез новых материалов с использованием таких реакций проходит путем горения в режиме самораспространения после локального инициирования реакции, и получил название «самораспространяющегося высокотемпературного синтеза» (СВС).

Явление СВС впервые было обнаружено в 1967 г. А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро при изучении горения спрессованных цилиндрических образцов, состоящих из смеси порошков титана и бора и далее рассмотрен в многочисленных публикациях А.Г. Мержанова с сотрудниками. Реакция между указанными компонентами проходит с выделением тепла и распространяется по образцу в виде волны горения [68].

Твердотельные реакции (ТТР). Существует концепция развития исследований в области СВС наноматериалов, в которой образование наноструктур привязано к процессам горения. Один из процессов – твердопламенное горение в системах твердое тело + твердое тело и как одна из разновидностей – горение с промежуточным расплавленным слоем (твердотельные реакции).

В ТТР реакция горения протекает в режиме диффузии. При этом скорость процесса будет определяться диффузией одного реагента в другой, чаще всего, через промежуточный вновь образованный слой. Для осуществления подобного синтеза необходим постоянный подвод энергии. Надежный синтез наноразмерных образцов в процессах твердоплазменного горения, в том числе и в виде пленок, возможен в случае использования наноразмерных реагентов [68].

1.5. Особенности протекания химических реакций в твёрдой фазе

В отличие от жидкостей и газов коэффициент диффузии в веществах в твердом состоянии крайне мал. Еще 80 лет назад действовал принцип «*non agunt nisi fluida*

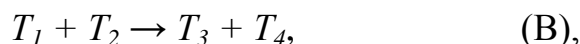
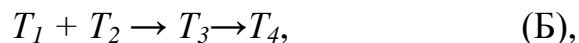
- лат» («тела не вступают в реакцию, если они не жидкие»). Однако сейчас никто не сомневается, что реакции могут проходить в веществах в твердом состоянии и даже при низких температурах. Реакциям с участием твердых реагентов, уделяется сравнительно мало внимания в литературе, в том числе и химического направления, хотя именно эти реакции заложены в основу процессов получения большинства современных материалов, будь то жаропрочные покрытия гигантских космических кораблей или миниатюрные элементы памяти быстродействующих вычислительных машин [2].

Третьяков Ю.Д. в своих обзорах [2, 10] показывает, что между жидко- и газофазными реакциями с одной стороны и твердофазными - с другой, существуют фундаментальные различия. Первые, как правило, проходят в гомофазных системах и сводятся к химическим превращениям лишь индивидуальных частиц (молекул, ионов или радикалов). Вторые всегда совершаются в гетерофазных системах, так как реагенты и продукты реакций образуют самостоятельные фазы, состоящие из очень большого числа структурно упорядоченных частиц. Для газо- и жидкофазных реакций характерно образование небольшого набора промежуточных продуктов, в то же время твердофазная реакция совершается в виде большого набора промежуточных состояний, энергетически мало отличающихся друг от друга.

Другим отличием твердофазных реакций является их топохимический характер, то есть локализация реакционной зоны на поверхности раздела твердых фаз реагентов и продуктов реакций. В отличие от этого в газо- и жидкофазных системах при их интенсивном перемешивании химические взаимодействия между частицами реагентов происходят в любой точке пространства, ограниченной объемом системы, и практически одновременно. Данные особенности следует учитывать при использовании твердофазных реакций при синтезе пленочных объектов [67].

1.5.1. Важнейшие типы твердофазных реакций

Важнейшие типы твердофазных реакций можно выразить уравнениями:



где T_i - твердофазный реагент или продукт [3].

Примером реакций типа (А) являются полиморфные превращения простых и сложных веществ, широко используемые при создании неорганических материалов. Так, полиморфное превращение железа явилось основой для создания новых ферросплавов.

Реакции типа (Б) широко используются для синтеза многочисленных функциональных материалов, то есть материалов со специфическими магнитными, электрическими, оптическими, теплофизическими свойствами. Типичным примером может служить синтез ферритов - магнитных диэлектриков.

Реакции типа (В) часто имеют место при эксплуатации композитов или гетероструктур. В первом случае речь идет о взаимодействии матрицы и наполнителя, а во втором - о взаимодействии пленки с подложкой, на которую эта пленка наносится. В обоих случаях реакция типа (В) нежелательна, и ее пытаются избежать, используя разнообразные методы, основанные на правильном выборе "партнеров" или условий эксплуатации [67].

1.5.2. Теория твердофазных реакций

До 30-х годов прошлого столетия считалось, что химические реакции в твёрдом состоянии невозможны. Однако в дальнейшем, наблюдая многочисленные химические взаимодействия между веществами, из которых хотя бы один находился в твёрдом состоянии, исследователи предположили, что в основе реакций лежат диффузионные процессы. Впервые модель твердофазных

взаимодействий между контактирующими веществами предложили К. Вагнер и В. Шоттки.

Теория Вагнера (иногда называемая теорией разупорядочения) возникла на базе экспериментов по изучению подвижности ионов в кристаллах и на подтвержденном к тому времени факте существования большого числа твердых фаз, состав которых в той или иной мере отклонялся от стехиометрического. Отклонение от стехиометрии (равно как и присутствие в кристалле примесей или вызываемый различными причинами переход атомов из регулярных узлов кристалла на поверхность или в междоузлия) сопровождается появлением вакантных катионных или анионных узлов. Только допустив существование такой разупорядоченности, удалось объяснить диффузию в первых телах, осуществляемую посредством перескоков отдельных ионов из узлов решетки в ближайшие междоузлия и вакантные узлы. При отсутствии электрического поля или градиента концентрации ионов, образующих кристалл, эти перескоки протекают беспорядочно по типу броуновского движения в растворах.

Академики РАН Третьяков Ю.Д. и Мержанов А.Г. в своих работах развили модель К. Вагнера и В. Шоттки, предложив в основу процессов твердофазных реакций процессы горения. За всю историю развития исследований твердофазного синтеза сформировались основные вопросы, на которые необходимо ответить для фундаментального понимания процессов твердофазного синтеза в тонких пленках.

Технология твердофазного синтеза тонкопленочных материалов, основанная на межслойных химических взаимодействиях, имеет несомненные преимущества в силу простоты метода и малых временных и энергетических затрат и может составить основу современной микроэлектроники [1, 2, 10, 67].

1.5.3. Особенности твердофазных реакций в тонких пленках

Одной из отличительных особенностей реакций в тонких плёнках является то, что большинство твердофазных реакций в тонких металлических пленках

проходят в температурном интервале (400 – 800 °C), в отличие от объёмных материалов. Твердофазные реакции в тонких плёнках могут инициироваться даже во время осаждения или при комнатной температуре. Твердофазные превращения делятся на два класса. К первому относятся ТФР в ходе которых формируются новые фазы. Второй класс характеризуется отсутствием новых фаз, а результатом реакций является перемешивание слоев при температурах ниже температур эвтектики. Деление на два класса во многом является условным, так как мартенситные механизмы могут присутствовать во всех видах твердофазных превращений [3].

Механизмы атомного переноса и твердофазных реакций, возникающих на интерфейсе слоев, остаются до сих пор недостаточно изученными. В тоже время, возникающие в результате межслойных химических взаимодействий при термообработке фазы, могут быть положены в основу синтеза новых материалов.

Попытки анализа низкотемпературных реакций в тонких пленках на основе диффузии встречают большие трудности. В настоящее время общепризнанно, что основную роль во многих реакциях в тонких пленках играет диффузия и перенос вдоль границ зерен. Диффузия по границам зерен в поликристаллических пленочных образцах протекает в десятки раз быстрее, чем объемная диффузия. Считается, что большой массоперенос при низких температурах обусловлен высокой дефектностью тонких пленок. Дефекты не только ускоряют взаимодиффузию, но и определяют во многих случаях уровень прореагировавшего вещества. Несмотря на изобилие экспериментальных данных, относящихся к процессам диффузии по границам зерен в тонких пленках, до сих пор не существует полной теории, правильно объясняющей большой массоперенос в этих системах. В диффузии по границам зерен предполагается, что диффундирующие атомы движутся вдоль границ зерен, а затем диффундируют внутрь зерен и образуют новую фазу. В теоретическом плане обычно исходят из теории Уиппла, в которой принимают два коэффициента диффузии: коэффициент быстрой диффузии по границам зерен D_g и коэффициент обычной медленной объемной диффузии $D_m < D_g$. Однако экспериментальные

исследования фазообразования в тонких поликристаллических пленках существенно отличаются от теоретических построений, основанных на диффузии вдоль границ зерен. За счет большого коэффициента диффузии D_g обеспечивается большой поток вещества вдоль границ зерен, малая доля которого уходит в объем зерен, образуя твердый раствор в зернах по обе стороны от границы зерен. Для образования фазы нужен большой поток вещества к поверхности, но в большинстве случаев поток от границ зерен очень мал. При таких условиях увеличение толщины слоя образующейся фазы следует зависимости \sqrt{t} , как при объемной диффузии. В то время как часто во время реакции следует закон $-t$. Надо отметить, что трудно предположить механизм, отличный от диффузии, который объяснял бы большой массоперенос во время твердофазного синтеза в тонких пленках.

Исследования твердофазных реакций в тонких пленках показывают, что образование фаз начинается при некоторой температуре и интенсивно происходит в узком температурном диапазоне. Исключительной особенностью твердофазного синтеза в тонких пленках является формирование с повышением температуры при температуре T_0 (температура инициирования) только одной фазы (первая фаза), хотя по диаграмме состояния их может быть несколько. Дальнейшее повышение температуры может приводить к появлению новых фаз с образованием фазовой последовательности [67-70].

1.5.4. Правило первой фазы

Другим важным вопросом в твердофазном синтезе в тонких пленках является вопрос последовательности фазообразования при синтезе. На диаграммах состояния, как правило, имеется несколько соединений. Но эксперимент показывает, что не все равновесные фазы присутствуют в качестве доминирующих фаз во время образования соединения в тонкопленочных системах. Предсказание первой образующейся фазы на границе раздела пленок и ее температуры инициирования T_0 имеет фундаментальное значение для

понимания природы твердофазного синтеза и практическое значение для прогнозирования твердофазного синтеза при получении пленок с заданными физическими свойствами [69, 70-73].

Большой разброс в определении температур инициирования связан с трудностью точного их определения в пленках. Правило первой образующейся фазы, предложенное Vene R.F, состоит в том, что в качестве первой зарождающейся фазы берется силицид с наивысшей температурой плавления вблизи глубокой точки эвтектики на бинарной диаграмме состояния, т.е. наиболее стабильно конгруэнтно плавящийся силицид [69]. Это правило вызывает ряд возражений. Во-первых, оно основывается на предположении, что на границе раздела кремния и металла формируется стабильная аморфная фаза с довольно узким интервалом изменения концентраций. Тогда, как известно, что интервал концентраций напыленных бинарных аморфных сплавов может быть очень широким. Во-вторых, известно, что наиболее изученный аморфный сплав PdSi переходит в фазу Pd₃Si, а не в Pd₂Si, как предсказывается правилом. В-третьих, правило первой фазы дает неправильный результат в случае Ti - Si, Mn - Si, в которых первой фазой оказывается моносилицид, а не предсказываемые TiSi₂ и Mn₂Si₃. В-четвертых, еще одна трудность связана с тем, что при формировании силицида растущая фаза может не сохраняться в процессе роста [70].

Знание правила первой фазы дает экспериментатору мощный теоретический инструмент для прогнозирования всего процесса ТФС, уточнения диаграмм фазового равновесия и всего процесса фазообразования, определения температур инициирования (начала) и окончания реакций и т.д.

Предсказание пар, между которыми возможны твердофазные реакции, температур инициирования, первой фазы и фазовой последовательности являются крайне важными для технических приложений. Для ускоренного развития этого направления физики твердого тела требуется дальнейшее накопление экспериментальных данных. В исследованиях, в которых принимал участие автор данной работы, результаты которых составили основу предыдущих курсовых работ и частично доложены на конференциях, были изучены

параметры твердофазного синтеза и свойства синтезированных фаз в ряде слоистых металлических структур [67, 68].

Согласно литературному обзору работы, наиболее перспективными материалами для исследований являются высокоанизотропные системы CoPd, CoPt и CoCr [43-65].

В пленочных гетероструктурах исследования процессов твердофазного синтеза и изучения свойств синтезированных материалов широко развиты в Институте физики СО РАН, группой исследователей под руководством Мягкова В.Г. [4, 13].

ГЛАВА 2. Синтез образцов для исследования и методики эксперимента

В настоящее время наблюдается стремительное развитие наноэлектроники и микроэлектроники с магнитной связью, задаваемой постоянными магнитами в пленочном исполнении. Из-за низкой магнитной проводимости в пленках требуются магнитожесткие, высокоанизотропные материалы. В качестве таких материалов в работе предлагаем использовать пленки сплавов на основе Co, синтезируемых с помощью твердофазных реакций.

При выполнении поставленных задач для исследования образцов наиболее перспективным методом является метод с использованием твердофазных реакций. При выполнении поставленных задач для измерения технологических параметров и исследования изготовленных образцов в данной работе использовался широкий круг аналитических методик и оборудования, которые позволили получить достаточно надежную информацию и необходимые экспериментальные результаты.

2.1. Твердофазный синтез высокоанизотропных образцов

Твердофазный синтез осуществлялся с помощью вакуумной термической обработки двухслойных образцов путем последовательного отжига при соответствующей температуре. На рисунке 3 показана схема такой технологии на примере системы Co-Pt, демонстрирующая основные особенности: температуры инициирования реакций, температуру формирования первой фазы, последовательность фаз.

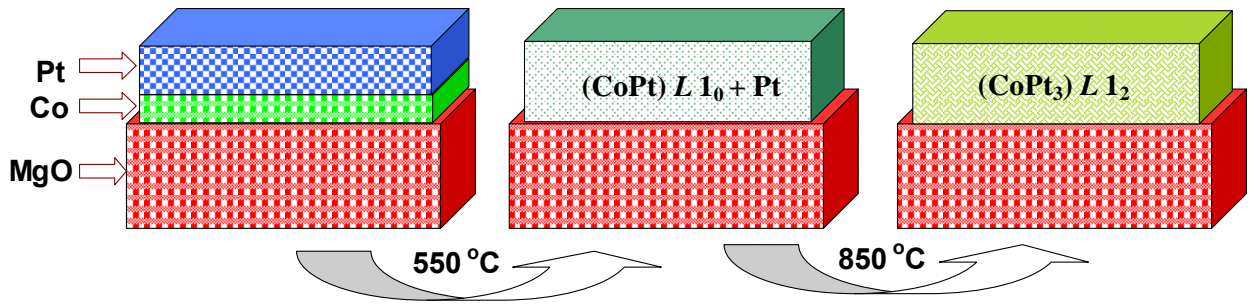


Рисунок 3. Процесс фазообразования на примере пленочной системы Co-Pt.

При кажущейся простоте подхода, разработанного группой Мягкова В.Г. [3] в Институте физики, эта технологическая методика содержит большие возможности комбинирования условий синтеза образцов разного состава, разных ориентационных соотношений, плоскостей роста, позволяет проводить синтез при низких температурах роста образцов и формирования всей последовательности фаз согласно диаграммы состояний. Эти возможности легко осуществляются с помощью смены очередности, модификации, эпитаксиальных соотношений слоев, выбора подложек, концентрационных соотношений и т.д.

Согласно примера, приведенного на рисунке 3 для системы Co-Pt, в данных условиях образования упорядоченной структуры при соответствующей термической обработке и разных концентрационных соотношениях формируются последовательность из двух гранецентрированных фаз: $L1_2$ – fcc и с тетрагональным искажением $L1_2$ – fct. Последняя особенность является причиной больших значений константы анизотропии и высоких значений коэрцитивной силы. Обе фазы показаны на рисунке 4.

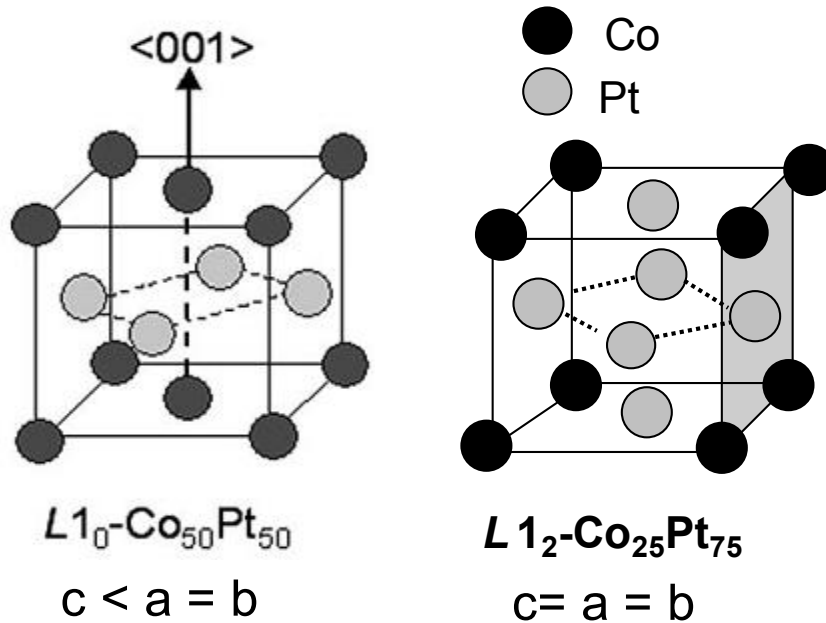


Рисунок 4. Типы кристаллических решеток синтезированных фаз $L1_0$ и $L1_2$.

2.2. Получение двухслойных пленок вакуумным испарением

Основная технологическая часть работы, а именно, изготовление двухслойных структур Co/Pt, Co/Cr и Co/Pd, была выполнена на установке вакуумного напыления (УВН-2М-1). Установка конструктивно состоит из откачной системы, основными механизмами которой являются масляный диффузионный насос и форвакуумный механический насос, а также вакуумного колпака с подколпачными технологическими устройствами.

Установка УВН-2М-1 позволяет получать рабочий вакуум порядка 10^{-6} Торр. и оборудована приборами контроля вакуума (вакууметр– ВИТ-2) и процесса испарения и конденсации (кварцевый измеритель толщины пленки и скорости конденсации).

На установке установлены пять испарителей резистивного типа и тигельный испаритель с кольцевым катодом, разогреваемый электронной бомбардировкой. На рисунке 5 показаны два типа испарителей электронной бомбардировки, которые использовались для изготовления пленок [74].

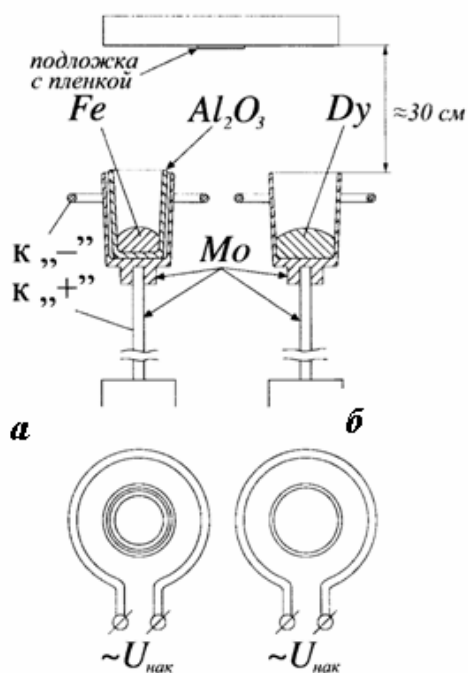


Рисунок 5. Схемы тигельных испарителей с кольцевым катодом, разогреваемых электронной бомбардировкой: а – с алундовым тиглем (Al_2O_3); б – без дополнительного тигля; $U_{нак}$ – напряжение накала; К «-» и К «+» - высокое напряжение, отрицательный и положительный потенциалы.

Принцип метода электронной бомбардировки заключается в разогреве металлического тигля бомбардировкой электронами. Через катод в виде кольца, изготовленного из тугоплавкого металла, например, молибдена, либо вольфрама и расположенного вокруг тигля, пропускается ток накала, вызывая его нагрев и тем самым эмиссию электронов. Электроны под действием постоянного напряжения, приложенного между катодом и тиглем, бомбардируют тигель, разогревая его и навеску до температуры испарения. Напряжение и ток эмиссии регулируется с помощью блока питания и, тем самым, меняется мощность, рассеиваемая на тигле. Рассеиваемая мощность устанавливается необходимой для достижения температуры испарения навески [75, 76].

2.3. Методики исследований ТФС и свойств продуктов синтеза на примере системы Fe-Pd

Модификацию физических свойств в процессе синтеза, параметры ТФР, факт формирования первой фазы и всей фазовой последовательности можно достаточно легко установить при использовании той или иной аналитической методики в процессе термообработки. Проследим указанные изменения на примере пленочной структуры системы Fe/Pd, изготовленной методом вакуумного термического испарения в работах [35-41]. На рисунок 6 представлены кривые зависимости электрического сопротивления от температуры для двух циклов нагрева, модификации фазового состава и изменения магнитных свойств в системе (намагниченности насыщения и константы магнитокристаллической анизотропии от температуры отжига) [67]. В случае непрерывного нагрева используются «вакуумные» методики «in situ» во избежание окисления образцов. Отслеживая изменение свойств по мере увеличения температуры, можно охарактеризовать тип и особенности реакции по изменению исследуемого параметра в ходе нагрева.

2.3.1. Температурная зависимость электросопротивления (Быкова Л.Е. –ИФ СО РАН)

На рисунке 6 показано изменение электрического сопротивления в слоистой структуре Fe/Pd, осажденной на температуростойкую подложку из ситалла, для двух циклов нагрева и охлаждения (показано стрелками) в вакууме.

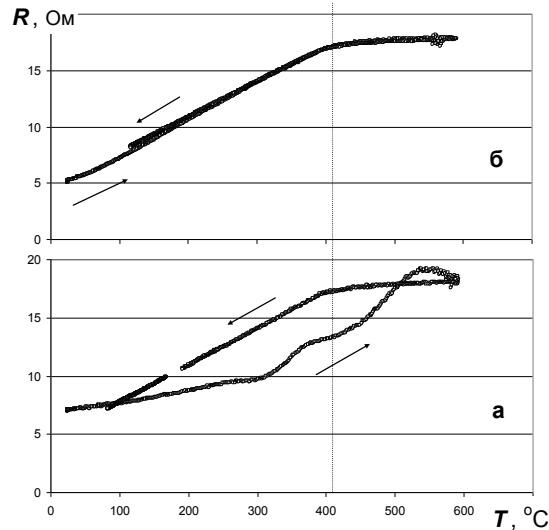


Рисунок 6. Изменение величины электрического сопротивления от температуры нагрева $R(T)$ для двух циклов нагрева:
а – первый; б – второй цикл.

Анализируя ход кривой $R(T)$ при первом нагреве (рисунок б,а), можно отметить, что система испытывает как минимум две ступени твердофазного превращения. Температура ~ 320 °С является началом первого превращения (T_0^1 – температура инициирования первой фазы), $T = T_0^2 = \sim 430$ °С – температура инициирования второй фазы. Во втором цикле нагрева (как это следует из рисунок б, б) твердофазная реакция уже не наблюдается и потому имеет место одна особенность при $T_C = 430$ °С, которая связана с температурой магнитного фазового превращения (переход из ферро- в парамагнитное состояние).

2.3.2. Рентгеновские методики

Рентгеноструктурный и спектральный анализы. (Бондаренко Г.Н. – ИХХТ СО РАН). Параметры и условия твердофазного синтеза пленочных образцов путем последовательной серии термоотжигов в вакууме, как правило, определяются с помощью измерения физических и структурных свойств на стационарных приборах при комнатной температуре. В данном случае отжиг

двухслойной структуры проводился последовательно в вакууме с шагом примерно в 50° с выдержкой в течение 30 - 40 мин.

Этот метод заключается в исследовании структуры вещества по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения. В основе метода лежит взаимодействие рентгеновского излучения с электронами вещества, в результате которого возникает дифракция рентгеновских лучей, вид которой зависит от атомного строения исследуемого объекта. Наиболее успешно рентгеноструктурный анализ применяют для установления атомной структуры кристаллических тел. Это обусловлено тем, что кристаллы обладают строгой периодичностью строения и представляют собой созданную самой природой дифракционную решётку для рентгеновских лучей. В зависимости от состояния исследуемого образца и его свойств, а также от характера и объёма информации, которую необходимо получить, применяют различные методы рентгеноструктурного анализа.

Рентгеноструктурный анализ образцов выполняется на дифрактометре ДРОН-4, принцип действия которого основан на дифракции рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристаллической решетки исследуемого вещества. Пучок рентгеновских лучей с длиной $\lambda = 0.154$ нм (CuK α - излучение), попадая на кристалл, отражается от плоскости hkl, удовлетворяющей уравнению Вульфа-Брегга:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (2)$$

где d_{hkl} – межплоскостное расстояние, θ – угол отражения дифракционного пучка.

В дифрактометре используется характеристическое излучение, источником которого является рентгеновская трубка. Фокус рентгеновской трубки и приемная щель детектора расположены на окружности гониометра, в центре которой находится плоский образец. Регистрация дифракционной картины осуществляется при синхронном вращении детектора и образца вокруг оси

гониометра. Расходящийся пучок рентгеновских лучей дифрагирует от плоскостей, параллельных поверхности образца и фокусируется на приемной щели детектора. Кванты рентгеновского излучения, дифрагированного от образца, преобразуются блоком детектирования в электрические импульсы. Электрические импульсы подвергаются усилению и далее используются в качестве информационного сигнала для измерения и регистрации скорости счета импульсов рентгеновского излучения. Для регистрации дифрактограмм из гониометра на управляющую электронику поступает сигнал датчика угловых перемещений [15].

Кристаллическая структура и фазовая последовательность в пленках этой же системы определялась с помощью рентгеновской спектроскопии образцов, отожженных при температурах ~ 400 и 550 °С, где зависимость $R(T)$ имеет стабильные характерные особенности (рисунок 7). В исходном состоянии спектры пленки Fe/Pd, осажденной на монокристаллическую подложку MgO (рисунок 7,а), имели два хорошо выраженных рефлекса, ответственных за эпитаксиальные слои Fe(002) и Pd(002).

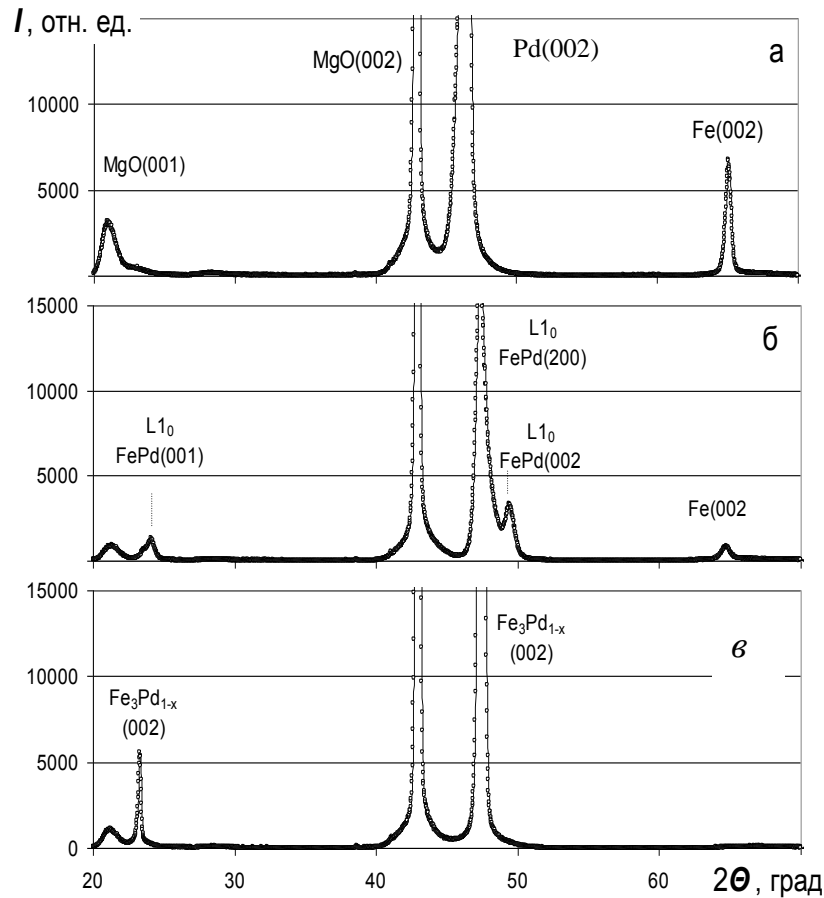
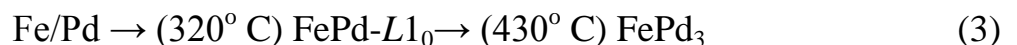


Рисунок 7. Рентгеновские спектры пленок системы FePd:

а – в исходном состоянии Fe/Pd; б – после отжига при 430°C (образуется высокоанизотропная FePd фаза со структурой $L1_0$); в) – после отжига при 600°C (образуется кубическая фаза $\text{Fe}_x\text{Pd}_{1-x}$, где $x \sim 3$) [43].

Температура отжига при $T = 430^{\circ}\text{C}$ (рисунок 7, б) приводит к образованию первой FePd-фазы со структурой $L1_0$. Увеличение температуры отжига до 600°C способствует появлению второй сверхструктурной кубической FePd₃- фазы (рисунок 7, в). Таким образом, в процессе твердофазной реакции, наблюдая температурный ход электросопротивления и проводя рентгеновские измерения отожженных пленок при разных температурах, можно представить синтезированные фазы в виде следующей последовательности:



Отметим как особенность то, что температура инициирования второй фазы FePd₃ - T_0^2 совпадает с температурой магнитного фазового превращения ($T_C \sim$

430 °С), установленной в процессе второго цикла нагрева (рисунок 6,б). Температуры, указанные в скобках, являются температурами инициирования твердофазных реакций [67].

Cross-section образцов. (Волочаев М. ЦКП КНЦ СО РАН). Методика фокусируемого ионного пучка (ФИП), также известная в зарубежной литературе, как FIB, очень широко используется в науке о материалах, осаждения, либо распыления материалов. По своей конструкции установка ФИП напоминает классический сканирующий электронный микроскоп (СЭМ). Однако, в то время как в СЭМ используется сфокусированный пучок электронов для получения изображения образца, находящегося в камере микроскопа, в методе ФИП используется ионный пучок. Кроме того, существуют так называемые двухлучевые (Dual- Beam) системы, использующие и СЭМ и ФИП одновременно для выполнения более сложных задач по пробоподготовке.

Приготовление cross-section образцов проводилось на установке ФИП FB2100 (Hitachi, Япония). Приготовление образца (ламели) включает в себя следующие этапы:

1) *Выбор интересующего участка образца и осаждение защитной вольфрамовой маски.* Размеры будущей ламели определяются размерами маски.

2) *Травление образца ионным пучком (вырезание ламели).* На данном этапе с двух сторон от вольфрамовой маски вырезаются канавки под клин глубиной порядка 5-6 мкм, время данной операции 8-10 минут. После травления канавок необходимо "подрезать" правую сторону ламели. Далее образец наклоняют на 60° и "подрезают" нижнюю часть ламели.

3) *Удаление ламели из массива* производится микроманипулятором с иглой на конце. После данной операции образец возвращают в исходное положение. После извлечения ламели, держатель с массивным образцом извлекают из камеры и ставят держатель медным полукольцом для крепления ламелей и просмотре их в ПЭМ.

4) *Фиксация ламели на поддерживающее полукольцо для ПЭМ.* После смены держателя игла манипулятора с ламелью подводится к торцу поддерживающего

полукольца для ПЭМ до соприкосновения, затем ламель припаивается к полукольцу локальным осаждением вольфрама.

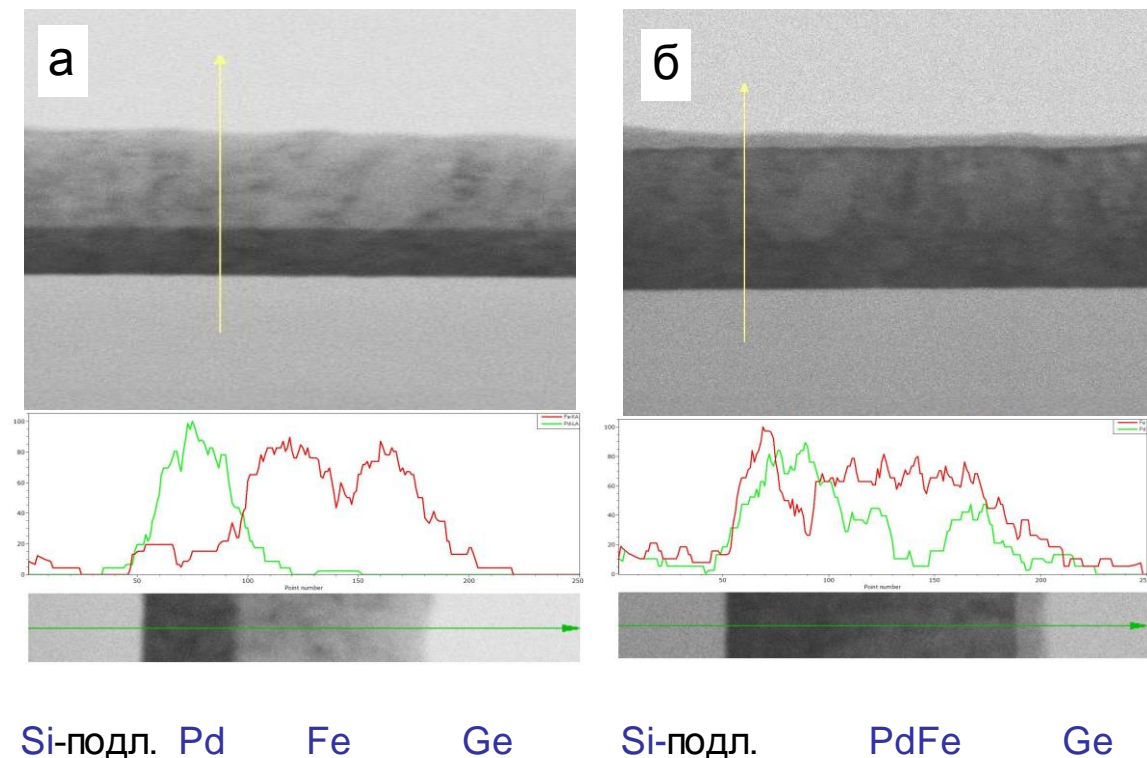


Рисунок 8. Поперечный срез системы Fe-Pd:

а) исходная структура б) структура после отжига.

5) Утонение ламели до толщины 40-50 нм проводится в три этапа: грубое травление до толщины 0,3-0,4 мкм, тонкое травление до толщины 0,1-0,15 мкм, снятие основной части аморфизированного слоя (финальное утонение) до толщины 40-50 нм.

Таким образом, можно приготовить cross-section образец за 1,5-2 часа. Технология ФИП значительно сокращает время пробоподготовки и является менее трудоемкой по сравнению с классическим методом "склеек". Также преимуществом технологии является возможность приготовления cross-section образцов с толстыми слоями (несколько мкм) поскольку толщина ламели примерно одинаковая по всей высоте (рисунок 8). [77].

Ассиметричное ф-сканирование образцов (Соловьев Л. – ИХХТ СО РАН). Одним из методов исследований кристаллографии использовался метод ассиметричного ф-сканирования образца. Данный вид сканирования был

выполнен на установке PANalytical XPert PRO дифрактометре с PiXe1 детектором. Данный метод определения кристаллографии образца подходит только для монокристаллических пленок. Задача методики состоит в том, чтобы определить ориентацию плоскостей кристаллитов относительно подложки (ориентационные соотношения). На рисунке 9 показаны сканы с образцов FePd, полученных путем отжига при $T \sim 500$ °C двухслойной пленки эквиатомного состава. Из анализа скана видно, что синтезированный образец имеет ориентационные соотношения подобные монокристаллической подложке MgO(001), т.е. пленка растет по схеме «куб на куб» [78].

MgO(001){113} FePd(001){113}

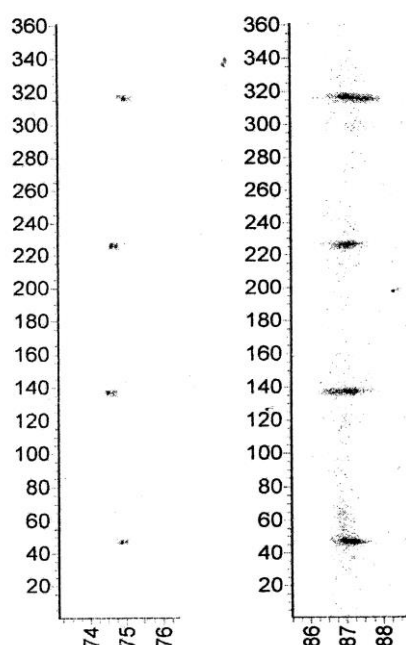


Рисунок 9. Ассиметричное ϕ -сканирование образцов FePd.

2.3.3. Магнитные и анизотропные свойства

Определение M_s (намагниченности насыщения) и K_1 (первой константы магнитной анизотропии)

Формирование FePd-фаз в процессе их синтеза приводит также к изменению физических свойств. На рисунке 10 показаны изменения магнитных

характеристик – намагниченности насыщения M_S и первой константы кристаллографической анизотропии K_1 в зависимости от температуры отжига T .

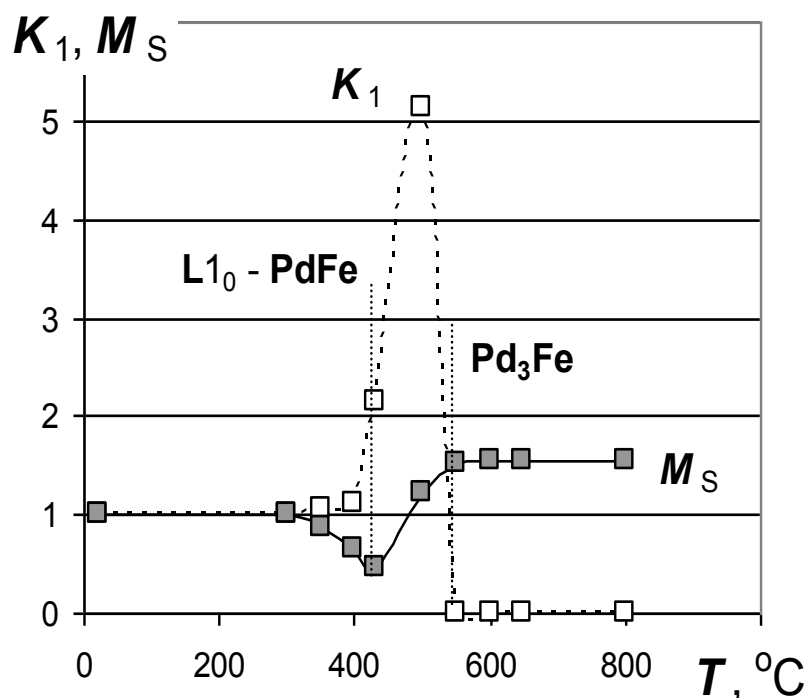


Рисунок 10. Модификация магнитных свойств: (а) – намагниченности насыщения M_S и (б) – константы эффективной кристаллографической анизотропии K_2 от температуры отжига T_{an} .

Видно, что все отжиги при температурах менее 300° не влияют на относительные значения K_1 и M_S , что может свидетельствовать лишь об отсутствии каких-либо химических межслойных взаимодействий. Увеличение температуры отжига способствуют росту величины K_1 (более, чем в 5 раз) и уменьшению намагниченности насыщения (примерно в два раза). Как следует из данных, приведенных на рисунке 7 б, наблюдаемые изменения можно объяснить формированием высокоанизотропной PdFe-фазы $L1_0$.

Отжиги при $T > 550^\circ$ C способствуют, согласно (3), формированию кубической Pd₃Fe – фазы. При этом полностью исчезает кристаллографическая анизотропия, а намагниченность насыщения увеличивается в полтора раза [67].

Одним из наиболее надежных методов измерения намагниченности и всех видов анизотропии в ТМП является метод торсионного магнитометра – измерение

зависимости вращающего момента, действующего на образец, от направления намагниченности насыщения относительно легкой оси (рисунок 11). Исследуемый образец, подвешенный на вертикальной торсионной нити, помещают во внешнее магнитное поле и измеряют угол закручивания нити при различной ориентации поля относительно образца. Для определения изменения положения пленки служит комбинация зеркала с отсчетной шкалой.

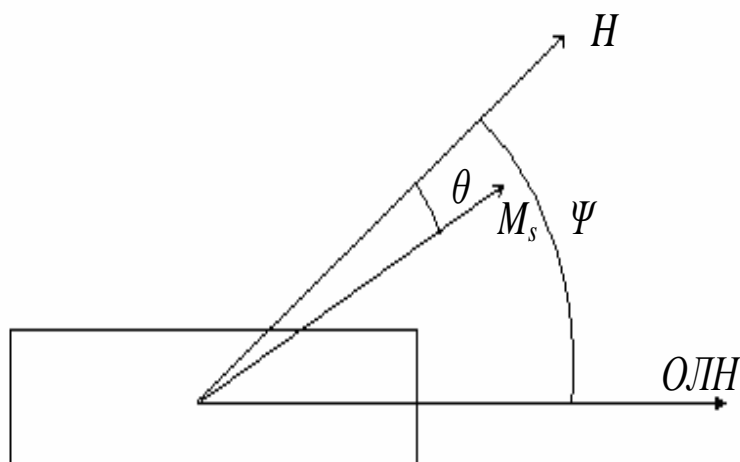


Рисунок 11. Схема расположения плёнки и магнитного поля в магнитометре.

Рассмотрим физические основы метода применительно к пленочным образцам. Пусть на магнитную пленку, подвешенную на упругой нити, действует внешнее постоянное поле H , направленное под углом Ψ относительно оси легкого намагничивания (ОЛН) пленки. Тогда намагниченность займет промежуточное значение и составит угол Θ с направлением поля H .

Из выражения свободной энергии E для такой системы:

$$E = \left[-M_s H \cos \Theta + K_{\perp} \sin^2 (\Psi - \Theta) \right] V \quad (4)$$

при условии равновесия и при малых значениях углов Ψ и Θ выводится уравнение:

$$\frac{\Psi H}{L_{\text{крут}}} = \frac{1}{M_S V} + \frac{H}{2K_{\perp} V} \quad (5)$$

где K_{\perp} - константа перпендикулярной анизотропии, M_S – намагниченность насыщения, V – объем магнитного материала пленки, $L_{\text{крут}}$ – крутящий момент, который определяется по формуле:

$$L_{\text{крут}} = M_S V H \sin \Theta \quad (6)$$

Строя зависимость $\Psi H / L_{\text{крут}} = f(H)$, получаем искомые значения M_S и K_{\perp} (при известном V). Точка пересечения полученной кривой с осью ординат позволяет определить M_S , а точка пересечения с осью абсцисс кривой дает значение поля анизотропии. В данной работе метод измерения намагниченности насыщения с помощью торсионного магнитометра использовался при снятии зависимостей намагниченности M_S , кристаллографической анизотропии (K_1) и кривых крутящих моментов от температуры отжига [68].

Кривые крутящих моментов (Мягков В.Г. ИФ СО РАН) [35]. Измерения кривых крутящих моментов на крутильном магнитометре позволяют характеризовать структурную анизотропию, как в плоскости пленки, так и нормально к ней, а также ориентационные соотношения. На рисунке 12 показаны кривые крутящих моментов в пленках системы Fe-Pd в зависимости от температуры отжига. Кривая 1 демонстрирует вид двухосной анизотропии в плоскости исходной двухслойной пленки Fe/Pd. Отжиг при 500 °С не меняет вид анизотропии, только за счет усовершенствования кристаллической структуры возрастает величина кристаллографической анизотропии практически в 3 раза (кривая 2). Увеличение температуры отжига до $T \sim 850$ °С способствует появлению нового типа анизотропии (четырёхосной).

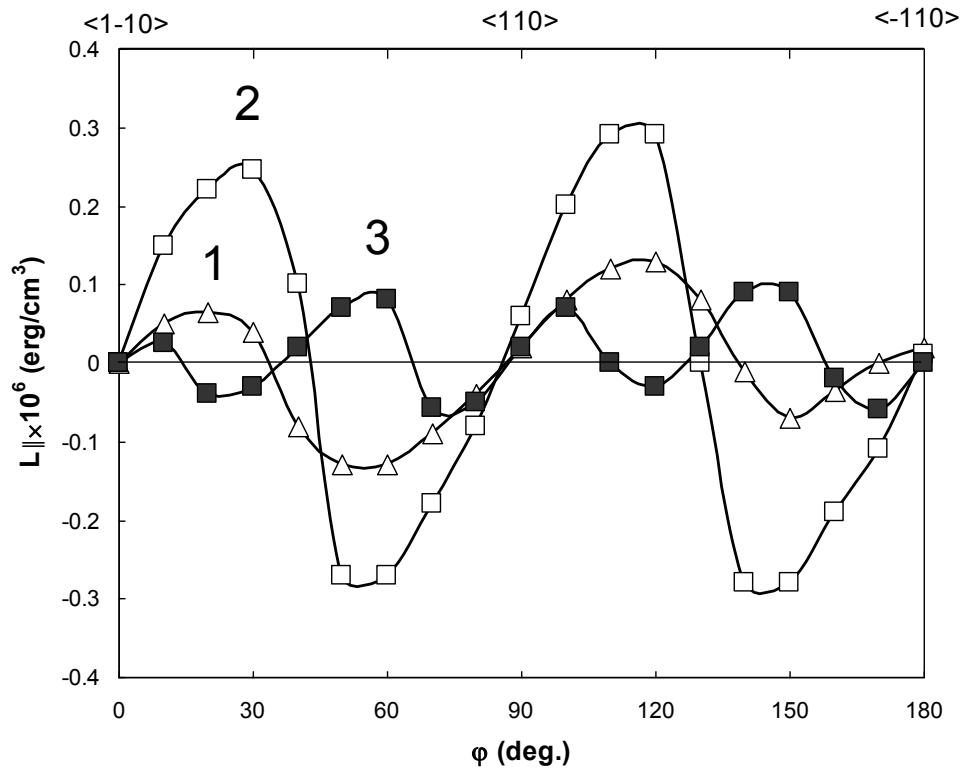


Рисунок 12. Эволюция кривых крутящего момента: 1- исходный образец, 2 – отжиг при 500 °С, 3 – отжиг при 850 °С.

Квазистатическое перемагничивание ТМП (тонких магнитных пленок) Для изучения магнитостатических свойств исследуемых образцов (форма петли гистерезиса, ее прямоугольность, коэрцитивная сила, наведенная анизотропия и т.д.) в работе использовался индукционный метод измерения петель гистерезиса. На основе модели однородного вращения намагниченности можно сравнивать пленки различного состава, полученные при разных условиях эксперимента. Диапазон изменения петель гистерезиса широк: от полностью изотропных до очень анизотропных. Изотропные тонкие магнитные пленки (ТМП) сохраняют форму петли в любом направлении в плоскости пленки. Характер перемагничивания пленок с ярко выраженной анизотропией хорошо описывается с помощью модели однородного вращения.

Индукционный метод измерения магнитостатических свойств тонких магнитных плёнок реализован в приборе, называемом петлескопом. С помощью петлескопа можно наблюдать изменение проекции намагниченности пленки на

направление приложенного поля (обычно на экране осциллографа). Блок-схема петлескопа представлена на рисунке 13.

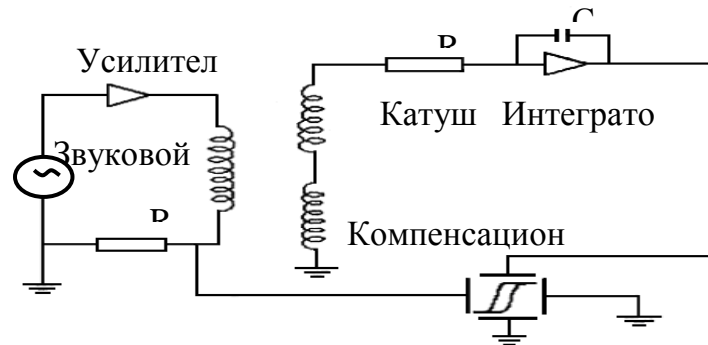


Рисунок 13. Блок-схема петлескопа (феррометра).

Звуковой генератор через усилитель мощности питает переменным током катушки Гельмгольца, создающие однородное перемещающее поле заданной величины. Ток в цепи катушек измеряется методом эталонного сопротивления R . Напряжение с эталонного сопротивления усиливается и подается на пластины горизонтальной развертки осциллографа. Изменения магнитного потока пленочного образца индуцируют напряжение в съемной катушке. Одновременно в ней создаются с большим напряжением помехи, обусловленные индуктивной связью перемещающей и съемной катушек. Помеха компенсируется катушкой, аналогичной съемной и включенной навстречу последней. При полной компенсации, которая достигается вращением компенсационной катушки и смещением ее в неоднородную часть поля, сигнал на входе усилителя зависит только от изменения магнитного потока в пленке.

На выходе съемной катушки сигнал пропорционален $\frac{\partial M}{\partial t}$, поэтому он подается на интегрирующую цепочку и после усиления на клеммы вертикальной развертки осциллографа. Выбор рабочей частоты определяет детали рабочей схемы установки. Не следует выбирать ее низкой, так как на низких частотах высок уровень шума и велик фазовый сдвиг усилителей и интеграторов. С другой стороны, при частотах выше нескольких килогерц изменение проекции намагниченности пленки может отставать от изменения перемещающего поля, что приводит к искажению петель гистерезиса. В данном приборе для

измерений в исследуемых образцах использовалась частота 50 Гц, и величина переманчивающего поля регулировалась от 2 до 250 Э [68].

В данном приборе были предусмотрены возможности исследования температурной зависимости коэрцитивной силы ($T=77-300\text{ K}$).

ГЛАВА 3. Фазовые превращения, изменение структурных и магнитных свойств пленок системы CoPd при вакуумном отжиге

В настоящее время существует интерес к исследованию пленочных систем Co-Pd как перспективному материалу для практического применения, в частности, для высокоплотной магнитной записи информации, специальных магнитных сред [52]. Пленки Co-Pd сплавов, осажденные путем испарения, электроосаждения или напыления на монокристаллические подложки MgO с различной ориентацией обладают перпендикулярной анизотропией (ПМА) и высокими магнитооптическими параметрами [52-56]. Представляет интерес также возможность формирования упорядоченной фазы $L1_0$ в экваторном сплаве $Co_{50}Pd_{50}$, которая в фазовой диаграмме не обозначена, но существует в виде пленок, полученных при повышенных температурах подложки [57].

В литературе есть сообщения о новых технологических приемах, позволяющих получать качественные образцы с использованием химических межслойных взаимодействий в результате термообработки. Так высокоанизотропные пленки в системе Fe-Pd, Fe-Mn, Fe-Ni и т.д. получены с помощью твердофазного синтеза на монокристаллических подложках MgO, в процессе синтеза исследовались процессы фазообразования и ориентационные соотношения с подложкой.

Тем не менее, в рецензируемых работах приводится мало экспериментальных данных и обсуждений по взаимосвязи между ориентационными соотношениями, степенью упорядочения и магнитоанизотропными свойствами для CoPd пленок [56,61].

3.1. Твёрдофазный синтез CoPd сплава в поликристаллических Pd/Co плёнках и эпитаксиальных Pd/ α -Co(110) и Pd/ β -Co(001) плёнках

Исходные поликристаллические Pd/Co и эпитаксиальные Pd/ α -Co(110)/MgO(001), Pd/ β -Co(001)/MgO(001) плёнки были получены

последовательным осаждением в вакууме слоёв Co и Pd на стеклянные и на MgO(001) подложки соответственно. Перед осаждением подложки обезгаживались при 400 °С в течение 1 часа. В экспериментах использовались образцы с атомными отношениями 1Co:1Pd (далее по тексту CoPd), и общей толщиной 300 нм. Если осаждение Co слоя велось в вакуумной камере с давлением 10^{-6} mbar при температуре 250 - 300°С, то происходил эпитаксиальный рост α -Co(110) на MgO(001). Однако в вакууме 10^{-5} mbar при температуре подложки MgO(001) 250 – 300 °С преимущественно формировался эпитаксиальный кубический β -Co(001) слой. Измерения магнитной анизотропии выполнены на вращательном магнетометре с максимальным магнитным полем 18 кЭ. Рентгенофлуоресцентный анализ был использован для определения толщин Co и Pd слоев. Идентификация образующихся фаз была проведена на дифрактометре ДРОН-4-07 (CuK $_{\alpha}$ -излучение). Рентгенографические исследования эпитаксиальной ориентации фаз проведены на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO с матричным твердотельным детектором PIXcel. Исходные Co/Pd, Pd/ α -Co(110)/MgO(001) и Pd/ β -Co(001)/MgO(001) образцы подвергались термическому отжигу в вакууме 10^{-6} mbar в температурном диапазоне от 250°С до 650°С с шагом 50°С и выдержкой при каждой температуре 30 минут. Все измерения проведены при комнатной температуре. Температурная зависимость сопротивления в процессе синтеза CoPd неупорядоченной фазы при нагреве поликристаллических Pd/Co пленок была измерена четырехзондовым методом с прижимными контактами в вакууме 10^{-6} mbar со скоростью нагрева ~ 5 градусов в минуту.

Дифрактограммы исходных поликристаллических Pd/Co плёнок, осаждённых на стеклянные подложки, содержали отражения от Pd и α -Co, а также слабые пики от β -Co фаз (рисунок 14, а), которые не изменялись при отжигах до 400 °С (рисунок 14, б). Из этого следует, что исходный слой Co содержал смесь кристаллитов низкотемпературной α -Co и высокотемпературной β -Co фаз. После отжига при 500 °С отражения от Pd и Co исчезали и появлялись рефлексы с

параметром решётки $a = 0.372$ нм, соответствующие $\text{Co}_{50}\text{Pd}_{50}$ твёрдому раствору (рисунок 14, с). Это указывает, что перемешивание Co и Pd слоёв и синтез неупорядоченного CoPd сплава имеет температуру инициирования выше 400 °C.

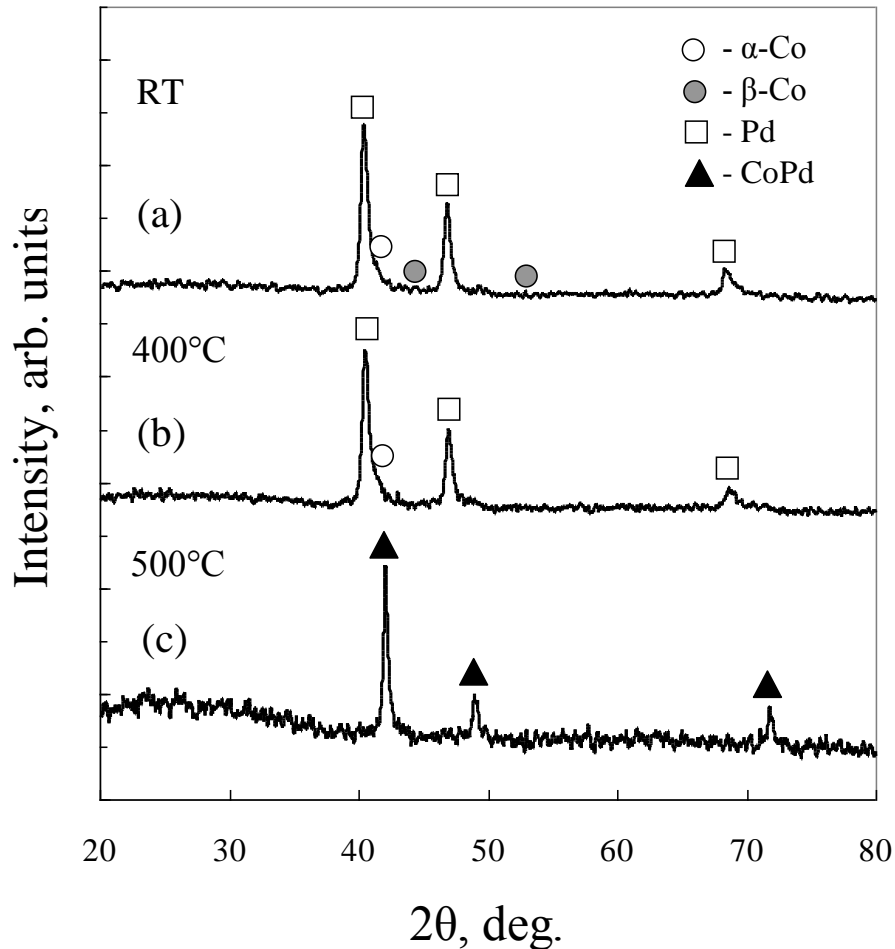


Рисунок 14. Дифрактограммы поликристаллического Pd/Co плёночного образца при различных температурах отжига: (a) 250 °C; (b) – 400 °C; (c) – 500 °C [60].

На рисунке 15 приведена зависимость электрического сопротивления исходных Pd/Co плёнок от температуры нагрева. С увеличением температуры сопротивление монотонно растёт, следуя металлическому ходу температурной зависимости сопротивления реагентов. Резкий рост электросопротивления выше 400 °C, несомненно, указывает на перемешивание Co и Pd слоёв и синтез CoPd сплава с температурой инициирования $T_{in} \sim 400$ °C.

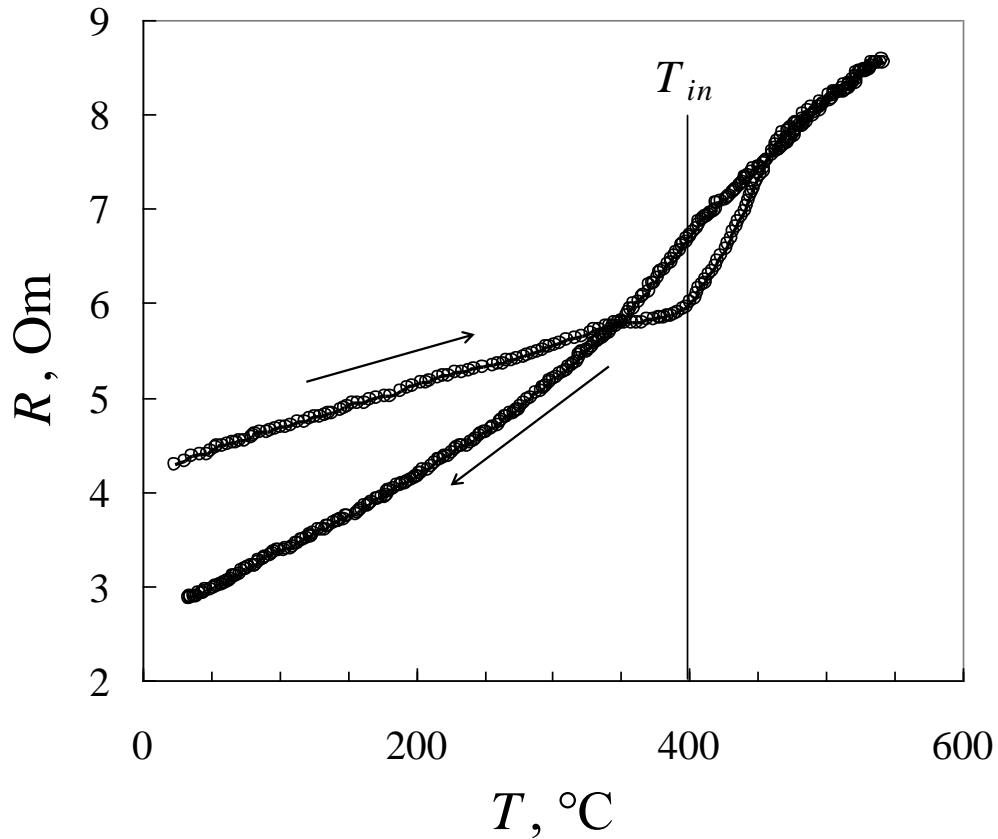


Рисунок 15. Зависимость электрического сопротивления $R(T)$ поликристаллического Pd/Co плёночного образца от температуры T . Стрелками показан прямой и обратный ход. Резкое увеличение $R(T)$ начинается при температуре иницирования $T_{in} \sim 400^\circ\text{C}$ твёрдофазной реакции между пленками Pd и Co [59].

Исходные двухслойные структуры Pd/ α -Co(110) изготавливались осаждением при температуре $\sim 250^\circ\text{C}$ Pd слоя на поверхность α -Co(110)/MgO(001) в вакууме 10^{-6} mbar. На рисунке 16, а показана дифракционная картина исходной Pd/ α -Co(110) плёнки, формирующейся на MgO(001) поверхности, которая содержит сильный α -Co(110) пик и слабое отражение от Pd (002). Это предполагает, что слой Pd рос мелкодисперсным на α -Co(110) поверхности.

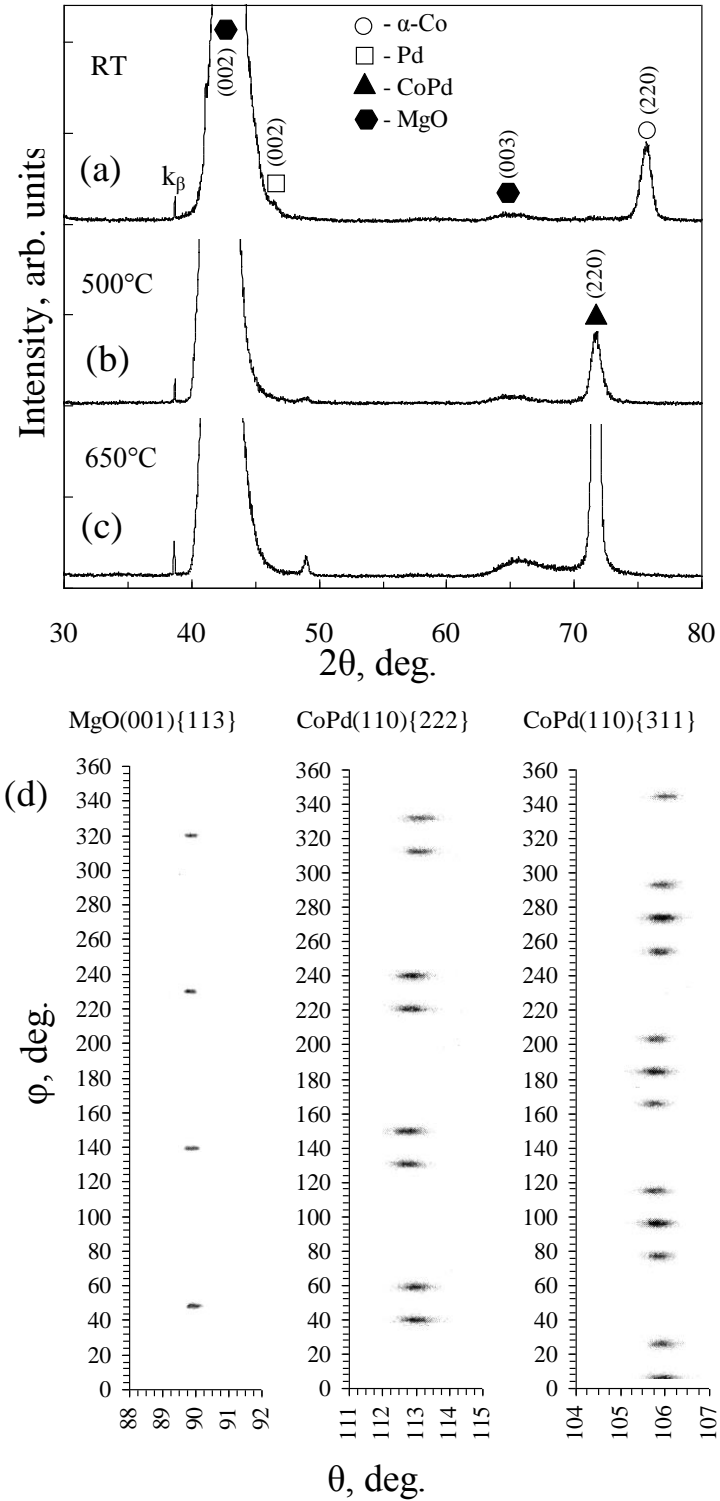


Рисунок 16. Дифрактограммы Pd/ α -Co (110) плёнок при различных температурах отжига: (a) 250 °C; (b) – 500 °C; (c) – 650 °C; (d) – (φ - 2θ) ассиметричное дифракционное изображение для MgO(001) подложки и CoPd(110) плёнок, полученных после отжига при 650°C. Эти сканы показывают эпитаксиальный рост CoPd (110) \langle -111 \rangle || MgO(001) \langle 100 \rangle [59].

Анализ, данный в работе [79], показал, что α -Co(110) кристаллиты растут на MgO(001), следуя двум эпитаксиальным соотношениям (7):

$$\alpha\text{-Co}(110) [001] \parallel \text{MgO}(001) [110], \alpha\text{-Co}(110) [100] \parallel \text{MgO}(001) [1-10] \quad (7)$$

Соблюдая эти соотношения, α -Co(110) кристаллиты также растут на GaAs(001) [80] и в двухслойных Co/V плёнках на MgO(001), приготовленных в ультравысоком вакууме [81]. Энергия магнитной анизотропии E_K гексагонального кристалла (без учёта анизотропии в базисной плоскости) имеет вид $E_K^{\alpha\text{-Co}} = K_1^{\alpha\text{-Co}} \sin^2\varphi + K_2^{\alpha\text{-Co}} \sin^4\varphi \dots$, где φ - угол между осью c и направлением намагниченности M_S . Для α -Co константы магнитокристаллографической анизотропии равны $K_1^{\alpha\text{-Co}} = + 4.3 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$, $K_2^{\alpha\text{-Co}} = + 1.2 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ [82]. Предполагая, что кристаллиты α -Co(110), растущие осью c вдоль направлений [110] и [1-10] MgO и удовлетворяющие уравнению (7), обменносвязаны и имеют равные объёмы, то их эффективная магнитная константа $K^{\alpha\text{-Co}(110)}$, равна $K_2^{\alpha\text{-Co}}$ второй константе магнитокристаллографической анизотропии α -Co ($K^{\alpha\text{-Co}(110)} = K_2^{\alpha\text{-Co}}$). Совпадение экспериментальных значений $K^{\alpha\text{-Co}(110)}$ и $K_2^{\alpha\text{-Co}}$ подтверждает эпитаксиальный рост α -Co(110) кристаллитов, растущих на MgO(001), следуя эпитаксиальным соотношениям (7). Лёгкие оси α -Co(110) плёнок совпадают с направлениями [110] и [1-10] подложки MgO(001). В системе координат, связанной с осями [100] и [0-10] подложки MgO(001), константа $K^{\alpha\text{-Co}(110)}$ имеет отрицательное значение. На рисунке 17, а приведено схематическое изображение α -Co(110) кристаллитов, растущих на MgO(001), следуя эпитаксиальным соотношениям (7). Дифракционная картина исходных Pd/ α -Co(110) образцов не менялась до 400°C.

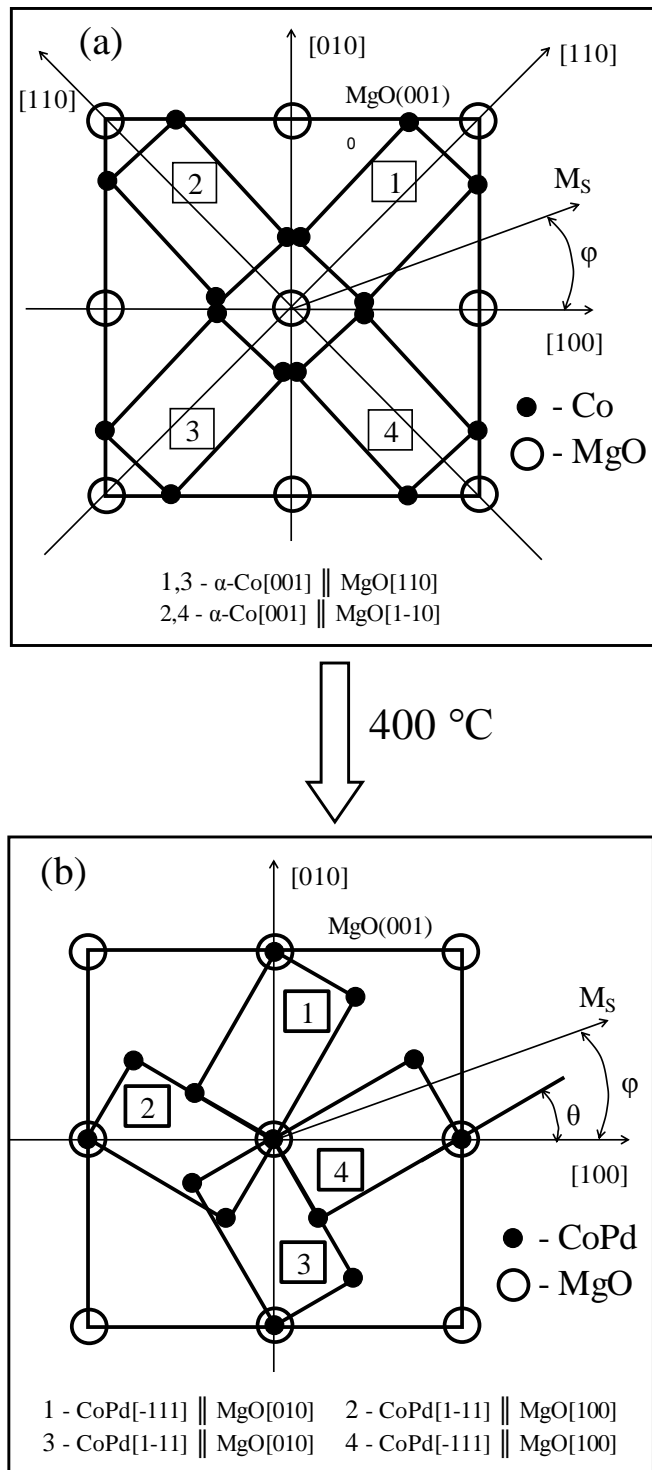
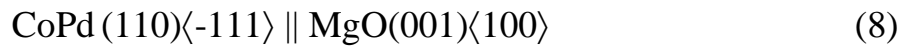


Рисунок 17. Схематическая диаграмма, показывающая структурную перестройку на поверхности MgO(001) (а) исходных α -Co (110) кристаллитов и (б) после их твердофазной реакции с Pd.

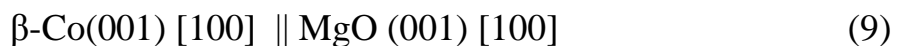
Отжиг при 500 °C показывает уменьшение α -Co(110) пиков и начало формирования нового сильного (110) пика CoPd фазы (рисунок 16, б). С

увеличением температуры отжига до 650 °С отражение (110) сильно возрастает, что связано как с увеличением объёма, так и с ростом кристаллического совершенства кристаллитов CoPd(110) фазы (рисунок 16, с). Эпитаксиальное соотношение в плоскости (2) между пленкой CoPd(110) и подложкой MgO(001) было определено измерением асимметричного ϕ -сканирования рефлексов {222}, {311} от фазы CoPd и {113} от подложки MgO (рисунок 16, d).



На рисунке 17, b приведено схематическое изображение четырех вариантов, синтезированных на поверхности MgO(001) кристаллитов CoPd (110) после отжига при 650 °С и удовлетворяющих эпитаксиальному соотношению (8). Показано, что исходные α -Co(110) кристаллиты, растущие на поверхности MgO(001) и удовлетворяющие эпитаксиальным соотношениям (7) (рисунок 17, a) после реакции с Pd образуют CoPd (110) кристаллиты с эпитаксиальным соотношением (8) (рисунок 17, b).

Формирование эпитаксиального β -Co(001) слоя осуществлялась осаждением кобальта на подложку MgO(001) при температуре ~ 250 °С в вакууме 10^{-5} mbar. Ранее было показано, что метастабильная высокотемпературная кубическая β -Co фаза образуется при данных условиях осаждения [83] и также в ультравысоком вакууме [83-85]. Плёнки β -Co имели преимущественную (001)-ориентацию и двухосную магнитную анизотропию с константой, совпадающей с первой константой магнитокристаллографической анизотропии кубического кобальта $K_1^{\beta\text{-Co}} = - (5.5 - 6.0) \cdot 10^5$ эрг/см³ [86]. Лёгкие оси намагничивания плёнки β -Co совпадали с направлениями [110] и [1-10] подложки MgO(001), что подтверждает существование ориентационных соотношений (9) при эпитаксиальном росте кубического кобальта на поверхности MgO(001).



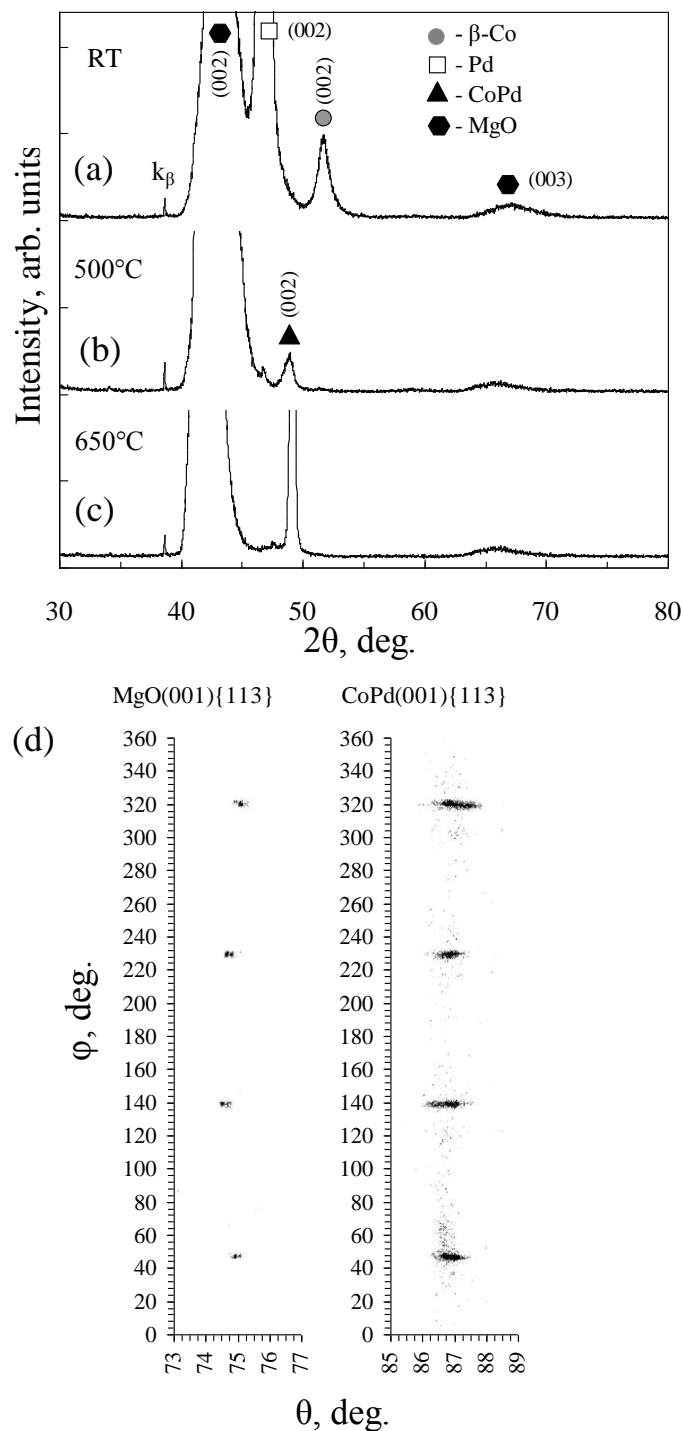


Рисунок 18. Дифрактограммы Pd/ β -Co(001) плёнок при различных температурах отжига: (a) 250 °C; (b) – 500 °C; (c) – 650 °C; (d) - (φ - 2θ) ассиметричное дифракционное изображение для MgO(001) подложки и CoPd(001) плёнок, полученных после отжига при 650°C. Эти сканы показывают эпитаксиальный рост CoPd(001)[100] || MgO(001)[100] [59].

Осаждение слоя Pd велось при температуре ~ 250 °C и не изменяло магнитные свойства β -Co слоя. Единственный Pd(002) пик на дифракционной картине подтверждает последовательное преимущественное формирование β -Co(001) и Pd(001) эпитаксиальных слоёв на поверхности MgO(001) (рисунок 18, а). Схематическое изображение роста β -Co(001) кристаллитов на поверхности MgO(001), удовлетворяющих эпитаксиальному соотношению (9), приведено на рисунке 19, а.

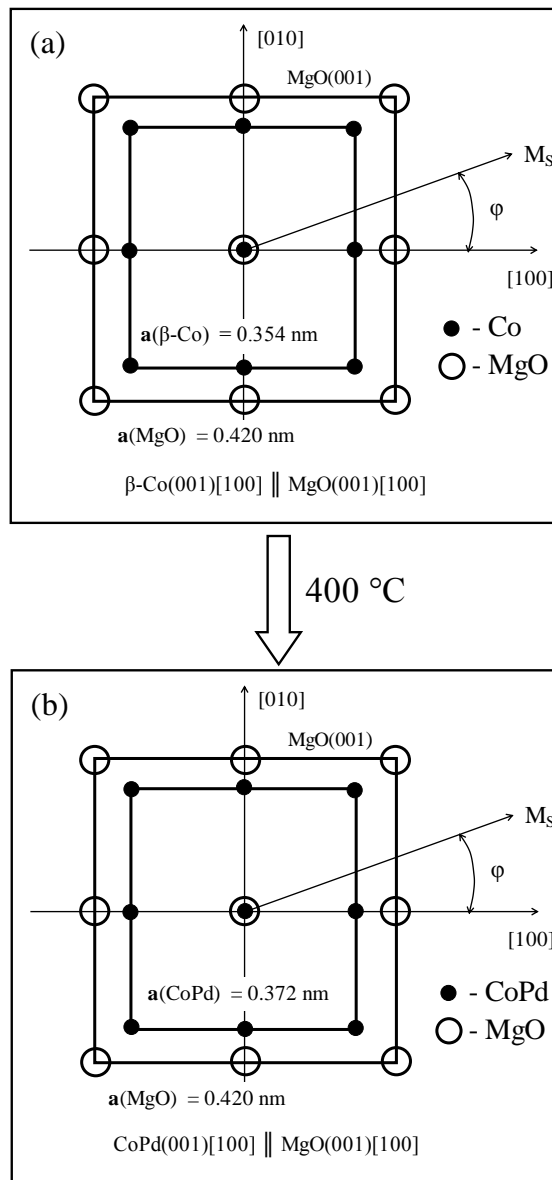


Рисунок 19. Схематическая диаграмма, показывающая структурную перестройку на поверхности MgO(001) (а) исходных β -Co(001) кристаллитов и (б) после их твёрдофазной реакции с Pd.

Дифракционная картина исходных Pd(001)/β-Co(001) образцов не менялась до 400 °С. После отжига при 500 °С пики от Pd(002) и β-Co(002) сильно уменьшаются и образуются новые отражения (002) от CoPd фазы (рисунок 18, б). С дальнейшим увеличением температуры отжига до 650 °С отражения CoPd(002) сильно возрастали, а пики Pd(002) и β-Co(002) исчезали полностью (рисунок 18,с). Это предполагает завершение синтеза CoPd(001) кристаллитов, которые наследует (001) ориентацию исходных β-Co(001) плёнок. Отсутствие сверхструктурного (001) рефлекса подтверждает, что сформированная CoPd фаза является неупорядоченной. Путем асимметричного сканирования отражений {113} определено эпитаксиальное соотношение (10) синтезированных CoPd(001) кристаллитов на подложке MgO(001) после отжига при 650 °С (рисунок 18, d) и их схематическое изображение приведено на рисунке 19, б.

$$\text{CoPd}(001)[100] \parallel \text{MgO}(001)[100] \quad (10)$$

Такое же эпитаксиальное соотношение (10) образуют неупорядоченные CoPd(001) фазы, полученные при различных условиях осаждения на MgO(001) подложки [87]. Из пика CoPd(002) определен параметр решётки CoPd фазы $a = 0.37135(4)$ нм, который близок к значению CoPd сплава массивных образцов.

3.2. Эволюция магнитокристаллографической анизотропии в эпитаксиальных Pd/ α-Co(110 и Pd/β-Co(001) и плёнках

Константы двуосной магнитной анизотропии в плоскости $K^{\text{Pd}/\alpha\text{-Co}(110)}$ и $K^{\text{Pd}/\beta\text{-Co}(001)}$ исходных Pd/α-Co(110) и Pd/β-Co(001) плёнок, содержащих кристаллиты, которые представлены на рисунке 17,а и рисунке 19,а равны константам магнитокристаллографической анизотропии $K_2^{\alpha\text{-Co}}$ и $K_1^{\beta\text{-Co}}$ соответственно. На рисунок 20 приведены эффективные константы магнитной анизотропии $K_{\text{eff}}^{110} = K^{\text{Pd}/\alpha\text{-Co}(110)}/K_2^{\alpha\text{-Co}}$ и $K_{\text{eff}}^{001} = K^{\text{Pd}/\beta\text{-Co}(001)}/K_1^{\beta\text{-Co}}$ от температуры отжига T для Pd/α-Co(110) и Pd/β-Co(001) образцов соответственно.

В пределах экспериментальной точности до температуры 400 °С значения анизотропий $K_{eff}^{110}(T)$ (рисунок 20, а) и $K_{eff}^{001}(T)$ (рисунок 20, б) не зависели от температуры отжига T . При температурах отжига выше 400 °С уменьшение абсолютных значений констант K_{eff}^{110} (рисунок 20, а) и K_{eff}^{001} (рисунок 20, б) от температуры отжига T связано с началом перемешивания Pd и Co слоёв и синтезом CoPd фазы. Это согласуется с данными электрического сопротивления (рисунок 15) и рентгеновской дифракции (рисунок 14,16,18), которые показывают температуру инициирования реакции палладия с кобальтом $T_{in} \sim 400$ °С.

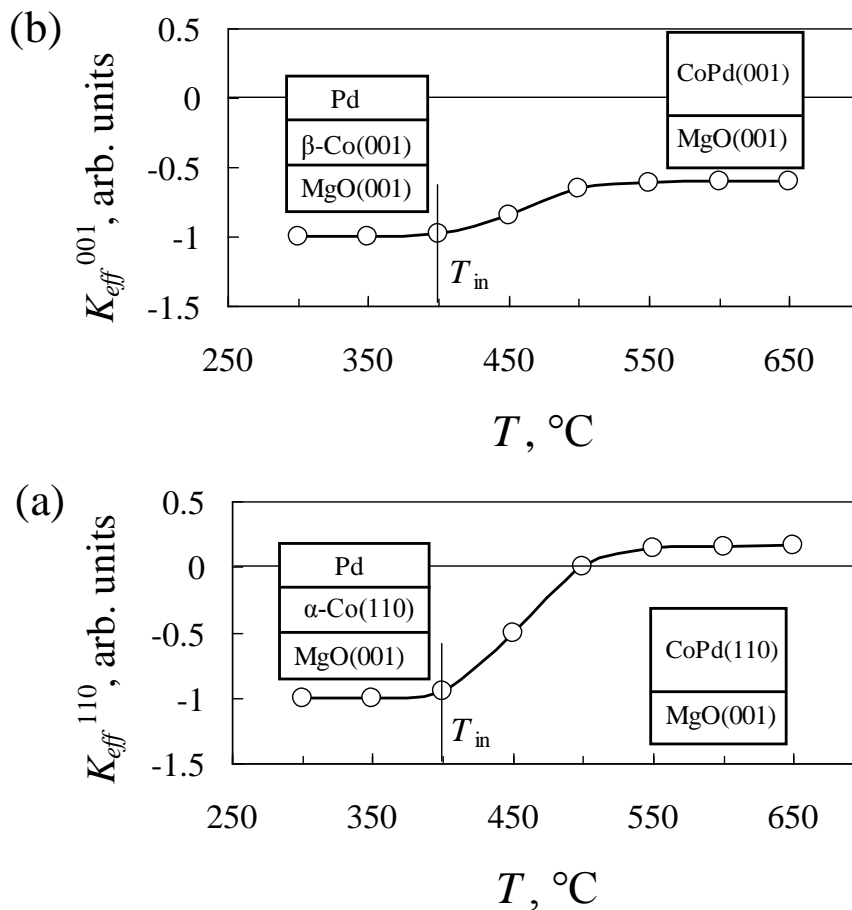


Рисунок 20. Зависимости констант магнитной анизотропии K_{eff}^{110} , K_{eff}^{001} от температуры отжига T и схематические диаграммы для Pd/ α -Co (110) и Pd/ β -Co(001) плёнок, соответственно. Изменения K_{eff}^{110} , K_{eff}^{001} начинаются при температуре инициирования $T_{in} \sim 400$ °С твёрдофазной реакции между пленками Pd и Co и заканчиваются при температуре ~ 650 °С.

Как показано выше после отжига при 650 °С реакция между Pd и Co заканчивается полностью и в Pd/ α -Co(110) плёнках формируется четыре варианта CoPd(110) кристаллитов (рисунок 17, b), которые растут на поверхности MgO(001) и удовлетворяют эпитаксиальному соотношению (8). Известно также, что четыре варианта Fe(110) кристаллитов растут на Cu(001), следуя эпитаксиальному соотношению Питча Fe(110) \langle -111 \rangle ||Cu(001) \langle 110 \rangle . Плотность энергии магнитной анизотропии $E(\varphi)$ обменносвязанных CoPd (110) кристаллитов, удовлетворяющих эпитаксиальному соотношению (8) описывается аналогичным выражением, рассчитанным для Fe(110) кристаллитов, находящихся в соотношении Питча [88-89].

$$E(\varphi) = K^{\text{CoPd}(110)} \sin^2\varphi \cos^2\varphi = 3/4 (K_1^{\text{CoPd}} \cos 4\theta \sin^2\varphi \cos^2\varphi) \quad (11)$$

где φ - угол между намагниченностью M_S и направлением [100] MgO, θ - угол разориентации CoPd (110) кристаллитов относительно [100] и [010] направлений MgO(001) (рисунок 17, b). Из выражения (11) следует, что значение $K^{\text{CoPd}(110)}$ константы двухосной магнитокристаллической анизотропии CoPd(110) кристаллитов, удовлетворяющих эпитаксиальному соотношению (7) (рисунок 17, b), определено значением K_1^{CoPd} первой константой магнитокристаллической анизотропии CoPd сплава.

$$K^{\text{CoPd}(110)} = 3/4 (K_1^{\text{CoPd}} \cos 4\theta) \quad (12)$$

Для CoPd(110) кристаллитов, удовлетворяющих эпитаксиальному соотношению (8), угол $\theta = 35.25^\circ$ (рисунок 17, b). Подставляя в выражение (12) экспериментальное значение $K_{\text{eff}}^{\text{Pd}/\alpha\text{-Co}} (T = 650 \text{ }^\circ\text{C}) = K^{\text{Co}(110)} = + (1.0 \pm 0.4) \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ (рисунок 20,а) и $\theta \cong 35.25^\circ$ (рисунок 17,б), и учитывая отношение 1.3 объёма плёнки Pd к объёму плёнки Co, мы получим величину первой константы магнитокристаллографической анизотропии $K_1^{\text{CoPd}} = - (1.6 \pm 0.4) \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3 \text{ CoPd}$

сплава. Важно заметить, что следуя выражению (12) константа $K^{\text{CoPd}(110)}$ имеет разный знак с константой K_1^{CoPd} . Это соответствует смене знака в зависимости.

$K_{\text{eff}}^{\text{Pd}/\alpha\text{-Co}}(T)$ (рисунок 20, а) при синтезе CoPd(110) кристаллитов в Pd/ α -Co(110) пленках. Значение константы $K_1^{\text{CoPd}} = - (1.6 \pm 0.4) \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$, хорошо согласуется со значением, найденным из зависимости $K_{\text{eff}}^{\text{Pd}/\beta\text{-Co}}(T = 650 \text{ }^\circ\text{C})$ (рисунок 20, б) для CoPd(001) плёнок. То есть в пределах экспериментальной точности эпитаксиальные плёночные системы CoPd (110) (рисунок 17, б) и CoPd (001) (рисунок 19, б) дают одинаковую оценку первой константы магнитокристаллографической анизотропии неупорядоченной CoPd фазы $K_1^{\text{CoPd}} = - (1.6 \pm 0.4) \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$. Однако эта величина более чем в два раза меньше значения для CoPd массивных образцов. Причины значительной разницы в значениях K_1^{CoPd} остаются не ясными [90].

В работах [43-65] было показано, что твердофазные реакции в двухслойных тонких плёнках стартуют при минимальных температурах T_K структурного твердофазного превращения первой фазы ($T_{in} = T_K$), образующейся в продуктах реакции. Например, твердофазные реакции в плёнках Pt/Co Cu/Au и Pd/Fe стартуют при температуре фазового перехода порядок-беспорядок в Pt-Co, Cu-Au, Pd-Fe системах, а в плёнках Ni/Ti, Au/Cd, Al/Ni и Mn/Fe при температурах обратного мартенситного перехода A_s в Ni-Ti, Au-Cd, Al-Ni и Mn-Fe системах соответственно. Это правило выполняется и для других структурных превращений. На основании этого можно предположить существование структурного фазового перехода при температуре $\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ в районе эквиатомного состава Co-Pd системы. Этот переход может быть связан с существованием мартенситного или порядок-беспорядок превращения в Co-Pd системе.

Известно, что в чистом Co и некоторых сплавах на основе Co, таких систем как Co-Ni, Co-Al, Co-Mn, Co-Ge и Co-Cu происходят $\beta \leftrightarrow \alpha$ мартенситные превращения. В чистом Co температура обратного мартенситного превращения $A_s = 429\text{-}445^\circ\text{C}$ близка к температуре инициирования T_{in} твердофазной реакции в поликристаллических Pd/Co и эпитаксиальных Pd/ α -Co(110), Pd/ β -Co(001) пленках. Это предполагает следующий сценарий синтеза CoPd фазы. При

повышении температуры подложки T выше температуры обратного мартенситного перехода $A_s \sim 400$ °C на Co/Pd интерфейсе образуется аустенитная CoPd фаза путем миграции атомов Pd в поликристаллический слой Co или эпитаксиальные β -Co(001) и α -Co(110) слои. Однако уменьшение температуры подложки до температуры жидкого азота не приводит к переходу аустенитной CoPd фазы в мартенситную CoPd фазу. Это предполагает, что мартенситное превращение или подавлено в CoPd сплаве или температура прямого $\beta \rightarrow \alpha$ мартенситного перехода M_s находится ниже -196 °C. Например, в Co-Ni системе аустенитная CoNi фаза превращается в мартенситную фазу при охлаждении до температуры жидкого азота.

Твёрдофазный синтез CoPd сплава в Co/Pd пленках может быть также определён переходом порядок-беспорядок в Co-Pd системе. Сверхструктура $L1_0$ не обнаружена в массивных Co_xPd_{1-x} образцах. Однако в некоторых публикациях формирование $L1_0$ сверхструктуры наблюдали в Co/Pd(111) плёнках при 560 K и в CoPd плёнках после отжига при 750 °C. Возможно, трудности экспериментального нахождения $L1_0$ сверхструктуры связаны с крайне медленной кинетикой атомного упорядочения в CoPd сплаве. Приведённые выше аргументы не дают однозначного ответа, с каким твёрдофазным превращением связан синтез CoPd сплава в Co/Pd пленках после отжигов выше ~ 400 °C. Однако, несомненно, появление химических взаимодействий между Co и Pd выше 400 °C, приводящих к разрыву химических связей, перемешиванию Co и Pd слоёв и синтезу CoPd фазы, указывает на существование структурного перехода в Co-Pd системе с температурой ~ 400 °C [90].

3.3. Обсуждение результатов исследования CoPd – пленок

В данной работе пленки, представляющие собой твердые растворы Co(Pd) разного состава, получались с помощью твердофазного синтеза, изучались механизмы эпитаксиального роста, формирования кристаллографических осей и устанавливались их ориентационные соотношения с подложкой. Одновременно

со структурными модификациями изучались изменения магнитных и магнитоанизотропных свойств в процессе термообработки, измерялись параметры структурной перестройки в пленочных системах Pd(ГЦК)/Co(ГЦК) и Pd(ГЦК)/Co(ГПУ). Структурные особенности перестройки позволили определить значения констант магнитокристаллографической анизотропии. Дискуссионный вопрос о существовании упорядоченной фазы $L1_0$ в пленках CoPd по результатам исследований решен для используемых условий синтеза пленок и применяемой технологии межслойного химического взаимодействия, описанных выше, формируется фаза твердого раствора без эффектов упорядочения, что соответствует диаграмме состояний (рисунок 21).

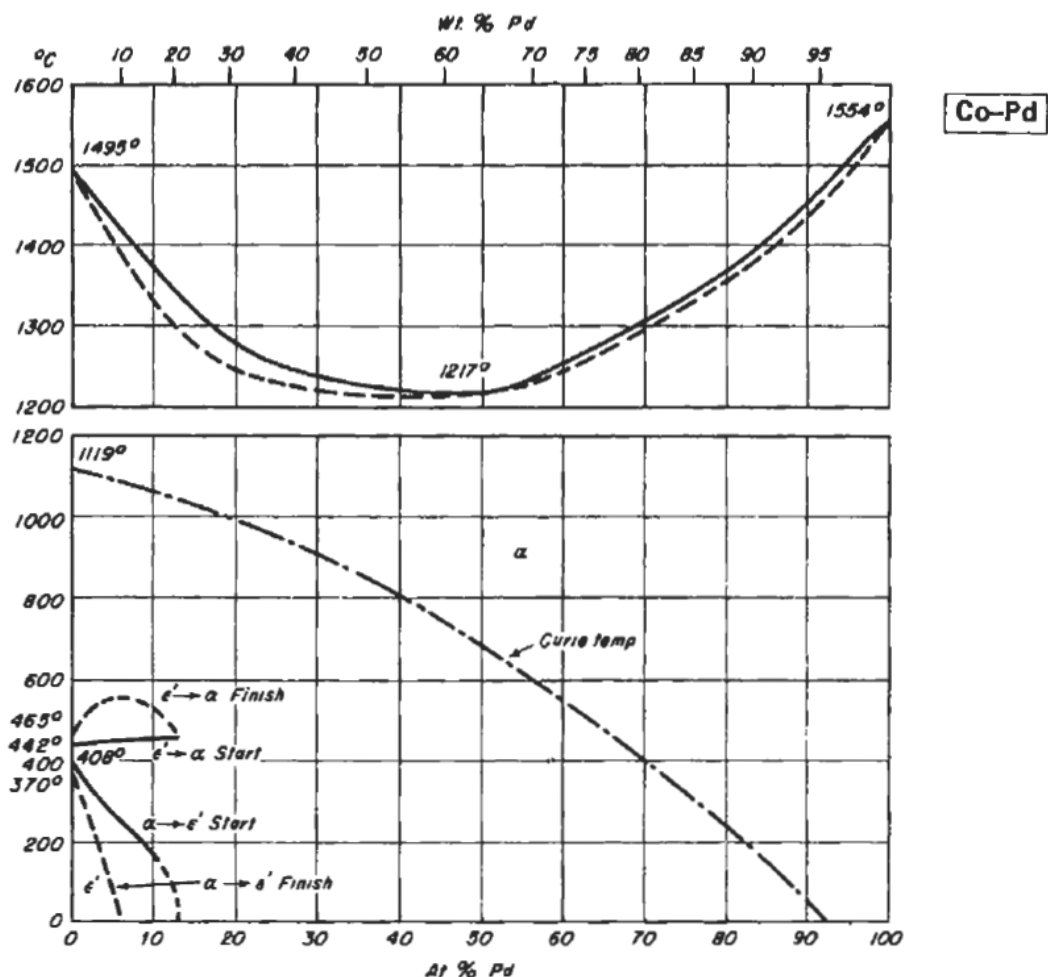


Рисунок 21. Диаграмма состояния пленок системы Co-Pd.

Из результатов исследований структурных и магнитных анизотропных свойств видно, что:

1. Независимо от структурных модификаций кобальта твёрдофазная реакция с образованием неупорядоченного твердого раствора Co(Pd) происходит в температурном диапазоне $T_{an} = 400 - 500$ °С.
2. Для двухслойных α -Co/Pd (110) и β -Co/Pd(001) пленок атомного состава 1Co:1Pd синтез Co(Pd) сплава приводит к следующим эпитаксиальным соотношениям: для α -CoPd (110) \langle -111 $\rangle \parallel$ MgO(001) \langle 100 \rangle и β -CoPd(001)[100] \parallel MgO(001)[100].
3. Обе эпитаксиальные плёночные системы дают одну и ту же оценку первой константы магнитокристаллографической анизотропии неупорядоченного твердого раствора Co(Pd) $K_1_{CoPd} \approx - (1.6 \pm 0.4) \cdot 10^5$ эрг/см³.
4. При термообработке в системе Co/Pd образование фазы $L1_0$ не происходит.

ГЛАВА 4. Плёночные структуры CoCr и CoPt с перпендикулярной анизотропией

4.1. Система CoCr

В четвертой главе представлены исследования возможных механизмов возникновения перпендикулярной анизотропии в плёночных образцах и CoPt, полученных с помощью твердофазного синтеза из двухслойных систем за счет термоотжига. Система CoCr представляет собой перспективный материал для записи сред, так как в этом материале имеется возможность получения магнитной перпендикулярной анизотропии (МПА) относительно плоскости плёнки. В течении многих лет перед исследователями стоял вопрос о механизмах появления МПА, о измерении свойств материала и возможностях практического использования.

В последнее время изыскиваются способы увеличения положительных качеств пленок CoCr за счет добавок, примесей различных элементов. Наиболее удачным является добавление в данный состав платины, а система CoCrPt считается наиболее перспективным материалом для использования в информационных устройствах [65]. В технологическом плане данная система ещё не до конца изучена, тем более, представляется интересным технологический способ получения образцов с использованием межслойных химических реакций. В литературе подобных исследований не имеется. Поэтому в задачу исследований этой главы входило рассмотреть механизмы химических межслойных превращений и проанализировать условия возникновения перпендикулярной анизотропии в пленках более простой системы CoCr [65]. Таким образом, вопросы о механизмах формирования МПА, типа кристаллической структуры в процессе синтеза образцов за счет температурной обработки остаются открытыми, что требует дополнительных исследований.

Синтез поликристаллических пленок Co(Cr). Для изучения магнитных свойств, механизмов появления перпендикулярной магнитной анизотропии первоначально были рассмотрены процессы образования твердых растворов

Co(Cr) в двухслойных структурах Co/Cr с разным атомным соотношением, осажденных на стеклянные подложки. Двухслойные структуры были изготовлены трех типов с различным содержанием Cr: 25, 33 и 50 ат.%. В дальнейшем изготовленные двухслойные структуры подвергались последовательному термическому отжигу в вакууме с интервалом в 100 градусов, начиная с $T = 300$ °C. После каждой стадии отжига снимались структурные и магнитные свойства при комнатной температуре [91].

Намагниченность насыщения. На рисунке 22 показаны зависимости намагниченности насыщения в относительных единицах для пленок трех составов от температуры отжига в вакууме $\sim 10^{-6}$ торр. Длительность каждой ступени отжига длилась примерно 40 мин.

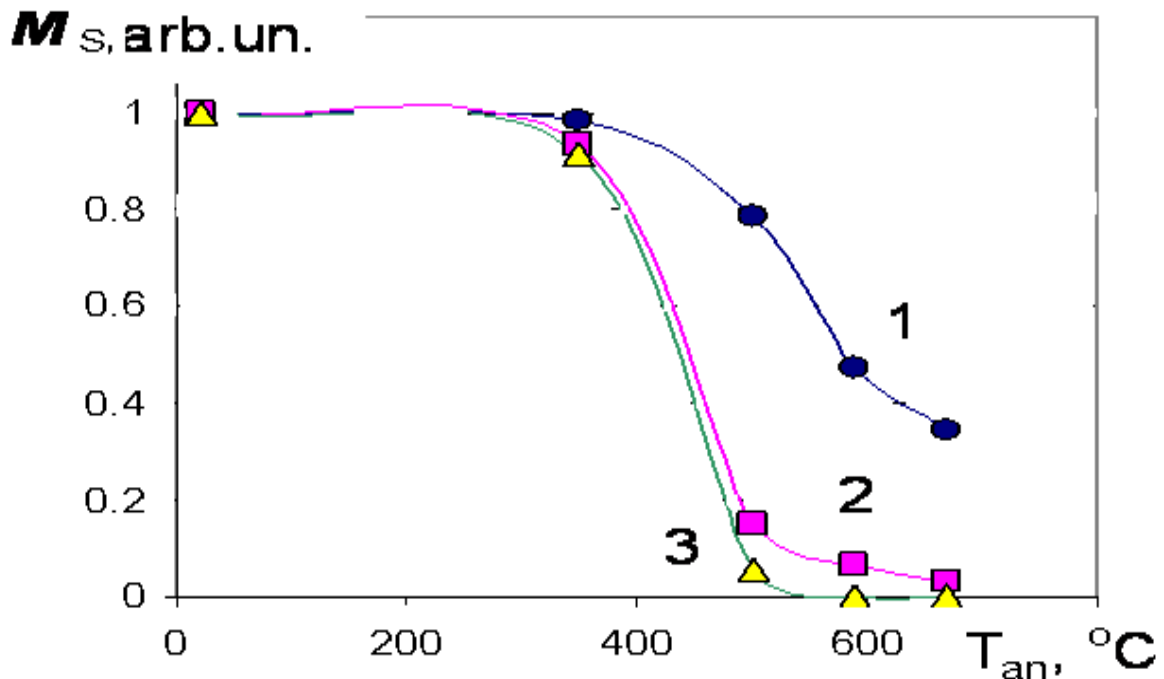


Рисунок 22. Влияние температуры отжига (T) и состава на намагниченность насыщения

(M_S):

1 – Концентрация Cr = 25 ат.%;

2 – 33 ат.%;

3 – 50 ат.%.

Как видно из рисунка, значения намагниченности M_S уменьшаются с повышением температуры отжига, начиная с $T_{ан} > 400$ °С, что связано с началом процесса перемешивания реагентов. Следует отметить, что спад намагниченности тем больше, чем больше содержание хрома в системе.

Совместно с измерениями намагниченности насыщения в этих же образцах были определены с помощью анизометра направления легкой оси в пленках Co/Cr, отожженных при $T \sim 500$ °С (рисунок 23). Увеличение содержания хрома до 33 ат.% способствует выходу вектора намагниченности

из плоскости пленки на угол примерно в 45° . Содержание хрома в системе, равное 50 ат.%, способствует появлению перпендикулярной анизотропии, при этом угол выхода намагниченности близко к 90° .

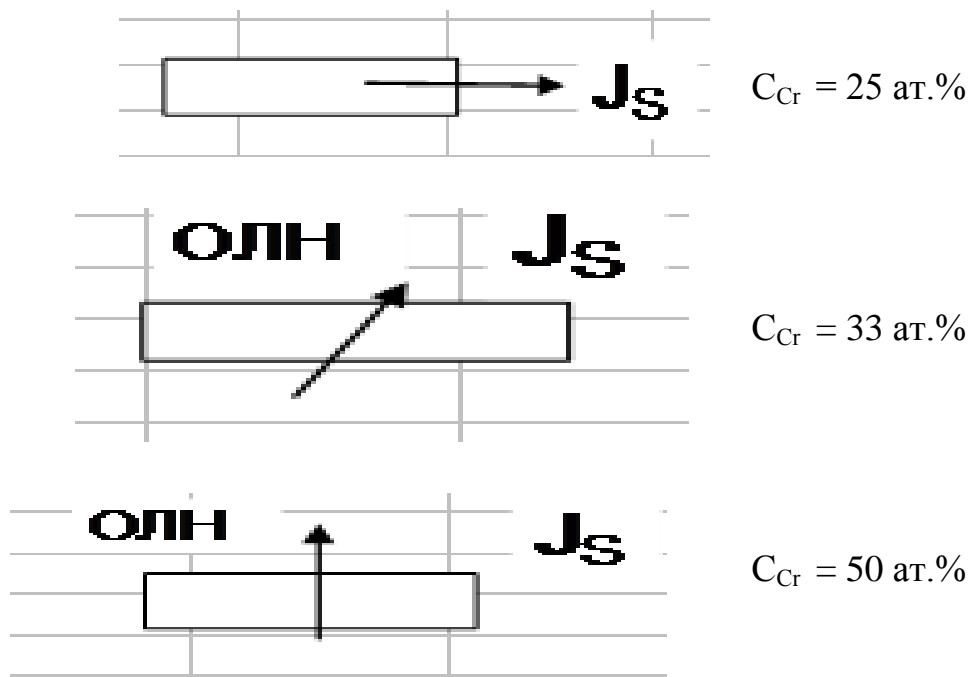


Рисунок 23. Изменение направления анизотропии в пленках Co(Cr), отожженных при $T = 500$ °С, в зависимости от концентрации Cr.

С точки зрения физических свойств, пленочные магнетики — особый объект с максимальным влиянием размагничивающего фактора формы, который препятствует возникновению значительных магнитных потоков в направлении, перпендикулярном плоскости пленки. Поэтому уменьшение значения M_S с необходимостью приводит к уменьшению величины поля плоскостной

анизотропии формы ($H_{\perp} = 4\pi M_S$). Анизотропия формы способствует формированию оси легкого намагничивания (ОЛН) в плоскости пленки. Для появления перпендикулярной магнитной анизотропии в пленочных образцах необходимо, чтобы механизмы, ответственные за перпендикулярную анизотропию преобладали над механизмами, определяющими плоскостную анизотропию ($H_{\perp} > H_{\parallel}$). Уменьшение намагниченности является необходимым условием, однако, для появления МПА необходимо достаточное условие, заключающееся в установлении механизмов, выводящих вектор намагниченности из плоскости. Для установления таких механизмов были проведены рентгеноструктурные исследования [65].

Рентгеноструктурные исследования. Температурная обработка исходных образцов с содержанием хрома $C(\text{Cr}) = 50$ ат. % при $T = 500$ °C приводит к формированию фазы, обладающей гексагональной плотной упаковкой, подобной кристаллографии элементарного кобальта. В представленной таблице 2 приведены сравнительные значения кристаллографических рефлексов элементарного α -Co и вновь синтезированной фазы α -Co(Cr). Сравнивая значения рефлексов для чистого кобальта и синтезированной фазы, можно утверждать, что данная синтезированная фаза представляет собой твердый раствор хрома в кобальте Co(Cr) и обладает гексагональной плотной упаковкой подобно Co, т.е. первый слой Co исходной структуры предопределяет формирование твердого раствора Co(Cr).

Таблица 2. Сравнение значений кристаллографических рефлексов для элементарного α -Co и твердого раствора хрома в кобальте α -Co и α -Co(Cr)

	d(htl)	d(htl)	d(htl)	d(htl)
α -Co	2.18 (100)	2.06 (002)	1.92 (101)	1.49 (102)
α -Co(Cr)	2.156 (100)	2.018 (002)	1.905 (101)	1.443 (102)

На рисунке 24 представлено семейство рентгеновских дифракционных спектров пленок Co(Cr) с содержанием кобальта 50 ат.% при разных температурах отжига. Из рисунка следует, что в процессе твердофазного синтеза

фаза Co(Cr) растет с высокой степенью текстурированности. Основным становится рефлекс (002), который и определяет кристаллографическую *c*-ось гексагональной упаковки. С увеличением температуры отжига степень текстурированности возрастает [65].

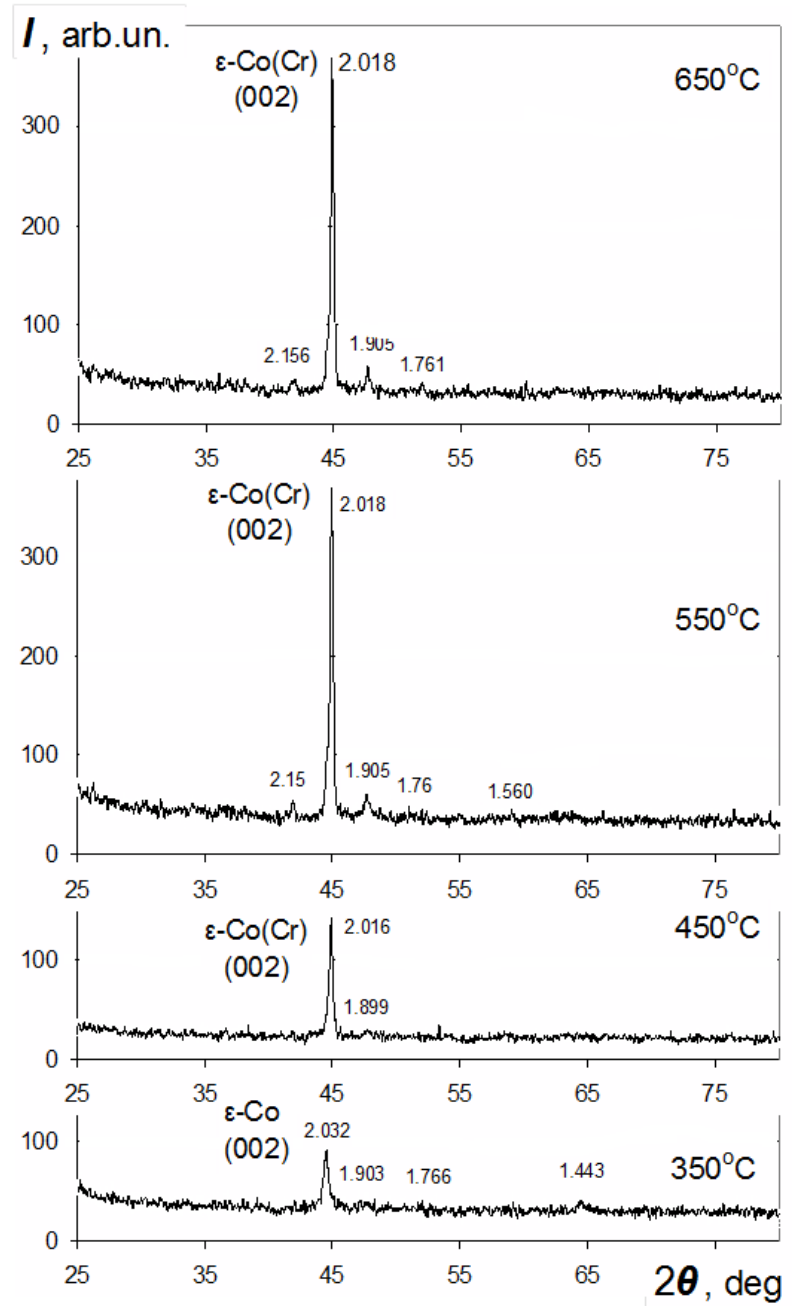


Рисунок 24. Рентгеновские спектры в пленке Co(Cr) состава 50 ат. % в зависимости от температуры отжига.

4.2. Система CoPt

Пленки CoPt с атомным соотношением $\approx 1/3$. Большое число публикаций по исследованиям пленок CoPt приходится на образцы эквиатомного состава, полученные на монокристаллических подложках (чаще всего – MgO). Сверхвысокие значения магнитокристаллической анизотропии – первая константа которой K_1 обусловлена тетрагональным искажением решетки по c -оси при упорядочении кристаллической решетки (формировании $L1_0$ -фазы). Перпендикулярная магнитная анизотропия объясняется направлением оси тетрагонального искажения в нормальном направлении относительно подложки при росте ГЦК-решетки конденсата «куб на куб».

Вклад красноярских и уральских ученых. В исследовании фундаментальных и прикладных свойств CoPt сплавов большое значение имели работы красноярских и уральских ученых.

а. Свойства CoPt материалов для перпендикулярной записи информации.

ФТТ, 2010 г. Т. 52, В. 11, С. 2128-2130, Е.М. Артемьев и др.

ЖТФ, 2004 г. Т. 74, В. 4, С. 53-57, П.Д. Ким, И.А. Турпанов, С.В. Столяр и др.

ЖТФ, 2008 г. Т. 78, В. 10, С. 129-131, Е.М. Артемьев, Л.В. Живаева.

б. Высокоанизотропные материалы (для создания постоянных магнитов, сред для информационных технологий и др.).

Appl. Phys. Lett., 2013 г. В. 103, С.В. Комогорцев, Р.С. Исхаков, В.И., Юшков и др.

Письма в ЖТФ, 2004 г. Т. 30, В. 2, С. 6-11, П.Д. Ким, С.В. Столяр, Р.С. Исхаков, И.А. Турпанов и др.

в. Тетрагональное искажение по оси «С» в упорядоченных соединениях CoPt- $L1_0$.

ФТТ, 1971 г., Т. 13, С. 3334, Л.И. Квеглис, В.С. Корчмарь и др.

ФММ, 1989 г., Т.67. №1, С. 79-84, В.В. Майков, А.Е. Ермаков, Г.В. Иванова, В.И. Храбров, Л.М. Магат.

г. Изучение доменной структуры (множественное двойникование).

ФММ, 2000 г. Т.90, №3, С. 31-50, Н. И. Власова, Г. С. Кандаурова, Н. Н. Щеголева и др.

УФН, 1992 г., Т. 162, В. 5, С. 161-197, Н.И. Власова, Г.С. Кандаурова, Л.Г. Оноприенко и др.

д. Упорядочение и магнитная анизотропия в наночастицах CoPt .

Appl. Phys. Lett., 2013 г. В. 103, С.В. Комогорцев, А.А. Зимин, Е.Ю. Филатов, С.В. Коренев и др.

ЖММ, 2016 г. в. 401, с. 236-241. С.В. Комогорцев, Р.С. Исхаков, Е.В. Еремин, Ю.В. Шубин и др.

е. Наведенная магнитная анизотропия.

ЖММ, 1995 г., Т. 146, С. 214-216, А.Н. Сорокин, А.В. Свалов и др.

Письма в ЖЭТФ, 2015 г. Т. 102, В. 6, С. 393-398, В.Г. Мягков, В.С. Жигалов, Л.Е. Быкова и др.

ж. Твердофазный синтез.

ФТТ, 2017 г. Т. 59, В. 2, С. 379-384, В.С. Жигалов, В.Г. Мягков, Л.Е. Быкова и др.

Во многих публикациях также сообщается о формировании ПМА в образцах CoPt_3 (с соотношением реагентов $\text{Co/Pt} = 1/3$) В данной части 4-главы исследуется возможности формирования и механизмы появления ПМА в двухслойных пленках такого же состава, в которых первый слой состоял из кобальта, изготовленных по методу твердофазного синтеза.

Магнитные измерения. На рисунке 25 представлена зависимость коэрцитивной силы от температуры отжига. Из рисунка видно, что максимум значений коэрцитивной силы H_c , равный 10 кЭ, приходится на температурный диапазон от 500 до примерно 750 °С. В этом же диапазоне температур отжига пленки имеют перпендикулярную форму магнитной анизотропии. Для объяснения причин возникновения особенностей необходимо было их сопоставить с формированием фазовой последовательности при ТФС с помощью рентгеновских измерений

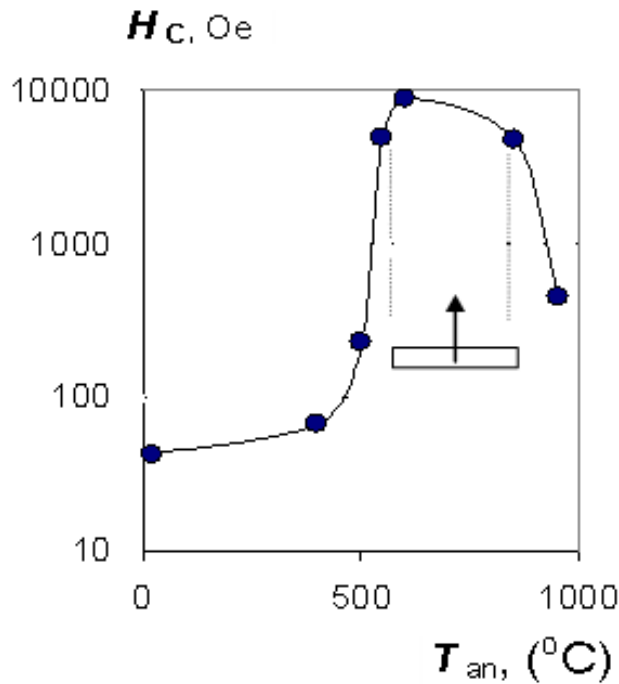


Рисунок 25. Зависимость коэрцитивной силы в системе двухслойных пленок **Pt(200)/β-Co(200)** от температуры отжига. На вставке указан температурный диапазон существования перпендикулярной анизотропии.

Рентгеновские измерения. Для понимания причин возникновения ПМА были проведены рентгеновские измерения для разных температур отжига. На рисунке 26 представлены дифрактограммы исходного двухслойного образца Co/Pt и дифрактограммы с этого же образца после отжигов при $T = 500$ °C и 850 °C. Исходный образец содержал только рефлексы β -Co(001) и Pt(111) (рисунок 26, а), что указывает на Pt(111)/ β -Co(001)/MgO(001) эпитаксиальный рост обоих слоев.

При увеличении температуры отжига до 500 °C в системе двухслойной эпитаксиальной Pt(200)/ β -Co(200)/MgO плёнки формируется упорядоченная фаза $L1_0$, о чем свидетельствуют рефлексы (200), (002) и сверхструктурный рефлекс (001) (рисунок 26, б). Сформированная фаза растет c -осью перпендикулярно к плоскости подложки («куб» на «куб»), обеспечивая перпендикулярную магнитную анизотропию, высокие значения коэрцитивной силы (рисунок 25). Следует отметить, что $L1_0$ -фаза имеет состав, близкий к эквиатомному 1/1, поэтому можно предположить, что оставшаяся часть платины в синтезе фазы не участвует, оставаясь в виде элементарной Pt. Увеличение температуры отжига

вплоть до 850 °С приводит к формированию другой (гексагональной) фазы, при этом как видно из рисунка 26, в уменьшается величина H_C более чем в 10 раз [92].

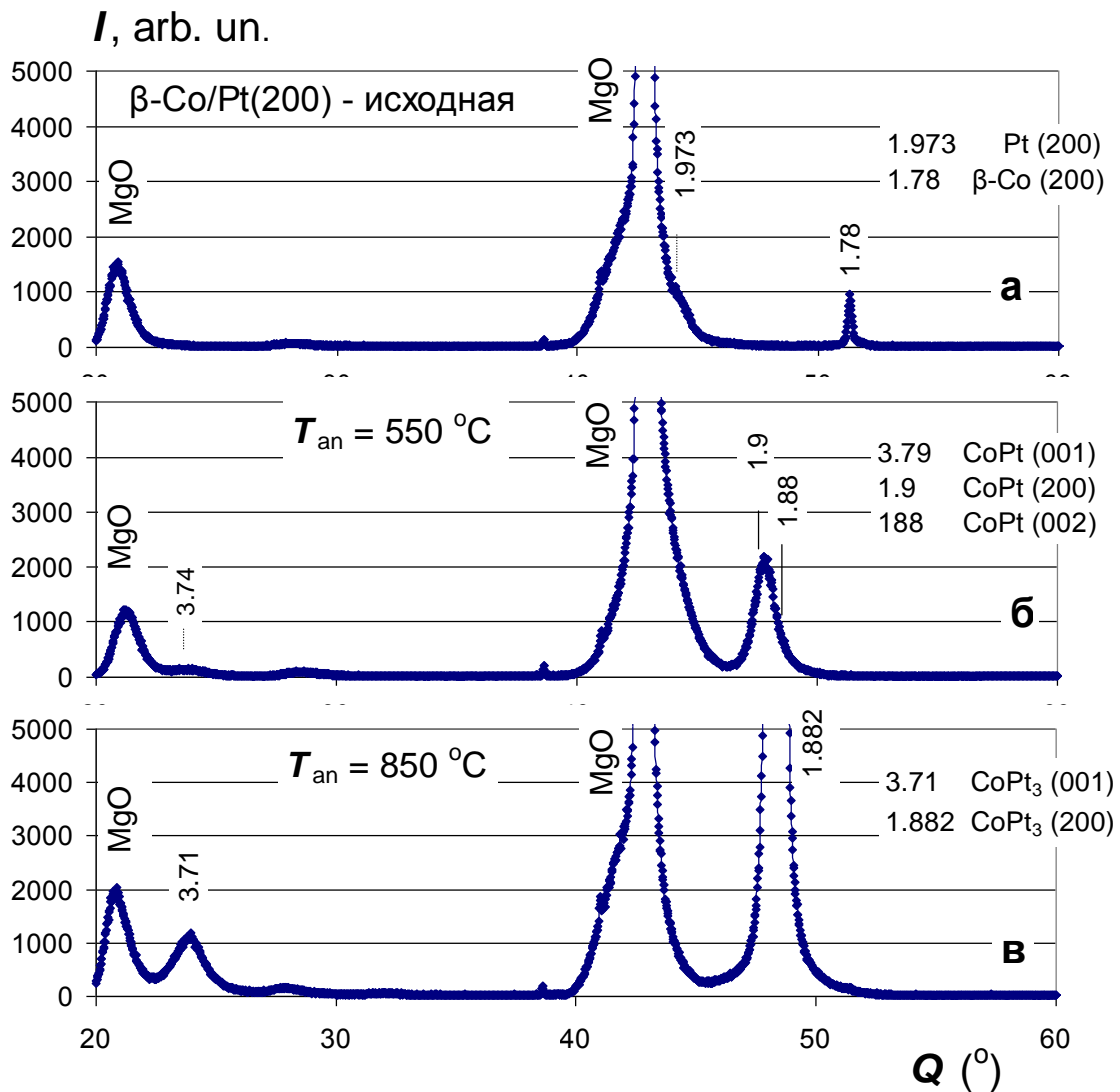


Рисунок 26. Рентгеновские спектры, демонстрирующие процесс твердофазного синтеза упорядоченной пленки (CoPt-L1₀) под влиянием температуры.

4.3. Обсуждение результатов исследований

Таким образом, твердофазный синтез в системе Co/Cr приводит к образованию фазы твердого раствора хрома α -Co(Cr) с направлением c -оси (рефлекс (002) нормально плоскости пленки на базе гексагонального кобальта α -Co в качестве первого слоя. Такая текстура роста предопределяет образование

перпендикулярной магнитной анизотропии в пленках α -Co(Cr) [63]. Основные выводы по пленкам Co(Cr), изготовленных с использованием межслойных Co/Cr химических взаимодействий, следующие:

1. Синтезированные пленки α -Co(Cr) состава 50 ат.% Cr обладают перпендикулярной магнитной анизотропией (ПМА).

2. Механизмом появления ПМА является текстурированный рост пленки c -осью нормально к плоскости пленки и уменьшение M_s .

В двухслойной пленке Co/Pt в процессе отжига за счет химических взаимодействий последовательно формируется две фазы: $L1_0$ -CoPt при $T \sim 500^\circ\text{C}$ и $L1_2$ -CoPt₃ в точном соответствии с диаграммой фазовых состояний (рисунок 27). Образование $L1_0$ -CoPt фазы, обладающей тетрагональным искажением, приводит к образованию высоких значений анизотропии нормально к плоскости пленки и большой коэрцитивной силы. Уменьшение коэрцитивной силы и трансформация направления анизотропии в плоскость пленки, на наш взгляд, связано с формированием упорядоченной ГЦК фазы $L1_2$ -CoPt₃.

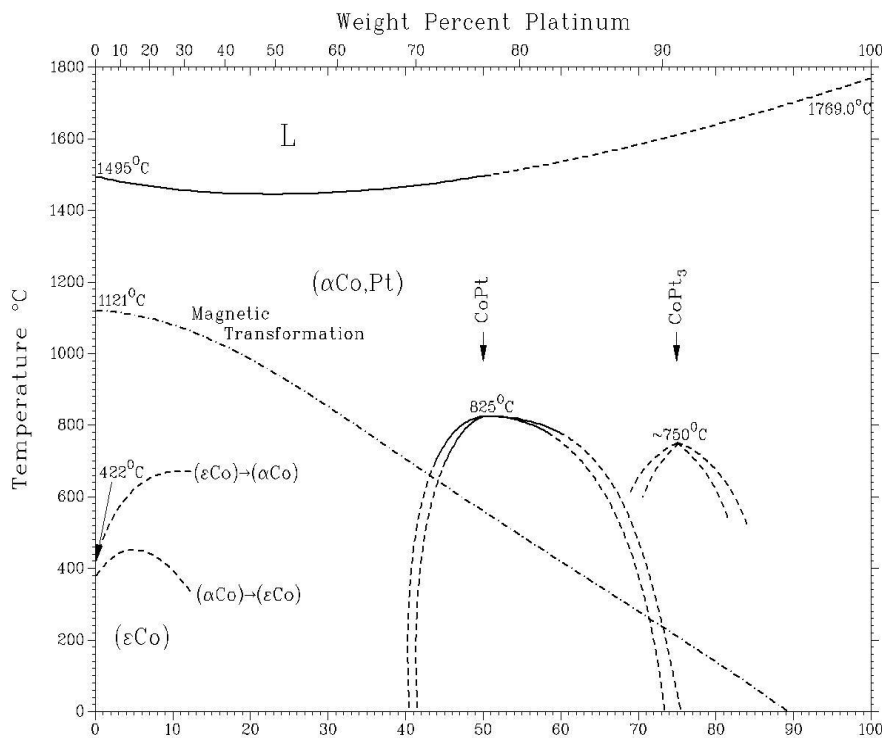


Рисунок 27. Диаграмма фазовых состояний для пленок системы Co-Pt.

ГЛАВА 5. Вращающаяся и конусообразная кристаллографическая магнитная анизотропии в системе CoPt(111)

Наряду с перпендикулярной анизотропией в пленках CoPt, изучаемой в главе 4, в **пятой главе** приведены исследования магнитных свойств и возможных механизмов вращательной магнитной анизотропии на примере пленочной гибризированной структуры, состоящей из двух фаз $L1_2\text{CoPt}_3(111) + L1_0\text{CoPt}(111)$. Вращающаяся магнитная анизотропия изучалась различными исследователями [9, 64]. Магнитная вращающаяся анизотропия (МВА) была открыта в первых работах, изучавших магнетизм в тонких плёнках, и состоит в том, что легкая ось следует за направлением магнитного поля.

В отличие от других видов анизотропий, МВА не описывается синусоидальным законом, и поэтому нет однозначной характеристики её величины. Часто для характеристики МВА используется поле H^{rot} , которое находится как разница $H^{\text{rot}} = H_k^{\text{dyn}} - H_k^{\text{stat}}$ между динамическим полем магнитной анизотропии H_k^{dyn} , измеренной ферромагнитным резонансом и статическим полем магнитной анизотропии H_k^{stat} .

При измерении методом крутящих моментов характеристикой МВА может служить величина L^{rot} , которая определяется как средняя величина крутящего момента при больших углах вращения магнитного поля. Литературный обзор показывает, что источник МВА может быть связан с существованием страйповой доменной структурой обменного взаимодействия между антиферромагнитными и ферромагнитными зёрнами [9].

Однако в настоящее время нет общепринятой интерпретации механизмов МВА. Вращающаяся анизотропия в тонких пленках отличается от обычной анизотропии тем, что в последнем случае легкую ось можно повернуть только путем отжига и охлаждения в магнитном поле замораживанием корреляций между спинами [9]. Вопрос о механизмах появления магнитной вращательной анизотропии по существу остается открытым. Нами предполагается, что возможно таковым

механизмом может быть обменная связь между магнито жесткой и магнито мягкой фракциями. Для этого основная часть пятой главы посвящена созданию гибридизированной системы $L1_0$ -CoPt и $L1_2$ -CoPt₃ и исследованию ее магнитоанизотропных свойств [17].

5.1. Рентгеноструктурные исследования системы Co/Pt \approx 1/3

Первоначально были синтезированы образцы с соотношением реагентов Co/Pt = 1/3. На рисунке 28а представлены дифрактограммы исходного двухслойного образца Co/Pt и дифрактограммы с этого же образца после отжига при $T = 550$ °C и 850 °C (рисунок 28, б и в) [92].

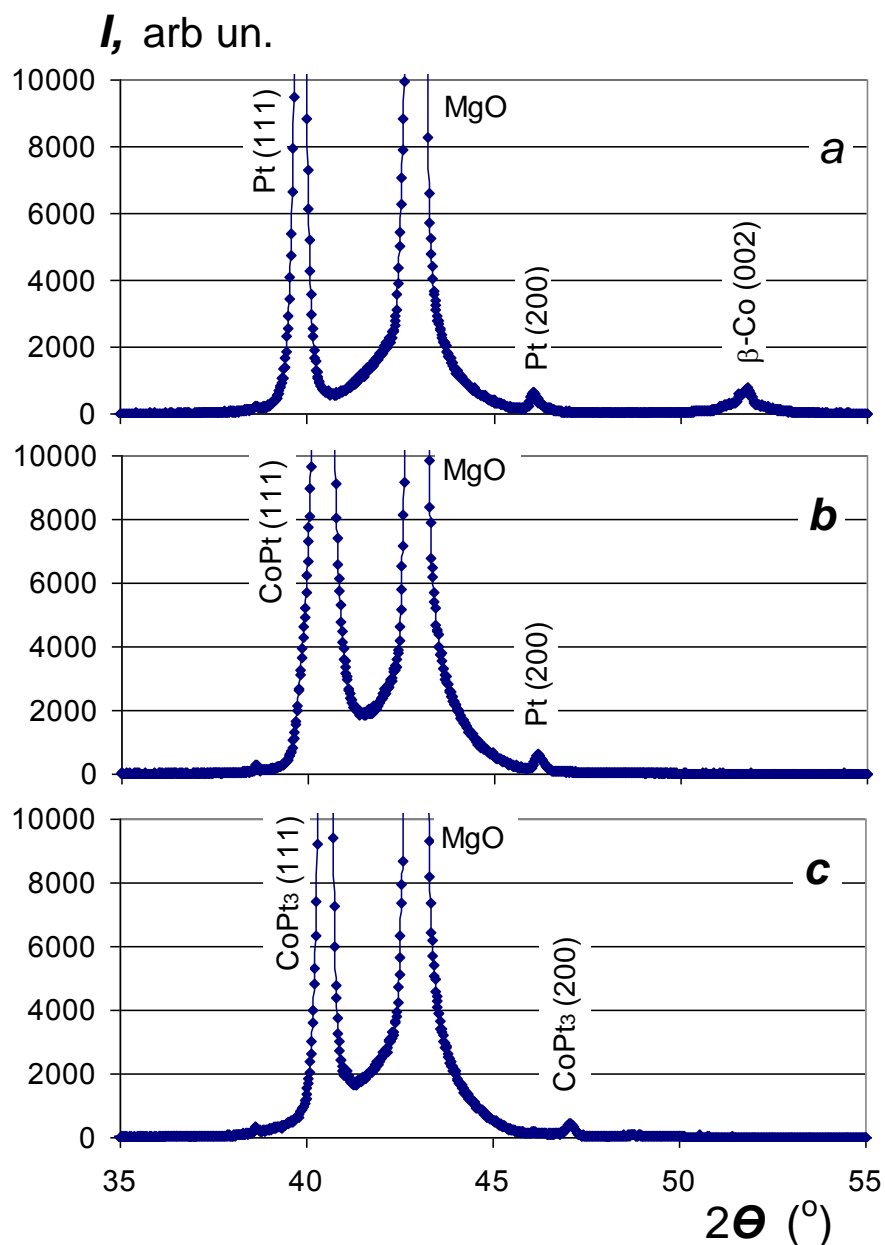


Рисунок 28. Формирование фазы $\text{CoPt}_3(111)$ при отжиге двухслойной системы Co/Pt с атомным соотношением элементов 24/76, осажденной на подложке - MgO :

a – исходная слоистая структура $\text{MgO}(001)/\text{Pt}(111)/\beta\text{-Co}(001)$;

b – пленка $\text{CoPt}(111)$ после отжига при $550\text{ }^\circ\text{C}$.

c – пленка $\text{CoPt}_3(111)$ после отжига при $850\text{ }^\circ\text{C}$.

Исходный образец содержал только рефлексы $\beta\text{-Co}(001)$ и $\text{Pt}(111)$ (рисунок 28,a), что указывает на $\text{Pt}(111)/\text{Co}(001)/\text{MgO}(001)$ эпитаксиальный рост. Анализ рентгеновских измерений показывает, что слои Co и Pt растут в соответствии с

ориентационными соотношениями $\text{Pt}(111)[-110] \parallel \beta\text{-Co}(001)[110] \parallel \text{MgO}(001)[001]$. Значения коэрцитивной силы $H_C \sim 100$ Ое, константы K_4 , и ориентационные соотношения $\beta\text{-Co}[001] \parallel \text{MgO}(001)[001]$ были типичными для $\text{Co}(002)$ плёнок на $\text{MgO}(001)$, полученных различными способами [92]. Последующее осаждение $\text{Pt}(111)$ слоя не меняло магнитных характеристик первоначальной кобальтовой плёнки.

Эпитаксиальные ориентации кристаллитов $\text{CoPt}(111)$ и $\text{CoPt}_3(111)$ были определены с помощью рентгенографических исследований с использованием φ -сканирования. На рисунке 29 приведены результаты асимметричного φ -сканирования отражений (113) от подложки MgO (с) и отражений $\{311\}$ от $\text{Pt}(111)$ и $\beta\text{-Co}(001)$ в исходной двухслойной пленке состава 3/1.

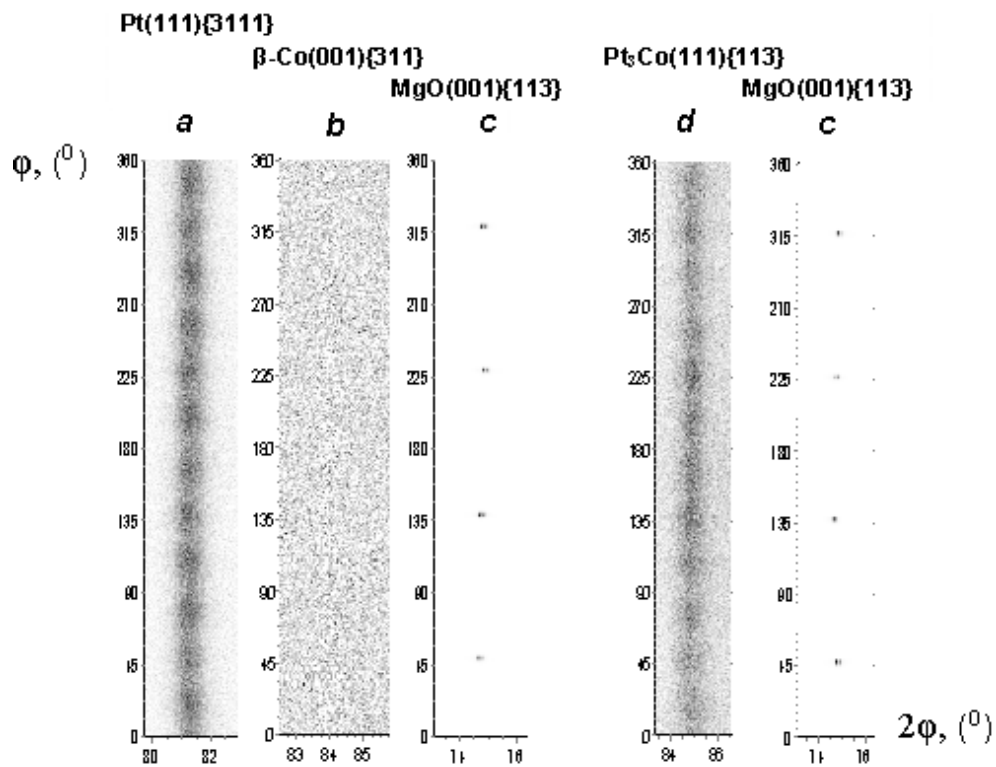


Рисунок 29. Результаты асимметричного φ -сканирования отражений $\{311\}$ от кристаллитов $\text{Pt}(111)$ и тех же отражений от пленки $\text{CoPt}_3(111)$ – (a, d), отражения $\{113\}$ от подложки MgO (c), температура синтеза $\text{CoPt}_3(111) \sim 850$ °С.

Интересно отметить, что такое рентгеновское исследование при повороте образца относительно рентгеновского луча на 360° показывает 12 затенений, что

говорит о кристаллографической регистрации плоскости Pt(111) 12 раз. Отжиг при $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к формированию CoPt_3 -фазы. Отметим, что φ -сканирование синтезированной фазы также показывает аналогичные 12 затенений, что свидетельствует о росте CoPt_3 -фазы на базе Pt(111)-пленки.

5.2. Магнитные исследования системы $\text{Co/Pt} \approx 1/3$

Кривые крутящих моментов для исходного образца и для образцов, полученных при температурах отжига $T = 500$ и $850 \text{ }^\circ\text{C}$, представлены на рисунке 30, *a*, *b* и *c*, соответственно. Анализ исходной двухосной пленки показал, что слой кубического кобальта имеет двухосную анизотропию $K_1(\beta\text{-Co})$ с лёгкими осями, направленными вдоль $[110]$ и $[1-10]$ подложки $\text{MgO}(001)$ и имеет значение первой константы анизотропии $\sim 5.0 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$, совпадающей с первой константой магнитокристаллографической анизотропии массивного кобальта [92].

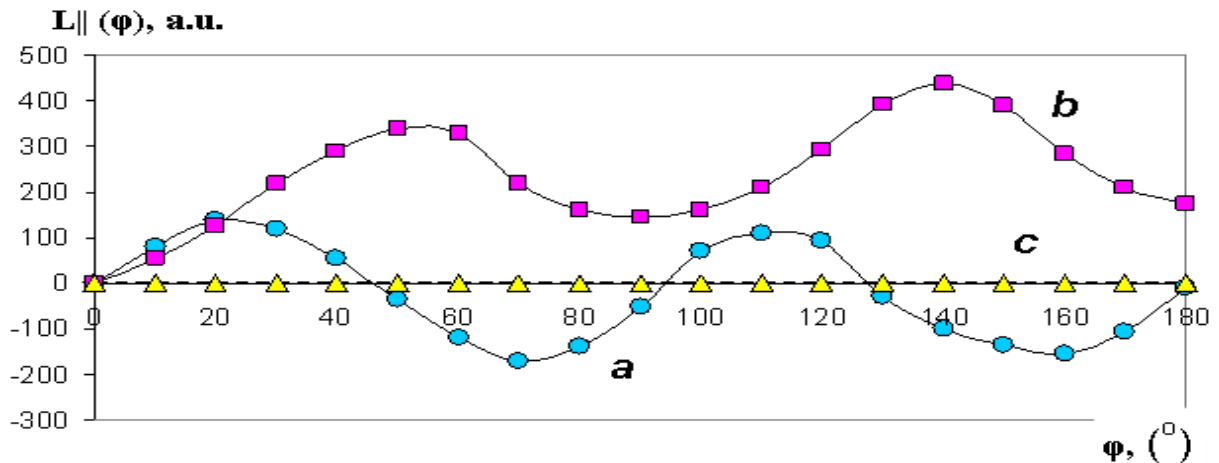


Рисунок 30. Эволюция кривых крутящего момента $L_{||}$ в плоскости $\beta\text{-Co}(001)/\text{Pt}(111)/\text{MgO}(001)$ плёночной системы: исходный образец (*a*), после отжига при $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ (*b*) и $850 \text{ }^\circ\text{C}$ (*c*).

Из анализа кривых крутящих моментов для пленок, синтезированных путем отжига при 550 – (рисунок 30, *b*) и $850 \text{ }^\circ\text{C}$ – (рисунок 30, *c*), видно, что в пленке,

отожженной при $T = 550$ °С, сохраняется характерный для исходной пленки тип плоскостной анизотропии (двухосность), однако появляется особенность, заключающаяся в том, что кривая крутящих моментов не пересекает ось нулевых значений. В литературе эта особенность называется магнитной вращательной анизотропией (МВА) и означает, что анизотропия наводится магнитным полем.

Суть магнитной вращательной анизотропии заключается в том, что легкая ось EA_0 (рисунок 31), первоначально установленная в произвольном направлении в плоскости пленки, при повороте магнитного поля величинной более коэрцитивной силы на угол φ поворачивается и устанавливается в новое положение EA_φ , отставая от направления магнитного поля на угол α . Вновь занятое направление магнитного момента фиксируется в качестве нового направления легкой оси.

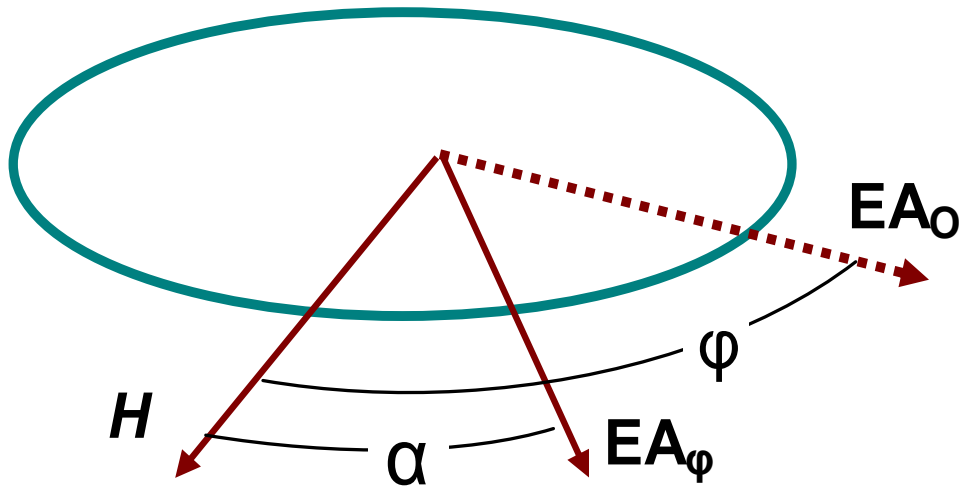


Рисунок 31. Принцип вращательной магнитной анизотропии.

В пленке, отоженной при $T = 850$ °С, полностью отсутствуют анизотропные магнитные свойства в силу кубической симметрии синтезированного образца $CoPt_3$ (111) – (рисунок 30, *c*), где параметры решетки $a = b = c$ [9, 17].

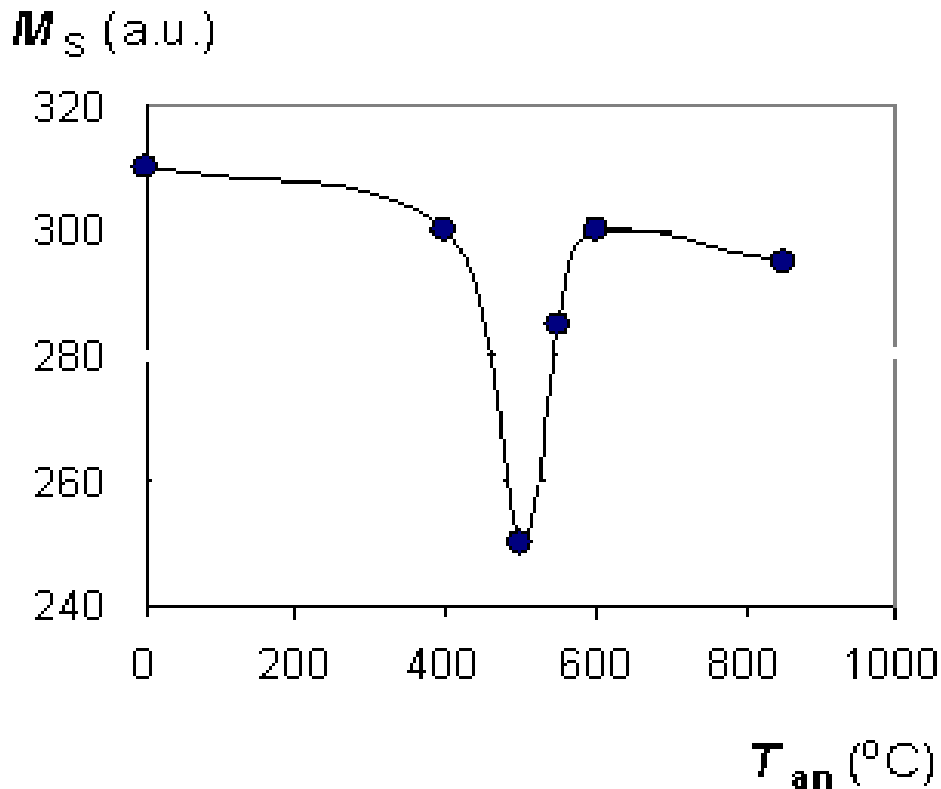


Рисунок 32. Зависимость намагниченности насыщения от температуры отжига в относительных единицах относительно намагниченности исходной структуры.

Наличие МВА в пленке, отожженной при 550 $^{\circ}\text{C}$, предполагает начало формирования некоторой доли высокоанизотропной $L1_0$ -фазы (рисунок 30) и CoPt_3 . В пользу предположения о неполном формировании CoPt_3 фазы (при $T = 550$ $^{\circ}\text{C}$) свидетельствует зависимость намагниченности насыщения от температуры отжига (рисунок 32). Температура отжига в 550 $^{\circ}\text{C}$ является началом твердофазной реакции, а сформированная при этом фаза имеет намагниченность примерно на 20 % меньше намагниченности исходной структуры [55] с последующим увеличением M_s . Рост намагниченности может происходить за счет поляризации платины [92].

5.3. Магнитные и магнитоанизотропные исследования системы $\text{Co/Pt} \approx 1/1$

Для получения кубического соединения CoPt , упорядоченного по типу $L1_0$ с тетрагональным искажением необходим эквиатомный состав [92]. Упорядоченная

$L1_0$ -фаза обладает высокими значениями константы одноосной магнитокристаллографической анизотропии K_1 , при этом легкое направление намагничивания совпадает с осью c . Необходимый химический элементный состав для формирования $L1_0$ -фазы согласно диаграммы состояний был получен путем дополнительного осаждения слоя Co на синтезированные пленки $CoPt_3$ и представлен в таблице (таблице 3). Полученная таким образом структура $Co/CoPt_3$ вновь отжигалась последовательно вплоть до $T = 850$ °C в течение 40 мин при каждом этапе отжига.

Таблица 3. Химический состав исходных пленок Co/Pt и после дополнительного нанесения слоя Co

	Было	Стало
Pt	76 at.%	45.3 at.%
Co	24 at.%	54,7 at.%

5.4. Гибридизированная структура $CoPt-L1_0$ и $CoPt_3-L1_2$

Отжиги эпитаксиальной двухслойной структуры $Co/CoPt_3$ при температурах выше 600 °C приводят к магнитной анизотропии конусообразного типа. Рентгеновский спектр пленки с такой анизотропией, полученной при $T = 850$ °C, приведен на рисунке 33. Из рисунка видно, что в исследуемой системе формируются две эпитаксиальные кубические фазы: $L1_2$ $CoPt_3(111) - Fm\bar{3}m$ с параметром решетки $a = 3.856$ Å и $L1_0$ $CoPt(111) - Pm\bar{3}m$ с параметром $a = 3.755$ Å. Ориентационные соотношения относительно граней подложки MgO составляют выражения:

Эпитаксия: $CoPt(111)[-110] \parallel MgO(001)[110]$;

$CoPt_3(111)[-110] \parallel MgO(001)[110]$.

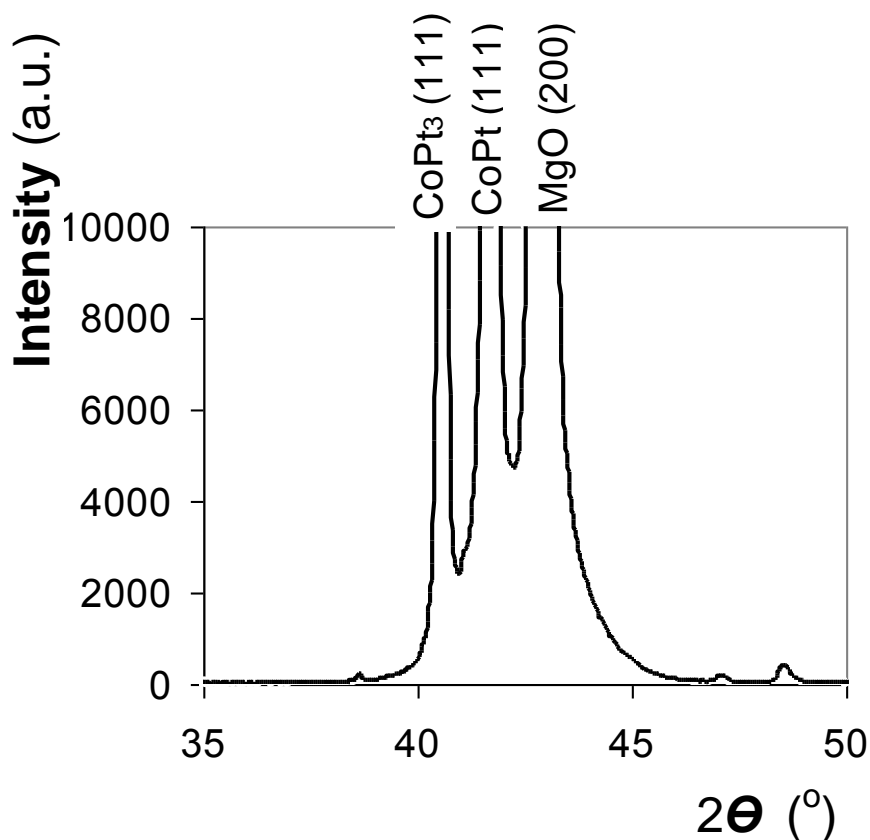


Рисунок 33. Формирование кубических фаз в системе Co/CoPt₃(111)/MgO с атомным отношением элементов Pt/Co = 46.3/53.7 после отжига при T = 850 °C.

Обе обменносвязанные эпитаксиальные фазы во вновь сформированной структуре растут эпитаксиально на базе $L1_2$ CoPt₃ (111) фазе, которая растет на базе предварительно сформированной Pt (111) с тем же ориентационном соотношением. Этот факт характеризует технологическую возможность влияния на рост и формирование нужных соединений с необходимой кристаллографией в данной системе элементов. Синтезированная гибридная структура, состоящая из двух магнитных фаз, имеет намагниченность насыщения, сопоставимую со значением M_S для пленки $L1_2$ CoPt₃ (рисунок 32), плоскостную анизотропию с $K_1 - 5.6 \cdot 10^5$ эрг/см³ и $H_C \sim 9$ кОе.

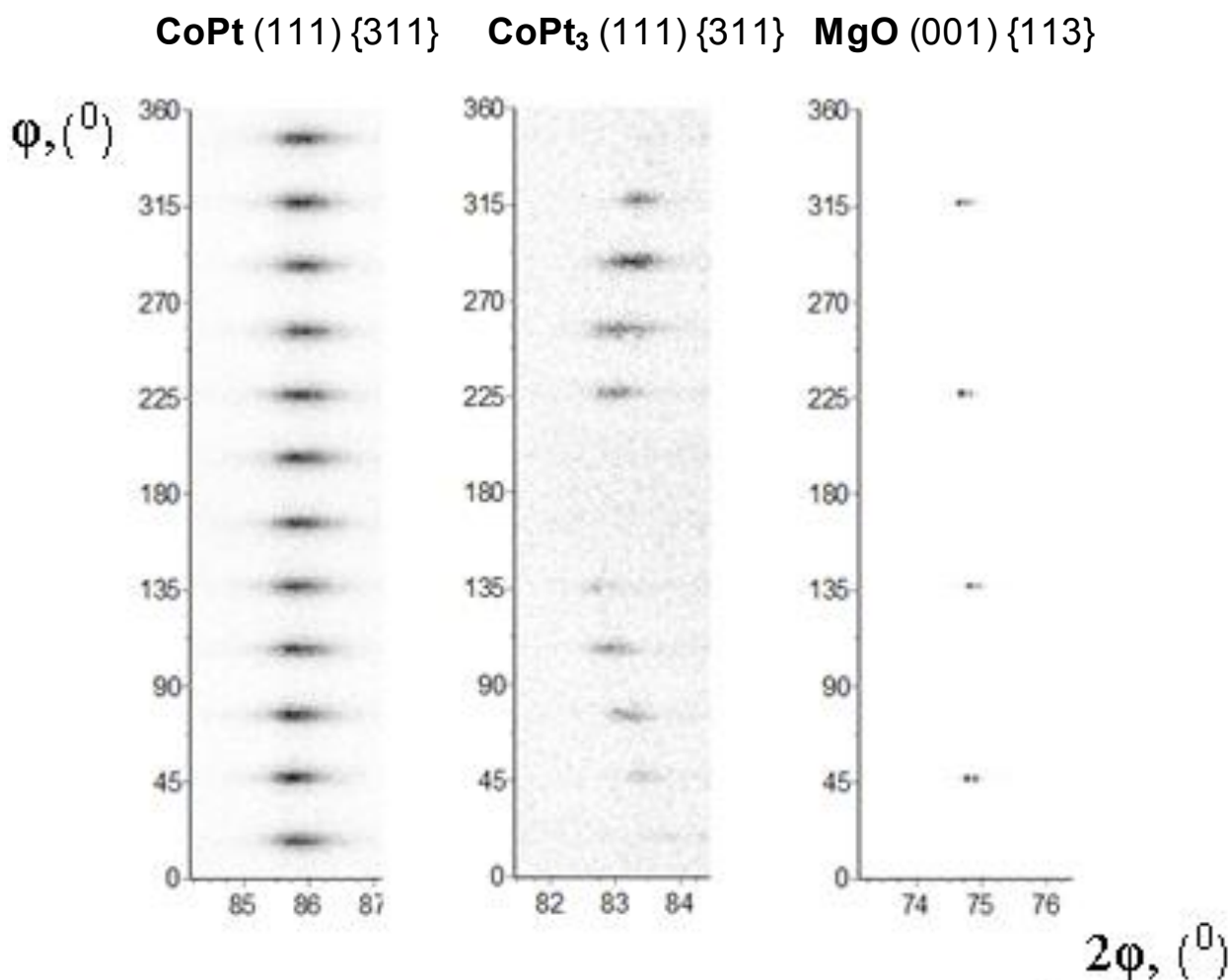


Рисунок 34. Результаты асимметричного φ -сканирования отражений {311} от кристаллитов CoPt(111) – (a) и тех же отражений от пленки CoPt₃(111) – (b), отражения {113} от подложки MgO (c).

Рентгеновское φ -сканирование отражений {311} фазы CoPt(111) – (рисунок 34, a) и тех же отражений от CoPt₃(111) – (рисунок 34, b), а также приведенные для сравнения отражения {113} от подложки MgO (рисунок 34, c) подтверждают указанные кристаллографические ориентации всей синтезированной структуры – (111). Темные пятна соответствуют дифракционным отражениям, зарегистрированным при соответствующем угле φ поворота образца вокруг оси на 360° перпендикулярно подложке и имеют то же количество затенений, характерное для пленки Pt – 12. Можно предположить, что обе фазы выступают в

виде сросшихся конгломератов в силу аналогичных типов кристаллической решетки [17, 92].

5.5. «Конусообразный» тип анизотропии

С температуры отжига более 600 °С в отжигаемой структуре появляется специфический вид анизотропии – «конусообразный», при этом вектор намагниченности выходит из плоскости пленки под углом примерно 45 ° и представляет собой веер возможных направлений ОЛН, образующий конус. Величина H_C приближается к 10 кОе. Вид петель гистерезиса, приведенных в виде вставки на рисунке 35, указывает на существование высококоэрцитивных и низкокоэрцитивных фаз с величиной коэрцитивной силы 8 и 0.7 кОе, что свидетельствует о возможном присутствии высоко- и низкоанизотропных – CoPt-L1_0 и $\text{CoPt}_3\text{-L1}_2$ фаз.

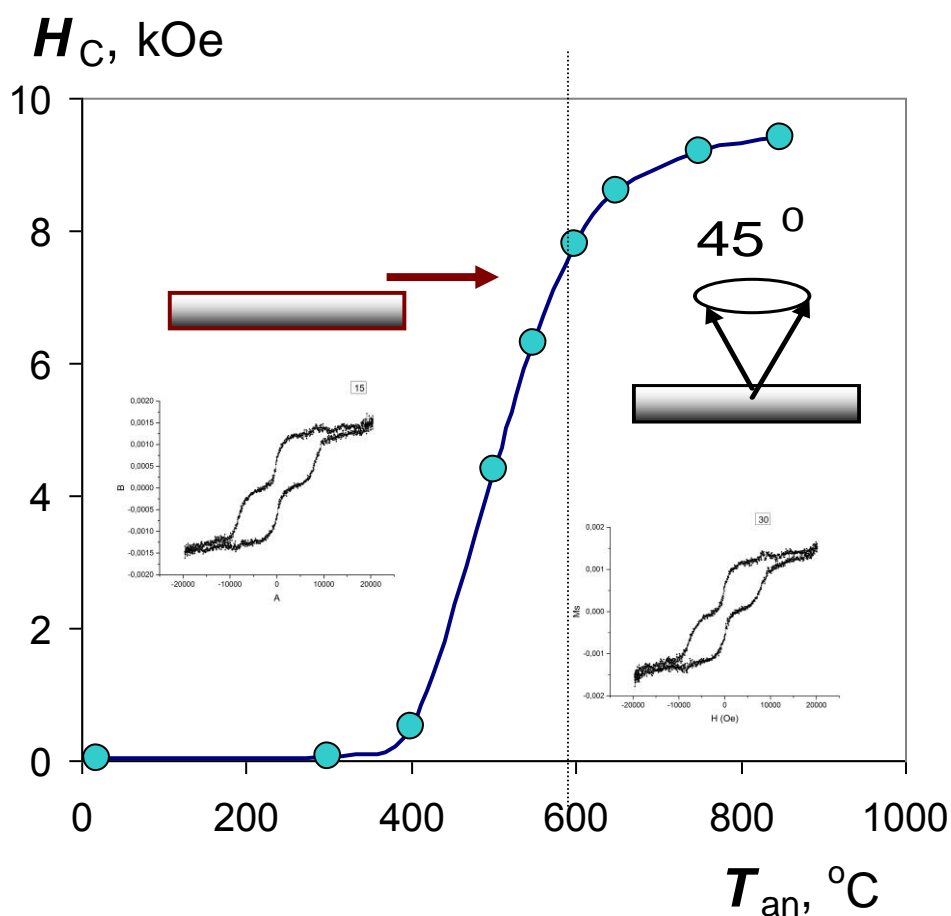


Рисунок 35. Зависимость величины коэрцитивной силы от температуры отжига.

Как видно из рисунков 35 и 36 в диапазоне температур отжига от 400 до 850 °С в отжигаемой структуре имеет место два типа анизотропии: магнитная вращательная анизотропия и «конусообразная». Второй тип анизотропии представляет интерес с физической точки зрения. Информация о ней, полученная из этих рисунков следующая: по мере увеличения температуры отжига растет ее интенсивность и максимально достигает величины первой константы анизотропии фазы $L1_0$, что примерно равно $2 \cdot 10^7$ эрг/см³.

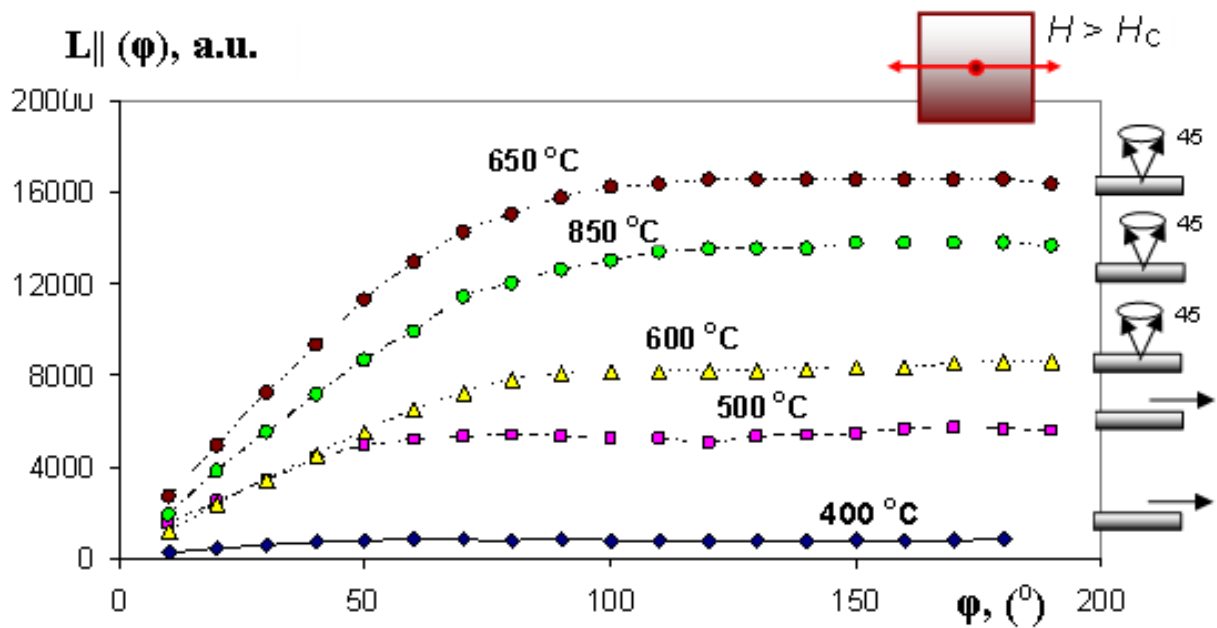


Рисунок 36. Эволюция кривых крутящего момента $L_{\parallel}(\phi)$ в плоскости пленки β -Co(001)/Pt(111)/MgO(001) плёночной системы: исходный образец (a), после отжига при $T = 550$ °C (b) и 850 °C (c).

Наличие, вид и тип «конусообразной» анизотропии можно установить из кривых крутящих моментов, приведенных на рисунке 37, полученных под воздействием магнитного поля выше коэрцитивной силы под углом примерно 45° и нормально к плоскости пленки, как это показано стрелками на рисунке.

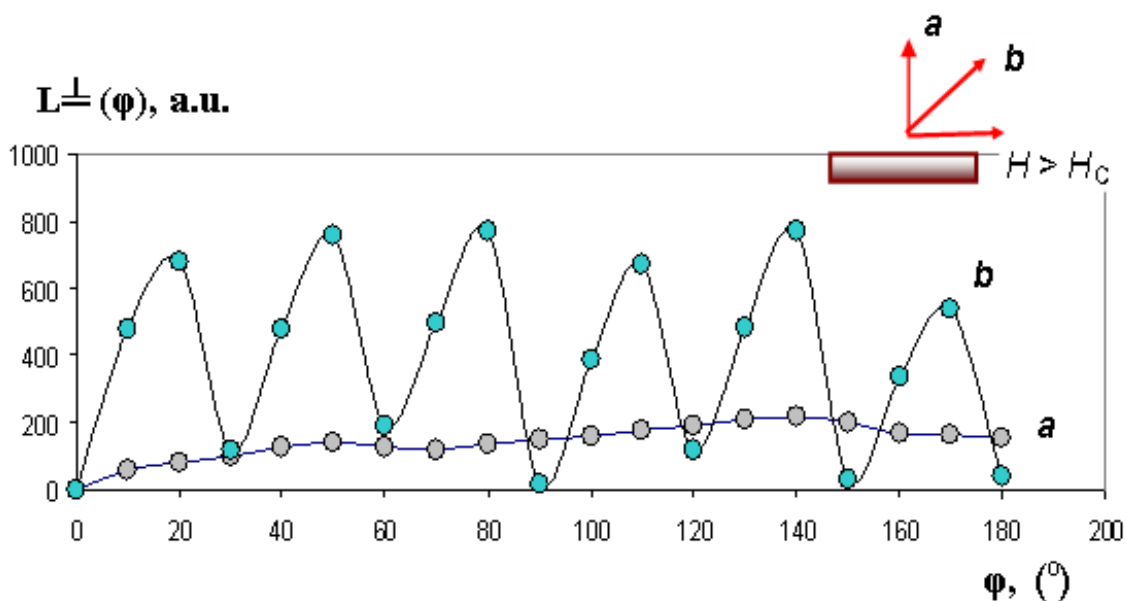


Рисунок 37. Кривые крутящего момента $L_{\perp}(\varphi)$ пленки Co(001)/Pt(111)/MgO(001) после отжига при $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$: под углом 45° – (a), нормально (b) к плоскости пленки.

На рисунке 37 приведены кривые крутящего момента для синтезированной пленки, имеющей состав, близкий к эквипотенциальному и отожженной при температуре $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. При повороте образца на 360° кривая крутящих моментов располагается сверху при повороте образца в одном направлении и снизу при повороте образца в другом направлении и в отличие от пленки состава Co/Pt = 1/3 имеет субструктуру из 12 пиков для обоих направлений вращения образца и обладает МВА нормально к плоскости пленки.

5.6. Механизм «конусообразного» типа анизотропии

Из результатов магнитоанізотропных исследований (рисунок 37) и ф-сканирования (рисунок 34) следует, что общим для них является присутствие 12 особенностей. Логично предположить, что количество максимумов определяется специфической ориентацией образующихся кристаллов с плоскостями роста (111) относительно кристаллических плоскостей подложки MgO [17, 92].

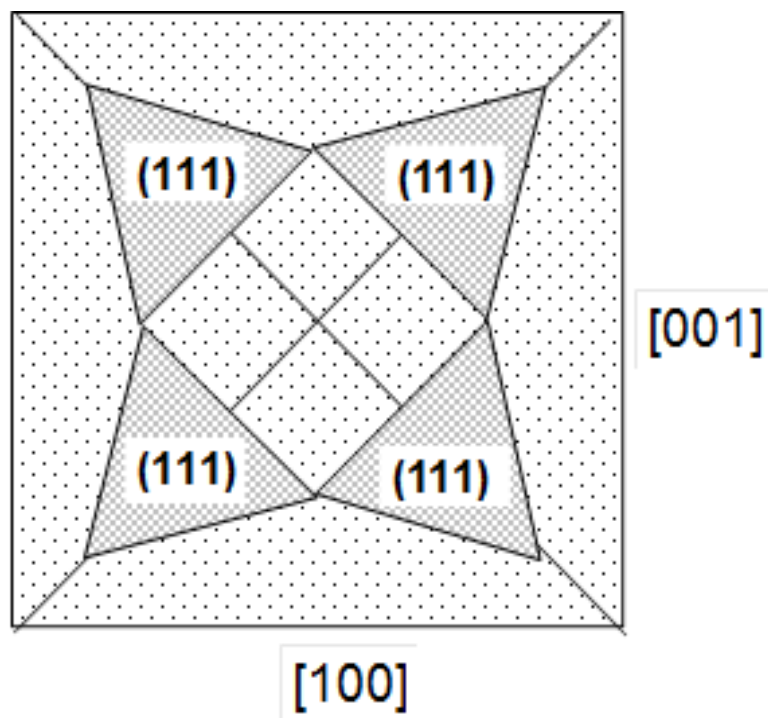


Рисунок 38. Схема ориентаций кристаллитов CoPt (111) и $\text{CoPt}_3(111)$ относительно граней подложки $\text{MgO}(100)$.

Субструктуру из 12 максимумов из обеих аналитических методик исследования можно объяснить тем, что рост кристаллитов плоскостью (111) происходит по 4 направлениям (диагоналям подложки), как это схематично показано на рисунке 38. [17, 92].

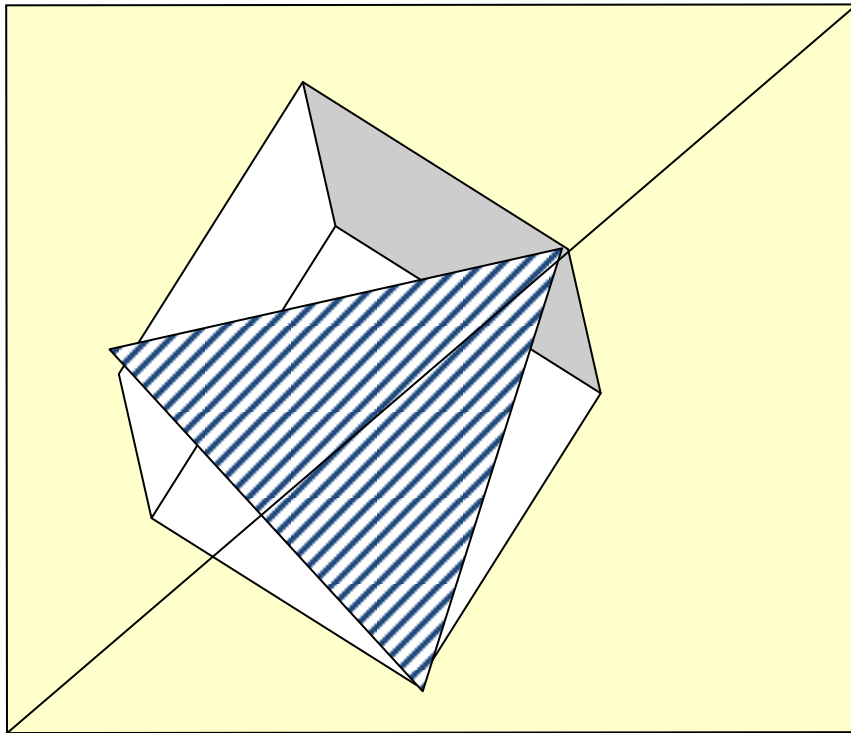


Рисунок 39. Распределения кристаллитов относительно подложки и кристаллической решетки.

Из модели, изображенной на рисунке 39 легко выяснить, почему происходит выход магнитного момента из плоскости пленки под углом 45° . Если в данном кубе выделить плоскость (111) и положить на подложку и расположить по диагоналям, то куб тоже изменит направление роста под углом. Значит, относительно подложки куб будет расти под углом 45° . Конус направлений ОЛН под углом 45° определяется существованием под этим углом 12-ти плоскостей с тетрагональным искажением, определяющих анизотропию, что подтверждается результатами асимметричного φ -сканирования (рисунок 34) и кривой крутящих моментов (рисунок 37).

5.7. Вращательная анизотропия в структуре: $L1_2$ (fcc) + $L1_0$ (fct)

В системе $L1_0$ -CoPt(111) + $L1_2$ -CoPt₃(111) увеличивая время отжига в 10 раз (практически – 10 часов) при $T = 850^{\circ}\text{C}$ тип вращательной анизотропии

видоизменяется. В этом случае анизотропию можно было установить не только в плоскости пленки, но и нормально к ней.

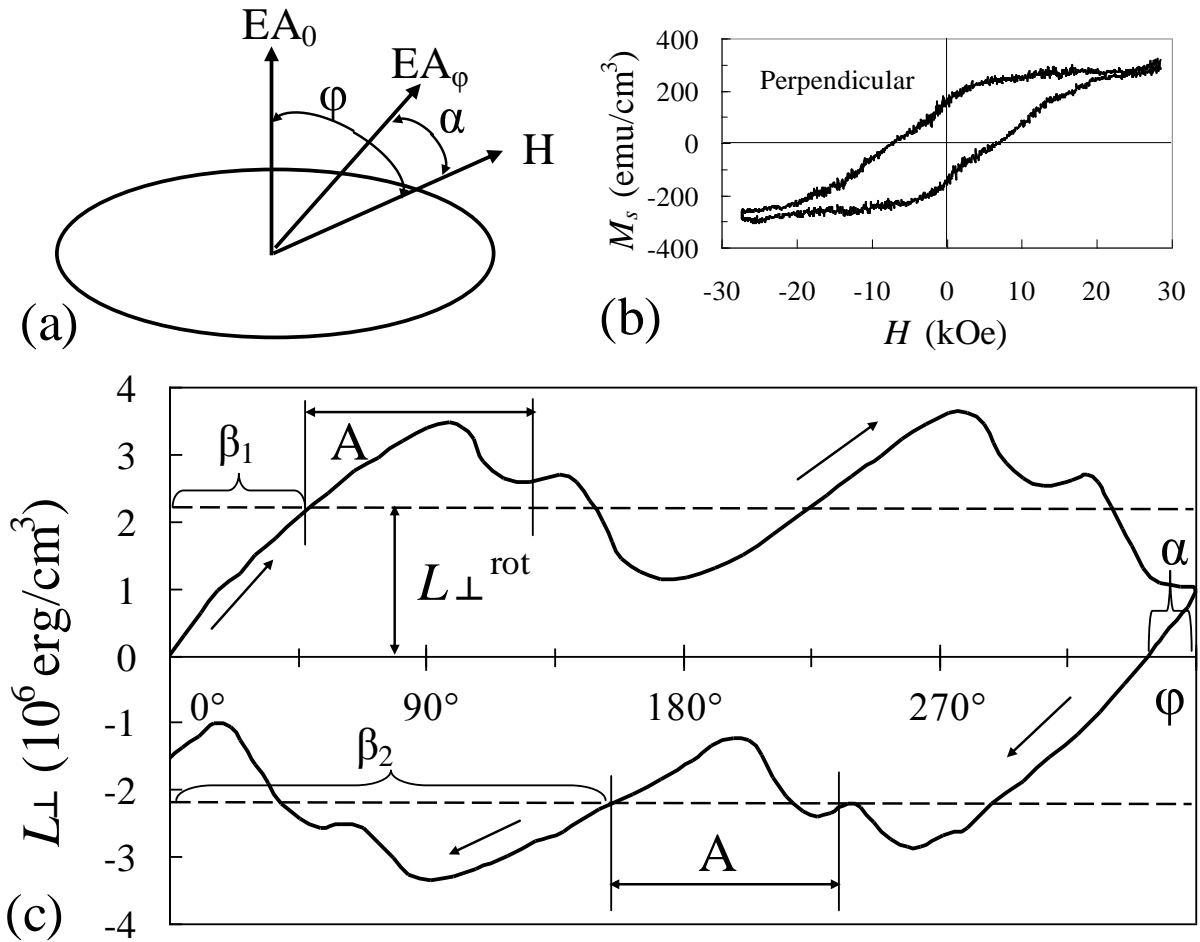


Рисунок 40. Схематическое изображение (а), петля гистерезиса (b) и кривая крутящего момента $L_\perp(\varphi)$ (c) пленочного образца $L1_0\text{-CoPt}(111) + L1_2\text{-CoPt}_3(111)$ при вращении магнитного поля $H = 10$ кЭ на 360° перпендикулярно плоскости образца.

На рисунке 40 показаны кривые вращательного момента при вращении магнитного поля $H = 10$ кЭ на 360° перпендикулярно плоскости образца, изображение схемы эксперимента при установлении факта присутствия МВА нормально к плоскости пленки и петли гистерезиса, полученные с синтезированной гибридной структурой как нормально, так и в плоскости пленки. Двухосная анизотропия с моментом $L_4 = 0.25 \cdot 10^6$ эрг/см³, которая появляется при вращении магнитного поля перпендикулярно (111) плоскости $L1_0\text{CoPt}$ образца, должна быть характеристикой кубической магнитной

анизотропии. Кривые крутящего момента при прямом и обратном ходе имеют одинаковые фрагменты A , описывающие одноосную и двухосную анизотропию, с совпадающими лёгкими осями (рисунок 40). Эти оси наклонены на углы $\beta_1 \sim 135^\circ$ и $\beta_2 \sim 45^\circ$ к плоскости плёнки (рисунок 40). Учитывая большую ошибку в измерении углов β_1 и β_2 , эти углы близки к углу 45° , на который наклонены оси типа $[001]$ относительно плоскости (111) в ГЦК решётки [93].

Для подтверждения полученных данных, были сняты петли гистерезиса при повороте образца на 0° и 90° по схеме, показанной на рисунке 40 а. Суть схемы - легкая ось выстраивалась по нормали пленки, и магнитное поле вращалось через плоскость плёнки через 15° . Из рисунка 41 видно, что форма петель гистерезиса представляет сложную форму. Вид петель гистерезиса указывает на существование высококоэрцитивных и низкокоэрцитивных фаз с величиной коэрцитивной силы 0.7 и 8 кЭ. Все петли раскрыты и это говорит о том, что анизотропия наводится в любом направлении. Амплитуда меняется, потому что меняется связь вещества при измерениях в плоскости и перпендикулярно относительно подложки. На протяжении всего измерительного процесса форма петель остается неизменной. Таким образом, существует реальная возможность наведения перпендикулярной анизотропии под углом 90° .

Важно заметить, что в предшествующих работах МВА наблюдалась только в плоскости образцов. Хотя некоторые модели предложены, механизмы магнитной вращательной анизотропии остаются неясными, поэтому дальнейшие исследования нужны для фундаментального понимания природы магнитной вращательной анизотропии. Необходимым условием для того, чтобы лёгкая ось намагничивания могла быть выстроена в любом направлении относительно плоскости образца, является положительные значения крутящего момента $L_{\perp}(\varphi)$ при прямом ходе и больших углах вращения φ . А при обратном ходе $L_{\perp}(\varphi)$ должен иметь отрицательные значения, как изображено на рисунке 40.

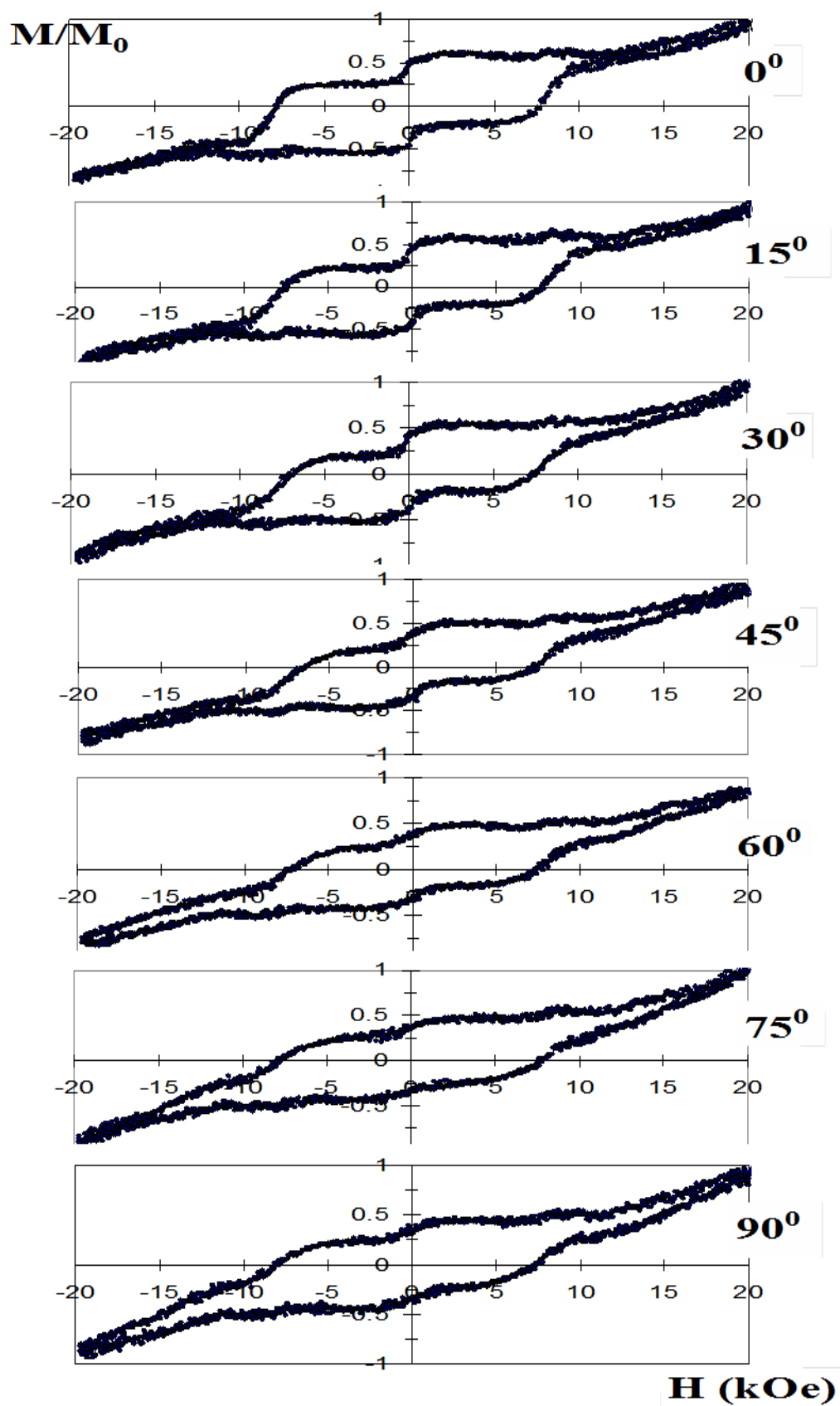


Рисунок 41. Петли гистерезиса в пленке CoPt, синтезированной при $T_{\text{отж}} = 850^\circ\text{C}$ при перемагничивании в магнитном поле ~ 25 кЭ перпендикулярно плоскости пленки.

5.8. Механизм вращательной анизотропии в системе

$L1_2$ (fcc) + $L1_0$ (fct)

Значения МВА в плоскости $L||$ и перпендикулярно плоскости $L\perp$ в пределах точности совпадают. Это означает, что МВА является пространственно изотропной характеристикой образца. Следствием этого есть неизменность формы петель гистерезиса и значений коэрцитивной силы $H_C = 8.0$ и $0,7$ кЭ в любом пространственном направлении (рисунок 41, рисунок 35). Поэтому можно сделать вывод, что природа ПМА в данных образцах определена существованием большой МВА. В этом случае возникает вопрос о механизмах МВА [17].

По итогам проведенных исследований двухслойной пленки β -Co/Pt(111) с атомным соотношением элементов $1/3$ можно сказать, что в результате твердофазной химической реакции при термообработке формируется кубическая фаза $CoPt_3$ с плоскостью (111). Это позволяет предположить, что кобальт диффундирует в платину, кристаллографическая ориентация которой имеет ту же плоскость роста (111), т.е. становится определяющей. При отжиге в 550 °C появляется МВА в плоскости пленки небольшой величины, при этом основной фазой становится $L1_0$ -CoPt(111) с небольшим присутствием $L1_2$ -CoPt₃(111)-фазы (рисунок 28).

В двухслойной пленке $CoPt_3(111)/Co$ с общим концентрационным соотношением элементов $Co/Pt = 1/1$ формируется эпитаксиальная гибридизированная структура $L1_2$ -CoPt₃(111) + $L1_0$ -CoPt(111) при отжиге в диапазоне от 400 до 850 °C в виде сросшихся конгломератов и обладающая одновременно магнитомягкими и магнито жесткими свойствами (рисунок 33, рис 34). Такая структура может обладать разного типа магнитными анизотропиями в зависимости от температуры отжига. Так при отжиге до 600 °C в пленке можно сформировать МВА магнитным полем только в плоскости пленки, при этом величина магнитной вращательной анизотропии практически в 40 раз выше чем величина МВА в пленке β -Co/Pt(111) с соотношением $1/3$ и отожженной при 550 °C (рисунок 36, 30).

Отжиг при $T > 600$ °С приводит структуру в такое магнитное состояние, когда в ней образуется специфическая анизотропия – «конусообразная» с выходом магнитного момента примерно на 45° . Эта анизотропия организуется кристаллографически за счет роста кристаллитов плоскостью (111), и за счет распределения кристаллитов по диагоналям подложки MgO конус которой состоит из 12 кристаллографически оформленных направлений (рисунок 38). При этом анизотропию по этим 12 оформленным направлениям можно устанавливать поворотом пленки относительно магнитного поля, либо поворотом поля относительно пленки. Таким образом, анизотропия синтезированной структуры обладает свойствами вращающейся анизотропии, легкая ось которой переключается при смене направления приложенного магнитного поля. Кривые, снятые под углом в 45° , имеют характерный вид из 12 максимумов – (рисунок 37), что аналогично 12 затенениям, установленным ϕ -сканированием – (рисунок 34). Выход вектора намагниченности из плоскости пленки под углом 45° обусловлен кристаллографической ориентацией (111) сформированных фаз с выходом кристаллографического направления $\langle 001 \rangle$ из плоскости на тот же угол.

Отжиг при $T \sim 850$ °С данной системы $L1_0$ -CoPt(111) + $L1_2$ -CoPt₃(111) при увеличении времени отжига в 10 раз (практически – 10 часов) тип вращательной анизотропии видоизменяется. В этом случае анизотропию можно было установить не только в плоскости пленки, но и нормально к ней (рисунок 40). Об этом же свидетельствует семейство петель гистерезиса, полученных при изменении направления формирующего анизотропию магнитного поля (рисунок 41).

Общими признаками для всех типов наводимой анизотропии, в том числе и МВА в пленках CoPt является присутствие двух магнитных фаз: магнитомягкой и магнито жесткой $L1_0$. Отсюда мы считаем, что возможным механизмом появления вращающейся магнитной анизотропии в пленках CoPt является обменное взаимодействие между двумя фазами $L1_0$ и $L1_2$ [17].

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Твердофазный синтез в двухслойных системах Pd/ α -Co(110) и Pd/ β -Co(001) приводит к формированию пленок экваторного неупорядоченного твердого раствора CoPd в следующих эпитаксиальных соотношениях с монокристаллической основой MgO: (110)[-111] || MgO(001)[100] и CoPd(001)[100] || MgO(001)[100] соответственно. В обоих случаях первая константа магнитокристаллографической анизотропии неупорядоченного твердого раствора CoPd фазы составляет $K_1(\text{CoPd}) = - (1.6 \pm 0.4) \cdot 10^5 \text{ эрг/см}^3$.

2. Исследованиями условий и продуктов твердофазного синтеза в двухслойных системах α -Co/Cr и β -Co/Pt установлено:

- Температура инициирования твердофазных реакций ($\sim 400^\circ \text{C}$);
- Продуктом твердофазного синтеза двухслойной системы α -Co/(Cr) является пленка экваторного неупорядоченного твердого раствора. Пленки полученного сплава CoCr обладают перпендикулярной магнитной анизотропией (ПМА). Причиной ПМА, является уменьшение анизотропии формы и текстурированный рост пленки гексагональной с-осью нормально к плоскости пленки.

- Формирование фазы $L1_0$ CoPt(200) с тетрагональным искажением при синтезе системы β -Co/Pt(200)/MgO(001) с атомным соотношением элементов 1/3 является причиной появления ПМА в синтезированной пленке CoPt_3 .

3. При синтезе из двухслойной системы β -Co(111)/Pt(111) при соотношении элементов Co/Pt = 1/1 и при температуре выше 600°C образуется пленочная структура из двух гибридизированных фаз со структурами $L1_0$ и $L1_2$.

4. В пленочной структуре $L1_2$ -CoPt₃(111) + $L1_0$ -CoPt(111), получаемой при $T < 600^\circ \text{C}$ в плоскости пленки возникает вращающаяся магнитная анизотропия, а при синтезе выше 600°C в пленке формируется специфическая магнитная анизотропия характеризующаяся, наряду с вращающейся магнитной анизотропией, 12 осями легкого намагничивания распределенных вдоль образующих конуса под углом 45° к плоскости. При увеличении времени синтеза

наблюдается только вращающаяся магнитная анизотропия во всех направлениях относительно подложки. Возможным механизмом появления вращающейся магнитной анизотропии в пленках CoPt является обменное взаимодействие между двумя фазами $L1_0$ и $L1_2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов, А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: сборник статей / А. Г. Мержанов; под общ. ред. Я.М. Колотыркина. –М.: Физическая химия, 1983. –157 с.
2. Третьяков, Ю.Д. Твердофазные реакции / Ю.Д. Третьяков // Соросовский образовательный журнал. –1999. –№4. – 35-39 с.
3. Мягков, В.Г. Исследование особенностей твердофазных реакций в двухслойных Al/Ni, Al/Co, Al/Mn, Al/Fe₂O₃, Pt/Co, Dx/Co, Ni₃N/SiO тонких пленках, проходящих в режиме СВС: дис. ...канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Мягков Виктор Григорьевич. –Красноярск, 2004. –102 с.
4. Быкова, Л.Е. Твердофазный синтез в двухслойных тонких металлических пленках, вызванный мартенситными превращениями в продуктах реакции: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Быкова Людмила Евгеньевна. – Красноярск, 2005. – 23 с.
5. Мягков, В.Г. Твердофазные реакции и фазовые превращения в слоистых наноструктурах: учебное пособие / В.Г. Мягков, В.С. Жигалов. –Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. –155 с.
6. Жигалов, В.С. Твердофазный синтез тонкопленочных материалов: учебное пособие для студентов, обучающихся по направлению 010700.62 "Физика" / В.С. Жигалов, В.Г. Мягков. –Красноярск: Изд-во СибГАУ, 2011. –124 с.
7. Жигалов, В.С. Твердофазный синтез магнитных пленок / В.С. Жигалов, А.А. Мацынин // Труды XII международной научно-практической конференции Решетневские чтения. –Красноярск. – 2008. –С. 204-205.
8. Zhang, H. Electric-field control of surface magnetic anisotropy: a density functional approach / H. Zhang, M. Richter, Koepf, I. Opahle, et al. // New Journal Physics. –2009. Vol. 11. №. 5. 51-57 p.
9. Суху, Р. Магнитные тонкие пленки: монография / Р. Суху. –М.: Мир, 1967. – 423 с.

10. Третьяков, Ю.Д. Твердофазные реакции: монография / Ю.Д. Третьяков. – М.: Химия, 1978. –360 с.
11. Рыбакова, А.Н. Твердофазные реакции магнитоплёночных материалов / А.Н. Рыбакова // Труды XIII международной научно-практической конференции Решетневские чтения. – Красноярск: Сиб. гос. аэрокосмич. ун-т, 2009. – С. 54-55.
12. Рыбакова, А.Н. Твердофазные реакции в плёночных двухслойных структурах переходных металлов / А.Н. Рыбакова // Труды XV международной научно-практической конференции Решетневские чтения. – Красноярск: Сиб. гос. аэрокосмич. ун-т, 2011. – С. 406-407.
13. Мягков, В.Г. Структурные превращения и химические взаимодействия в двухслойных металлических нанопленках: дис. ...д-ра. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Мягков Виктор Григорьевич. –Барнаул, 2008. –296 с.
14. Григорьева, Т.Ф., Баринова, А.П., Ляхов, Н.З. Механохимический синтез в металлических системах: монография / Т.Ф. Григорьева, А.П. Баринова, Н.З. Ляхов. –Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 2008. –311 с.
15. Фролов, Г.И. Получение и исследование физических свойств пленок 3d-металлов: учебное пособие / Г.И. Фролов, Г.В. Бондаренко. – Красноярск: Изд –во САА, 1999. –36 с.
16. Chai, G. High thermal stability of zero-field ferromagnetic resonance above 5 GHz in ferrite-doped CoFe thin films / G. Chai, N.N. Phuoc, and C.K. Ong // Appl. Phys. Lett. –2013. – vol. 103, – P. 1 -5.
17. Мягков, В.Г. Большая магнитная вращающая анизотропия в эпитаксиальных $L1_0\text{CoPt}(111)$ тонких пленках / В.Г. Мягков, В.С. Жигалов, Л.Е. Быкова, А.Н. Рыбакова и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2015. – Т.102. – В. 6. – С. 393-398.
18. Liu, X. Easy axis dispersion and micromagnetic structure of electrodeposited, high moment Fe–Co–Ni films / X. Liu, and G. Zangari // J. Appl. Phys. –2001. – vol. 90. – P. 5247.
19. Исхаков, Р.С. Особенности однонаправленной анизотропии в обменносвязанных пленочных структурах NiFe/DyCo / Р.С. Исхаков, В.А.

Середкин, С.В. Столяр, Г.И. Фролов, Г.В. Бондаренко // Письма в ЖЭТФ. – 2008. –Т. 34. –В. 13. –С. 75-81.

20. Прохоров, А. М. Физическая энциклопедия / А. М. Прохоров; под общ. ред. А. М. Прохорова. –М.: Советская энциклопедия, 1988. –Т. 1. –704 с.

21. Andra, W. Тонкие ферромагнитные пленки / W. Andra, Z.Frait, Z.Malek at.all; пер. нем. А. С. Пахомова, Р. В. Телеснина, под общ. ред. Р. В. Телеснина. –М: Мир, 1964. – С. 359.

22. Вонсовский, С.В. Магнетизм: монография / С.В. Вонсовский. –М: Наука, 1971. –1032 с.

23. Парилов, А.А. Технология получения и процессы перемагничивания пленочных магнитов из сплава системы Nd-Fe-B: дис. ...канд. техн. наук: 05.02.01 / Парилов Анатолий Александрович. –М., 2002. –156 с.

24. Векшин, Б. С. Описание изобретения / Б. С. Векшин, Б. А. Капитанов, Н. В. Корнилов, Я. Л. Линецкий, С. Е. Соколовский, В. Ю. Цветков. –М: А.С. № SU1705892, 15.01.92.

25. Корнилов, Н. В. Текстура и намагниченность напыленных постоянных магнитов Nd-Fe-B / Н. В. Корнилов, Я. Л. Линецкий // Известия вузов, Черн.мет. –1993. –№ 5. – С. 42-45.

26. Zhang, L.N. High-coercivity SmCo₅ thin films deposited on glass substrates / L.N. Zhang, J. S. Chen, J. Ding et al. // J. Appl. Phys. –2008. –V. 103. –P. 113908.

27. Walther, A. Hard Magnetic Materials for MEMS Applications / A. Walther, D. Givord, N. M. Dempsey et all. // J. Appl.Phys. –2008. –vol. 103, –P.1-4.

28. Zhang, J., Microstructures and coercivities of SmCo_x and Sm(Co,Cu)₅ films prepares by magnetron spttering / J. Zhang, Y.K. Takahashi, R. Gopalan, K. Hono // JMMM. –2007. –vol. 310. –P. 1-7.

29. Lambeth, D.N. Media for 10Gb/In₂ Hard Disk Storage, Issues and Status / D.N. Lambeth, E.M. Velu, G.H. Bellesis // J. Appl. Phys. –1996. –vol. 79. –№ 8.

–P.4496-4501.

30. Zhou, J. Rapidly annealed exchange-coupled Sm-Co/Co multilayer / J. Zhou, R. Skomski, Y. Liu et al., // *J. Appl. Phys.* –2005. –vol. 97. –P. 1-3.

31. Guo, Z. J. Exchange-coupled Sm-Co/Nd-Co nanomagnets: Correlation between soft phase anisotropy and exchange field / Z. J. Guo, J. S. Jiang, J. E. Pearson, S. D. Bader // *Appl. Phys. Lett.* –2002. –№ 81. –vol. 11. –P. 2029.

32. Singh, A. Growth of epitaxial SmCo_5 films on Cr/MgO(100) / A. Singh, V. Neu, R. Tamm et al., // *Appl. Phys. Lett.* –2005. –№87. –vol. 7. –P. 1-3.

33. Жигалов, В.С. Твердофазный синтез эпитаксиальных $\text{Co}_7\text{Sm}_2(110)$ нанопленок: структурные и магнитные свойства / В.С. Жигалов, В.Г. Мягков, Л.А. Соловьев, Г.Н. Бондаренко, Л.Е. Быкова // *Письма в ЖЭТФ.* –2008. –Т. 88. –В.6. –С. 445-449.

34. Рыбакова, А.Н. Твердофазный синтез плёнок системы CoSm / А.Н. Рыбакова // *Акт. проблемы авиации и космонавтики, научно-практическая конференция студентов и молодых ученых.* – Красноярск: Сиб. гос. аэрокосмич. ун-т, 2009. –С. 45-46.

35. Мягков, В.Г. Твердофазный синтез эпитаксиальных $L1_0\text{-FePd}(001)$ тонких пленок: структурные превращения и магнитная анизотропия / В.Г. Мягков, В.С. Жигалов, Быкова Л.Е. и др. // *Письма в ЖЭТФ.* –2010. –Т.91. –В. 9. –С. 399-403.

36. Alloyeau, D. Size and shape effects on the order–disorder phase transition in CoPt nanoparticles / D. Alloyeau, C. Ricolleau, C. Mottet et al. // *Nature Mater.* –2009. –vol. 8. –P. 940.

37. Roca, A. G. Progress in the preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine / A. G. Roca, R. Costo, A. F. Rebolledo et al., // *Journal of Physics D: Applied Physics.* –2009. – vol. 42. – P. 224002.

38. Kovacs, A. High-resolution transmission electron microscopy analysis of $L1_0$ ordering process in Fe/Pd thin layers / A. Kovacs, K. Sato and Y. Hirotsu // *J. Appl. Phys.* –2007. –V. 102. – P. 123512.

39. Endo, Y. Formation of L10-type Ordered FePd Phase in Multilayers Composed of Fe and Pd / Y. Endo, Y. Yamanaka, Y. Kawamura and M. Yamamoto // Jpn. J. Appl. Phys. – 2005. – V. 44. – P. 3009–3014.
40. Bernas, H. Ordering Intermetallic Alloys by Ion Irradiation: A Way to Tailor Magnetic Media / H. Bernas, J.-Ph. Attane, K.-H. Heinig et al., // Phys. Rev. Lett. – 2003. – V. 91. – P. 077203.
41. Lyubina, J. Phase transformations and magnetic structure of nanocrystalline Fe–Pd and Co–Pt alloys studied by *in situ* neutron powder diffraction / J. Lyubina, O. Gutfleisch and O. Isnard // J. Appl. Phys. –2009. –V.105. –P.07A717.
42. Жигалов, В.С. Магнитные и структурные свойства композитных тонких пленок $\text{Fe}_{87}\text{Pt}_{13}-\text{Al}_2\text{O}_3$, изготовленных с помощью твердофазных реакций / В.С. Жигалов, В.Г. Мягков, Быкова Л.Е. и др. // ФТТ. –2017. –Т.59. –В. 2. –С. 379-384.
43. Weller, D. High K/sub u/materials approach to 100 Gbits/in/sup 2 / D. Weller, A. Moser, L. Folks, M.E. Best, W. Lee, M. F. Toney, M. Schwickert, J.-U. Thiele, and M. F. Doerner // IEEE Trans. Magn. –2000. –V. 36. –P. 10-15.
44. Bader, S.D. Opportunities in Nanomagnetism / S.D. Bader // Rev. Mod. Phys. –2006. – V. 78. –P.1-15.
45. Lairson, B.M. Epitaxial tetragonal PtCo (001) thin films with perpendicular magnetic anisotropy / B.M. Lairson, M.R. Visokay, E.E. Marinero, R. Sinclair, and B.M. Clemens // J. Appl. Phys. –1993. –V. 74. –P. 1922.
46. Lauhoff, G. Order Dependent Magneto-Optical Spectroscopy of Co₃Pt Alloy Films / G. Lauhoff, Y. Yamada, Y. Itoh, and T. Suzuki // J. Magn. Soc. Jpn. Suppl. – 1999. –V. 23. –P. 43-46.
47. Sun, A.-C. Enhance the coercivity of the rhombohedral lattice $L1_1$ CoPt thin film on glass substrate / A.-C. Sun, C.-F. Huang, and S.H. Huang // J. Appl. Phys. –2014. – V. 115. –P. 17B720.
48. Cross, J.O. Evidence for nanoscale two-dimensional Co clusters in CoPt₃ films with Perpendicular Magnetic Anisotropy / J.O. Cross, M. Newville, B. B. Maranville, C. Bordel, F. Hellman, and V.G. Harris // J. Phys. Cond. Matter. –2010. –V. 22. –P. 146002.

49. Yamada, Y. The origin of the large perpendicular magnetic anisotropy in Co₃Pt alloy thin films / Y. Yamada, T. Suzuki, H. Kanazawa, and J.C. Osterman // *J. Appl. Phys.* –1999. –V. 85. –P. 5094.
50. Rooney, W. Evidence of a Surface-Mediated Magnetically Induced Miscibility Gap in Co-Pt Alloy Thin Films / W. Rooney, A.L. Shapiro, M.Q. Tran, and F. Hellman // *Phys. Rev. Lett.* –1995. –V. 75. –P. 1843.
51. Weller, D. Magnetic and magneto-optical properties of cobalt–platinum alloys with perpendicular magnetic anisotropy / D. Weller, H. Brandle, G. Gorman, C.-J. Lin, and H. Notarys // *Appl. Phys. Lett.* –1992. –V. 61. –P. 2726.
52. Lairson, B.M. Comparison of magnetic anisotropy and magnetization reversal in perpendicular recording media / B.M. Lairson, W. Liu, A.P. Payne, C. Baldwin, H. Hamilton // *J. Appl. Phys.* –1995. –V. 77. –P. 6675.
53. Terris, B.D. Fabrication challenges for patterned recording media / B.D. Terris // *J. Magn. Magn. Mater.* –2009. –V. 321. –P. 512-517.
54. Schelp, L.F. Structural and magnetic behavior of Ar⁺-implanted Co/Pd multilayers: Interfacial mixing / L.F. Schelp, M. Carara, A.D.C. Viegas, M.A.Z. Vasconcellos, J.E. Schmidt // *J. Appl. Phys.* –1994. –V. 75. –P. 5262.
55. Mangin, S. Current-induced magnetization reversal in nanopillars with perpendicular anisotropy / S. Mangin, D. Ravelosona, J.A. Katine, M.J. Carey, B.D. Terris, E.E. Fullerton // *Nature Mater.* –2006. –V. 5. –P. 210-215.
56. Carcia, P.F. Perpendicular magnetic anisotropy in Pd/Co thin film layered structures / P.F. Carcia, A.D. Meinhaldt, A. Suna // *Appl. Phys. Lett.* –1985. –V. 47. –P. 178.
57. Carrey, J. Influence of interface alloying on the magnetic properties of Co/Pd multilayers / J. Carrey, A.E. Berkowitz, W.F. Egelhoff, D.J. Smith // *Appl. Phys. Lett.* –2003. –V. 83. –P. 5259.
58. Murdoch, A. Alloy formation in the Co/Pd{111} system - A study with medium energy ion scattering and scanning tunnelling microscopy / A. Murdoch, A.G. Trant, J. Gustafson, T.E. Jones, T.C.Q. Noakes, P. Bailey, C.J. Baddeley // *Surf. Sci.* –2013. –V. 608. –P. 212-219.

59. Leufke, Ph.M. Two different coercivity lattices in Co/Pd multilayers generated by single-pulse direct laser interference lithography / Ph.M. Leufke, S. Riedel, M.-S. Lee, J. Li, H. Rohrmann, Th. Eimuller, P. Leiderer, J. Boneberg, G. Schatz, M. Albrecht // *J. Appl. Phys.* –2009. –V. 105, –P. 113915.

60. MacLaren, J.M. Theoretical predictions of interface anisotropy in the presence of interdiffusion (invited) / J.M. MacLaren, R.H. Victora // *J. Appl. Phys.* –1994. –V. 76. –P. 6069.

61. Matsuo, Y. Ordered Alloys in the Cobalt-Palladium System / Y. Matsuo // *J. Phys. Soc. Jn.* –1972. –V. 32. –P. 972-978.

62. Poate, J.M. Thin films-interdiffusion and reaction / J.M. Poate, K.N. Tu, J.W. Meyer // *Wiley-Interscience N.Y.* – 1978. –P. 578.

63. Pretorius, R. Compound phase formation in thin film structures / R. Pretorius, C.C. Theron, A. Vantomme, J.W. Mayer // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* –1999. –V. 24. –P. 1.

64. Laurila, T. Reactive phase formation in thin film metal/metal and metal/silicon diffusion couples / T. Laurila, J. Molarius // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* –2003. –V. 28. –P. 185-230.

65. 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.

66. Мягков, В.Г. Твердофазные реакции в Ga/Mn тонких пленках: формирование $Ga_{7.7}Mn_{2.3}$ фазы и ее магнитные свойства / В.Г. Мягков, В.С. Жигалов, Л.Е. Быкова, Л.А. Соловьев, Г.С. Патрин, Д.А. Великанов // *Письма в ЖЭТФ.* –2010. –Т. 92. –В. 10. –С. 757-761.

67. Жигалов, В.С. Твердофазные реакции и фазовые превращения в слоистых наноструктурах: учебное пособие / В.С. Жигалов, В.Г. Мягков. –Красноярск: СибГАУ, 2010. –164 с.

68. Жигалов, В.С. Методы получения магнитных слоев и исследования их физических свойств: учебное пособие / В.С. Жигалов, С.Н. Варнаков, К.П. Полякова, В.А. Середкин, Г.И. Фролов. –Красноярск: СибГАУ, 2008. –138 с.

69. Bené, R. W. First nucleation rule for solid-state nucleation in metal-metal thin-film systems / R.W. Bené // *Appl. Phys. Lett.* - 1982. - V. 41. –№ 6. - С. 529-531.

70. Поут, Д. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции: монография / Д. Поут, К. Ту, Д. Мейер. –М.: Мир, 1982. - 576 с.

71. Gösele, U. Growth kinetics of planar binary diffusion couples: "Thin-film case" versus "bulk cases" / U. Gösele, K. N. Tu // *Journal of Applied Physics.* – 1982. –V. 53. –№ 4. –P. 3252-3260.

72. Gösele, U. "Critical thickness" of amorphous phase formation in binary diffusion couples / U. Gösele, K. N. Tu // *Journal of Applied Physics.* – 1989. - V. 66. – № 6. – P. 2619-2626.

73. Hoyt, J. J. On the nucleation of an intermediate phase at an interface in the presence of a concentration gradient / J. J. Hoyt, L. N. Brush // *Journal of Applied Physics.* – 1995. – V. 78. –№ 3. –P. 1589-1594.

74. Жигалов, В. С. Вакуумная технология получения тонких магнитных пленок: учебное пособие / В. С. Жигалов, В. П. Кононов, Г. И. Фролов, В. Ю. Яковчук. – Красноярск: Препринт, 1987. –102 с.

75. Ковалева, Л. К. Вакуумное оборудование тонкопленочной технологии производства изделий электронной техники: учебное пособие / Л. К. Ковалева, Н. В. Василенко. –Красноярск: САА, 1995. –172 с.

76. Ковалева, Л. К. Вакуумное оборудование тонкопленочной технологии производства изделий электронной техники: учебное пособие / Л. К. Ковалева, Н. В. Василенко. –Красноярск: САА, 1996. –183 с.

77. Volochaev, M. N. The features of cross-section sample preparation using focused ion beam system / M. N. Volochaev // *Молодежь. Общество. Современная наука, техника и инновации.* – 2015. –С. 287-288.

78. Мягков, В.Г. Solid-state synthesis and magnetic properties of epitaxial FePd₃ (001) films / В.Г. Мягков, В.С. Жигалов, Быкова Л.Е. и др. // *JMMM.* –2012. –V. 324. –P. 1571-1574.

79. Goryunov, Yu.V. FMR study of MBE-grown Co films on Al₂O₃ and MgO substrates / Yu.V. Goryunov, M.G. Khusainov, I.A. Garifullin, F. Schreiber, J. Pelzl,

Th. Zeidler, K. Bröhl, N. Metoki, H. Zabel // *J. Magn. Magn. Mater.* –1994. –V. 138. –P. 216-221.

80. Gu, E. Fourfold anisotropy and structural behavior of epitaxial hcp Co/GaAs(001) thin films / E. Gu, M. Gester, R.J. Hicken, C. Daboo, M. Tselepi, S.J. Gray, J.A.C. Bland, L.M. Brown, T. Thomson, P.C. Riedi // *J. Phys. Rev.* –V. 52. –P. 14 704-14708.

81. Calleja, J.F. Structural and magnetic properties of V/Co fcc V/Co fcc and Co hcp/V Co hcp/V bilayers grown on MgO(100): A comparative study / J.F. Calleja, Y. Huttel, M.C. Contreras, E. Navarro, B. Presa, R. Matarranz, A. Cebollada // *J. Appl. Phys.* –2006. –V. 100. –P. 053917.

82. Bozorth, R.M. Magnetostriction and Crystal Anisotropy of Single Crystals of Hexagonal Cobalt / R.M. Bozorth // *Phys. Rev.* –1954. –V. 96. –P. 311.

83. Sato, H. Checkerboard Domain Patterns on Epitaxially Grown Single-Crystal Thin Films of Iron, Nickel, and Cobalt / R.S. Toth, R.W. Astrue // *J. Appl. Phys.* –1963. –V. 34. –P. 1062.

84. Benamara, O. Growth of Co ultrathin films on MgO(0 0 1) / O. Benamara, E. Snoeck, T. Blon, M. Respaud // *J. Cryst. Grown.* –2010. –V. 312. –1636-1644.

85. Pires, M.J.M. Four-fold magnetic anisotropy in a Co film on MgO(0 0 1) / M.J.M. Pires, A.A.C. Cotta, M.D. Martins, A.M.A. Silva, W.A.A. Macedo // *J. Magn. Magn. Mater.* –2011. –V. 323. –P. 789-793.

86. Wolf, J.A. Growth and magnetic characterization of face centered cubic Co on (001) diamond / J.A. Wolf, J.J. Krebs, G.A. Prinz // *Appl. Phys. Lett.* –1994.–V. 65. –P. 1057.

87. Yabuhara, O. Structural and magnetic properties of FePd and CoPd alloy epitaxial thin films grown on MgO single-crystal substrates with different orientations / O. Yabuhara, M. Ohtake, K. Tobar, T. Nishiyama, F. Kirino, M. Futamoto // *Thin Solid Films.* –2011. –V. 519. –P. 8359-8362.

88. Wuttig, M. Structural transformations of fcc iron films on Cu(100) / M. Wuttig, B. Feldmann, J. Thomassen, F. May, H. Zillgen, A. Brodde, H. Hannemann, H. Neddermeyer // *Surf. Sci.* –1993. –V. 291. –P. 14-28.

89. Schmailzl, P. The structure of thin epitaxial Fe films on Cu(100) in the transition range fcc \rightarrow bcc / P. Schmailzl, K. Schmidt, P. Bayer, R. Döll, K. Heinz // Surf. Sci. – 1994. –V. 312. –P. 73-81.
90. Мягков, В.Г. Твердофазный синтез, структурные и магнитные свойства пленок CoPd / В.Г. Мягков, Л.Е. Быкова, В.С. Жигалов, И.А. Тамбасов, Г.Н. Бондаренко, А.А. Мацынин, А.Н. Рыбакова // ФТТ. – 2015. –Т. 57. – В. 5. –С. 999-1006.
91. Piramanayagam, S. N. Perpendicular recording media for hard disk drives / S. N. Piramanayagam // J. of Appl. Phys. –2007. –V. 102. –№ 1. –P. 30.
92. Жигалов, В.С. Структурные и магнитные свойства CoPt(111) пленок, полученных с помощью твердофазных реакций / В.С. Жигалов, В.Г. Мягков, А.Н. Рыбакова и др. // Вестник СибГАУ. – 2015.
93. Liou, S.H. Enhancement of coercivity in nanometer-size CoPt crystallites / S.H. Liou, S. Huang, and E. Klimek // J. Appl. Phys. – 1999. – V. 85. – P. 4334.