

## **ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАГНИТНЫХ ПЛЕНОК CoP**

**Шахов А. Н., Подорожняк С. А.**

**Научный руководитель доктор техн. наук Патрушева Т. Н.**

*Сибирский федеральный университет*

Исследования процессов перемагничивания ферромагнетиков (ФМ) являются одним из основных направлений в физике магнитных явлений. Их актуальность обусловлена как теоретической, так и практической значимостью. Нанокристаллические пленки сплава Co-P, которые представляют собой наиболее типичные соединения класса металл - металлоид. Добавка фосфора различной концентрации приводит к радикальному изменению структурных состояний сплава Co-P от поликристаллического до аморфного. Это позволяет управлять магнитными свойствами сплава и на его основе создавать многослойные структуры с магнитными слоями, значительно отличающимися величиной коэрцитивной силы. Многослойные пленки являются базовыми элементами в спин-вентильных структурах, в которых имеется поляризующий слой с большой коэрцитивной силой и управляющий - с малой ее величиной. Введение фосфора улучшает морфологию пленок (размеры зерен и их форму), их теплофизические свойства, коррозионную стойкость. Это позволяет использовать пленки Co-P в качестве сред для магнитной и термомагнитной записи, для создания микро электромагнитных механических устройств (MEMS) – микроприводов, микродвигателей, микропередаточных устройств, а также для создания высококоэрцитивных покрытий с мелкодисперсной структурой. Интерес к пленкам, полученным из сплава Co-P, вызван также тем, что на их основе можно формировать магнитные нанокристаллические структуры [1-3].

Магнитную плёнку можно считать тонкой, начиная с толщины, ниже которой в ней реализуется сквозная доменная структура. Такое определение не накладывает ограничений на материал плёнки и является наиболее универсальным. Например, пластинка ортоферрита с толщиной несколько десятков микрометров, свободная от подложки, может рассматриваться как тонкая магнитная плёнка. В то же время плёнка пермаллоя с толщиной несколько микрометров является уже покрытием.

В данном докладе представлены результаты получения методом химического осаждения высококоэрцитивной средне-коэрцитивной и низко коэрцитивной плёнок CoP в зависимости от проведения экспериментальных условий опыта.

Пленки Co-P получены методом химического осаждения. В ряде зарубежных статей этот метод носит название безтоковое осаждение (electroless plating). Химическая технология привлекательна своей простотой, она имеет низкую себестоимость и позволяет получать однородные по толщине пленки на поверхности любой конфигурации. Немаловажно то, что с помощью химического осаждения можно получать пленки на диэлектрических подложках, что нельзя сделать электролитически. Получение пленок по такой технологии на основе Co и Ni широко исследовано Х. Матсубара и А. Ямада [4].

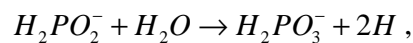
Для ясности представлений о химическом методе получения пленок отметим наиболее важные моменты, из которых состоит весь технологический процесс. В качестве подложек использовались либо покровные стекла, либо ситаллы. На предварительном этапе производится химическая и термическая обработка подложек и их сенсбилизация в водном растворе хлористого олова SnCl<sub>2</sub>. В результате такой операции на поверхности стекла образуется пленка окиси олова, которая увеличивает адгезию подложки с

активирующим слоем Pd. Последующий этап включает нанесение активирующего слоя ионов Pd на поверхность подложки. Нанесение палладия приводит к структурному согласованию поверхности подложки и магнитного слоя. Нанесение активирующего слоя осуществляется помещением подложки в водный раствор хлористого палладия PdCl<sub>2</sub>.

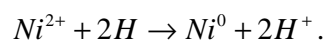
Стеклянная подложка была очищена в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (250 г/л) и Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (30 г/л) при 80 — 85 °С в течение 0,5 мин. После промывки в дистиллированной воде ее погружают на 0,5 мин в раствор NaOH (3,3 N) при 80-85 °С и вновь промывают. Сенсибилизируют и активируют обычным способом для диэлектриков.

Осаждение магнитной металлической пленки производится путем погружения подложки в раствор, который состоит из следующих компонентов с соответствующими концентрациями, г/л: CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 7,5; NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 3,5; NH<sub>4</sub>Cl 12,5; H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> 17,9; NaOH до pH = 8,2. Температура 95 °С (без перемешивания).

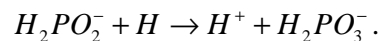
При химическом способе получения пленок происходит осаждение металлов при их восстановлении путем реакций, которые приведены ниже. На первой стадии происходит образование водорода,



затем восстановление металла:



Реакция восстановления гипосульфита до элементарного фосфора описывается уравнением:



В результате всех перечисленных операций исследуемый образец будет состоять из нескольких слоев: сенсибилизирующего – из окиси олова, активирующего – из слоя Pd и магнитной пленки (фиг 1).

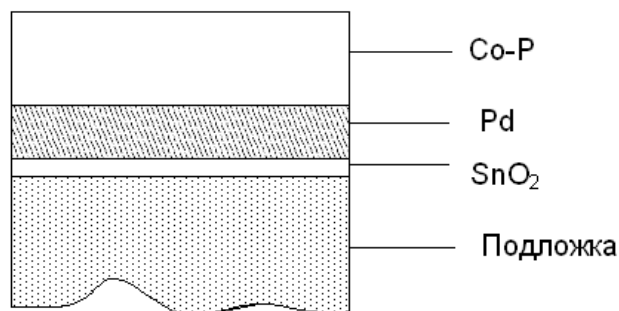


Рис. 1. Структура поликристаллических пленок Co-P, полученных химическим осаждением

С целью приготовления магнитных пленок CoP различной толщины химическое осаждение проводили в течение 1, 2 и 4 минут. Полученные образцы пленок CoP различного времени осаждения были исследованы на магнитном петлескопе для определения коэрцитивной силы. Результаты представлены на рис. 2.

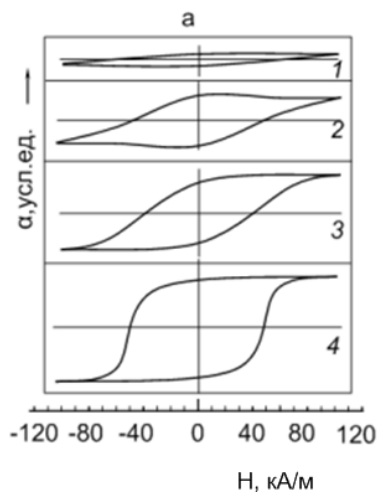


Рис. 2. Изменение формы петель гистерезиса с изменением толщины пленок. Магнитное поле приложено в плоскости пленки

Если исходить из общей теории коэрцитивной силы в аморфных сплавах, которая предложена Н. Кронмюллером [5], то в аморфных пленках коэрцитивная сила может быть обусловлена, по меньшей мере, пятью причинами: флуктуации энергии обменного взаимодействия и локальной анизотропии; наличие кластеров с ближним химическим порядком; поверхностные эффекты; объемный пиннинг доменных границ за счет магнитоупругого взаимодействия; стабилизация доменных границ. Коэрцитивная сила, вызванная флуктуацией анизотропии и обмена не превысит  $10^{-5}-10^{-3}$  Э. В магнитомягких ферромагнетиках, в которых вкладом от флуктуаций анизотропии можно пренебречь, коэрцитивная сила тем более не превысит этих значений.

Кластеры в аморфных структурах образуются вследствие ближнего упорядочения. Развитие химического ближнего порядка в рамках топологического разупорядочения приводит к росту флуктуаций обмена в  $n$  раз,  $n$  – число ближайших магнитных атомов. При этом величина коэрцитивной силы будет превышать  $H_C(i)$ , вызванную флуктуацией обмена

в  $\sqrt{n}$  раз. В случае кластеров, состоящих из 12 атомов, величина коэрцитивной силы составит  $\sim 3,5 H_C(i)$ .

Объемный пиннинг доменных границ обусловлен их взаимодействием с дефектами, которые могут вызвать упругие напряжения внутри ферромагнетика. Для аморфного ферромагнетика такие напряжения порождают квазидислокационные диполи. Коэрцитивная сила, вызванная упругими напряжениями, пропорциональна магнитострикции  $\lambda_S$ . Для аморфного кобальта  $\lambda_S$  отрицательна и составляет  $\sim -4 \times 10^{-6}$ . Введение металлоидных атомов не оказывает заметного влияния на величину магнитострикции, и это значение  $\lambda_S$ , по всей видимости, будет наблюдаться в сплавах Co-P. При таких  $\lambda_S$  коэрцитивная сила, вызванная упругими напряжениями, составит  $\sim 0,1$  Э.

Таким образом, наблюдаемые значения коэрцитивной силы в пленках Co-P, значительно превышают оценочные значения коэрцитивной силы, вызванные указанными причинами, и поэтому они не являются определяющими. Тогда оставшийся последний пятый механизм, по всей видимости, будет вносить основной вклад в коэрцитивную силу.

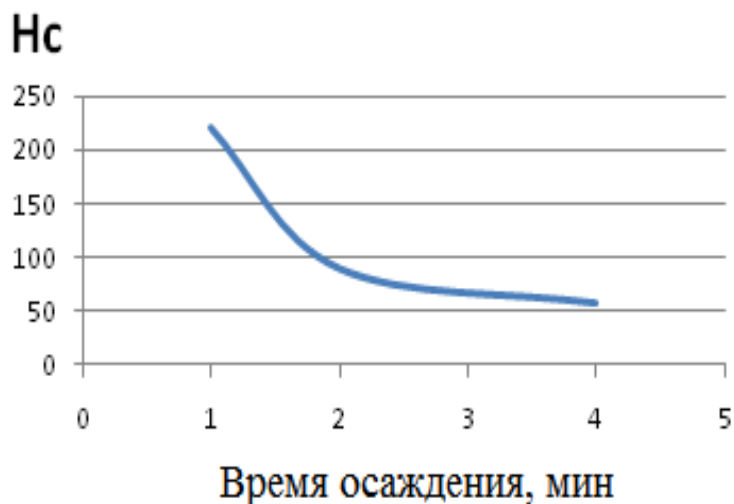


Рис. 3. Зависимость коэрцитивной силы от времени осаждения (толщина является функцией времени осаждения)

Таким образом, исследования зависимости коэрцитивной силы от толщины плёнки, как функции времени осаждения, показали, что получены тонкие плёнки с различной коэрцитивной силой от магнитомягких до магнитожёстких. Плёнки с лёгкой осью, нормальной к их плоскости, могут быть использованы для магнитной и термомагнитной записи и хранения информации. Степень прямоугольности петли гистерезиса от 0.3-0.8 для данного диапазона толщин. Измерение величины коэрцитивного поля  $H_c$  плёнок с  $d < 200 \text{ \AA}$  и  $S=1$  (петля гистерезиса) представляют собой разность между полем кристаллографической магнитной анизотропии  $H_a$  и размагничивающим полем формы плёнки. Поэтому обнаруженная экспериментальная кривая  $H_c(d)$  может быть использована для расчёта величины  $H_a$  и, следовательно фундаментальной характеристики ферромагнетизма  $K$ -константы кристаллографической анизотропии ( $K=H_a M/2$ )

### Список литературы

1. Admon U. Microstructure of cobalt-phosphorous thin films / U.Admon, A.Bar-Or, D.Treves // J. Appl. Phys. - 1973. - V.44. - N5. - P. 2300 - 2303.
2. Brenner, A. Deposition of nickel and cobalt by chemical reduction / A.Brenner, G.Riddell // J. Res. Nat. Bur. Stand. - 1947. - N 39. - P. 385.
3. Шадров И. Г. Особенности перемагничивания высококоэрцитивных покрытий сплавов Co-P с мелкодисперсной структурой. Поверхность / И.Г.Шадров, Л.В.Немцевич // Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2009. - N 1. - С. 105-109.
4. Matsubara, H. Control of magnetic properties of chemical deposited cobalt nickel phosphorus films by electrolysis / H.Matsubara, A.Yamada // J. Electrochem. Soc. - 1994. - V. 141. -N 9. - P. 2386-2390.
5. Kronmuller, H. Theory of coercive field in amorphous ferromagnetic alloys / H.Kronmuller // J. Magn. Magn. Mater. - 1981. - V. 24. -N2. - P. 159-167.