

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ ОТЖИГАХ ТОНКИХ МАГНИТНЫХ ПЛЕНОК ТЬ-ФЕ

© В.С.Русаков, Б.С.Введенский, Е.Т.Воропаева,  
В.В.Кочетков, Е.Н.Николаев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия  
(Поступила в Редакцию 9 октября 1995 г.)

Проведены мессбауэровские и магнитооптические (МО) исследования тонких магнитных пленок  $Tb_{26}Fe_{74}$ , подвергавшихся термообработке на воздухе. Образцы изготавливались методом ВЧ-распыления: один из них с открытой поверхностью слоя  $Tb_{26}Fe_{74}$ , другой с защитным покрытием  $Si_3N_4$ . Мессбауэровские и МО-измерения показали, что изначально оба образца были аморфными и имели перпендикулярную поверхности пленки магнитную анизотропию, а по окончании полного цикла поэтапного отжига магнитные моменты атомов Fe оказываются ориентированными в плоскости пленки. Восстановленные функции распределения величины сверхтонкого поля  $H_n$  на ядрах  $^{57}Fe$  и магнитооптические петли гистерезиса свидетельствуют о том, что процессы атомного упорядочения идут по-разному в каждом из образцов.

Магнитооптические аморфные пленки состава редкоземельный металл-переходный металл (РЗМ-ПМ) являются перспективными материалами для термомагнитной реверсивной записи информации [1]. Процессы окисления и структурной релаксации таких сред, происходящие при их длительном хранении или при воздействии повышенных температур, определяют процессы деградации магнитных и магнитооптических характеристик пленок. В связи с этим понятен интерес к эволюциям магнитооптических аморфных пленок под влиянием неблагоприятных внешних воздействий.

Процессы окисления незащищенной аморфной пленки ТЬ-ФЕ на воздухе при  $200^\circ C$  исследованы в работах [2,3]. Для контроля эволюции пленок авторы использовали метод просвечивающей электронной спектроскопии. На основании полученных результатов авторы заключают, что на поверхности образца в процессе термообработки появляются два оксидных слоя: внешний слой окисленного железа и внутренний слой  $TbO_x$ . Диффузия окислов в пленках ТЬ-ФЕ-ИН исследовалась в работе [4] с помощью методов просвечивающей электронной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии. Результаты этой работы подтвердили вывод авторов [2,3] о том, что толщина оксидной зоны увеличивается со временем, подчиняясь параболическому закону.

Влияние условий приготовления аморфных пленок Gd-Tb-Fe на их морфологию и процесс окисления изучалось в [5]. Авторами было по-

казано, что кинетика окисления тесно связана с морфологией пленки и в сильной степени определяется условиями приготовления. Так, с увеличением давления аргона в напылительной камере становится более выраженной столбчатая структура пленок, что сопровождается существенным уменьшением коррозионной стойкости сплава.

В работе [6] исследовались термообработанные при  $250^{\circ}\text{C}$  незащищенные пленки Tb-Fe-Co. Авторами установлено, что в первую очередь окисляются атомы Tb, что проявляется в уменьшении температуры компенсации, константы перпендикулярной анизотропии и величины коэрцитивной силы пленок. При этом профиль окисленного слоя показывает, что в нем существуют два подслоя: 1) поверхностный парамагнитный слой, в котором окисленными являются как атомы редкоземельных, так и переходных металлов; 2) внутренний слой, в котором пленка только частично окислена.

Изучению процессов окисления незащищенных пленок Tb-Fe-Co с использованием магнитнооптического гистерографа (измерялся полярный эффект Керра) и вибромагнитометра посвящены работы [7,8]. Авторами этих работ было обнаружено, что оксидная диффузия вызывает формирование структуры, состоящей из матрицы оксидов Tb с включениями Fe и Co в металлическом состоянии.

Процесс старения пленок РЗМ-ПМ, покрытых защитным слоем  $\text{SiO}_2$ , изучался в [9]. По мнению авторов, наблюдаемые изменения коэрцитивной силы связаны с изменением содержания Tb в пленке. Делается предположение, что атомы Tb, несмотря на большие размеры, имеют тенденцию мигрировать из аморфной пленки Tb-Fe к ее поверхности. Эта гипотеза подтверждается также исследованиями химического состава «постаревших» образцов с помощью профильной оже-электронной спектроскопии.

Несмотря на проведенные к настоящему времени исследования, ощущается явный недостаток информации о процессах, происходящих в пленках РЗМ-ПМ при их старении и термическом отжиге, слабо изученной остается их микроструктура, эволюционирующая под действием повышенных температур. Одним из наиболее эффективных инструментов для таких исследований является мессбауэровская спектроскопия, показавшая эффективность при анализе микроструктуры весьма тонких аморфных пленок Tb-Fe [10,11], в том числе после лазерного отжига [12].

В настоящей работе мы использовали мессбауэровскую спектроскопию и магнитооптические измерения для изучения фазовых превращений в незащищенных и защищенных пленках Tb-Fe, подвергавшихся циклической обработке.

## 1. Техника эксперимента

Образцы пленок состава  $\text{Tb}_{26}\text{Fe}_{74}$  толщиной 160 nm были получены в атмосфере аргона методом ВЧ-распыления. При распылении использовалась составная мишень Tb-Fe, специально для мессбауэровских исследований обогащенная изотопом  $^{57}\text{Fe}$ . В качестве подложки использовалось покрывное стекло, с напыленным защитным слоем  $\text{Si}_3\text{N}_4$  толщиной 85 nm [10]. Один из образцов был изготовлен с открытой

поверхности рабочего слоя, другой с защитным слоем  $\text{Si}_3\text{N}_4$  толщиной 85 нм. Выбор такой толщины защитного покрытия связан с оптимизацией магнитооптических параметров пленки, в первую очередь величины эффективного угла вращения Керра  $\alpha_K$ .

В процессе поэтапной (с интервалом в  $25^\circ\text{C}$ ) термообработки обоих образцов на воздухе на каждом этапе температура за 20 min поднималась до температуры отжига, затем образцы охлаждались и проводились мессбауэровские и магнитооптические исследования. Отжиг проводился до тех пор, пока образцы не утрачивали перпендикулярную магнитную анизотропию. При этом максимальная температура отжига защищенного образца составила  $500^\circ\text{C}$ , незащищенного —  $250^\circ\text{C}$ .

Мессбауэровские исследования проводились в традиционной геометрии поглощения. Источник —  $^{57}\text{Co}$  в матрице  $\text{Cr}$  — перемещался в режиме постоянных ускорений. Направление пролета  $\gamma$ -квантов совпадало с нормалью к пленке. По мессбауэровским спектрам с помощью программы DISTRI [13], использующей обобщенный метод регуляризации, восстанавливалась функция распределения сверхтонких магнитных полей на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ .

Магнитооптические характеристики пленок (углы вращения Керра  $\alpha_K$  и Фарадея  $\alpha_F$ , коэрцитивная сила  $H_c$ ) измерялись на магнитооптическом гистериографе ( $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$ ) в полях до 13 kOe.

## 2. Результаты и обсуждение

Мессбауэровские спектры исходных образцов (рис. 1, 2) показывают, что обе пленки  $\text{Tb}_{26}\text{Fe}_{74}$  находятся в аморфном состоянии. При этом форма соответствующих магнитооптических петель Керра и Фарадея (рис. 1, 2) свидетельствует о преимущественной ориентации магнитных моментов вдоль нормали  $\mathbf{n}$  к поверхности образца. Восстановление функции распределения сверхтонкого магнитного поля  $p(H_n)$  (рис. 3) позволило определить соотношение интенсивностей компонент сверхтонкой структуры, наблюдаемых в мессбауэровском спектре, и оценить значение эффективного угла  $\theta$  между нормалью  $\mathbf{n}$  и сверхтонким полем  $\mathbf{H}_n$ :  $\theta \cong 24^\circ$  [10,11].

1) **З а щ и щ е н н ы й о б р а з е ц .** В процессе циклического отжига пленки вплоть до  $t_{\text{ann}} \sim 400^\circ\text{C}$  при неизменной форме магнитооптических петель и постоянной величине максимального значения угла вращения Фарадея  $\alpha_F$  наблюдается лишь монотонное уменьшение коэрцитивной силы с 1.6 до 0.9 kOe.

При температурах отжига, больших  $400^\circ\text{C}$ , происходит изменение формы и параметров магнитооптических петель (рис. 1): степень прямоугольности петель и угол вращения Фарадея  $\alpha_F$  резко падают. Сравнение магнитооптических петель Керра и Фарадея показывает, что наблюдаемые изменения в пленке происходят практически однородно по объему. Из мессбауэровских спектров следует, что эффективный угол  $\theta$  между  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{H}_n$  возрастает до  $\theta \cong 66^\circ$ . Возрастание угла  $\theta$  наглядно видно в мессбауэровских спектрах (рис. 1), где появились интенсивные вторая и пятая компоненты сверхтонкой структуры. Восстановленная функция распределения полей  $p(H_n)$  показывает, что в образце происходят некоторое атомное упорядочение и появление

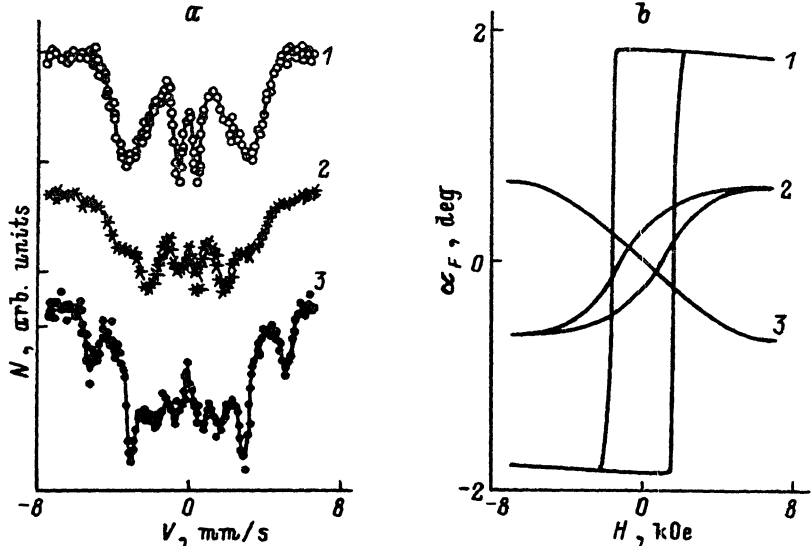


Рис. 1. Мессбауэровские спектры (а) и магнитооптические петли Фарадея (б) защищенной пленки после термообработки на воздухе при соответствующей температуре.

$T(^{\circ}\text{C})$ : 1 — 20, 2 — 450, 3 — 500.

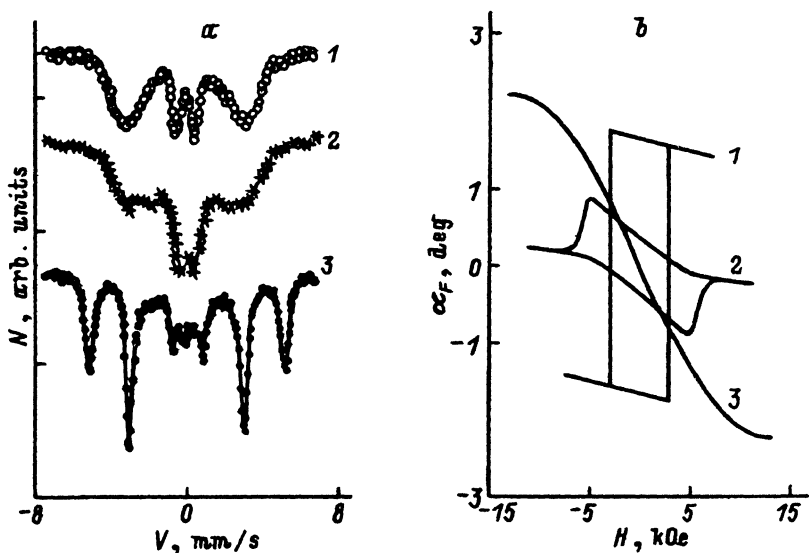


Рис. 2. Мессбауэровские спектры (а) и магнитооптические петли Фарадея (б) незащищенной пленки после термообработки на воздухе при соответствующей температуре.

$T(^{\circ}\text{C})$ : 1 — 20, 2 — 220, 3 — 250.

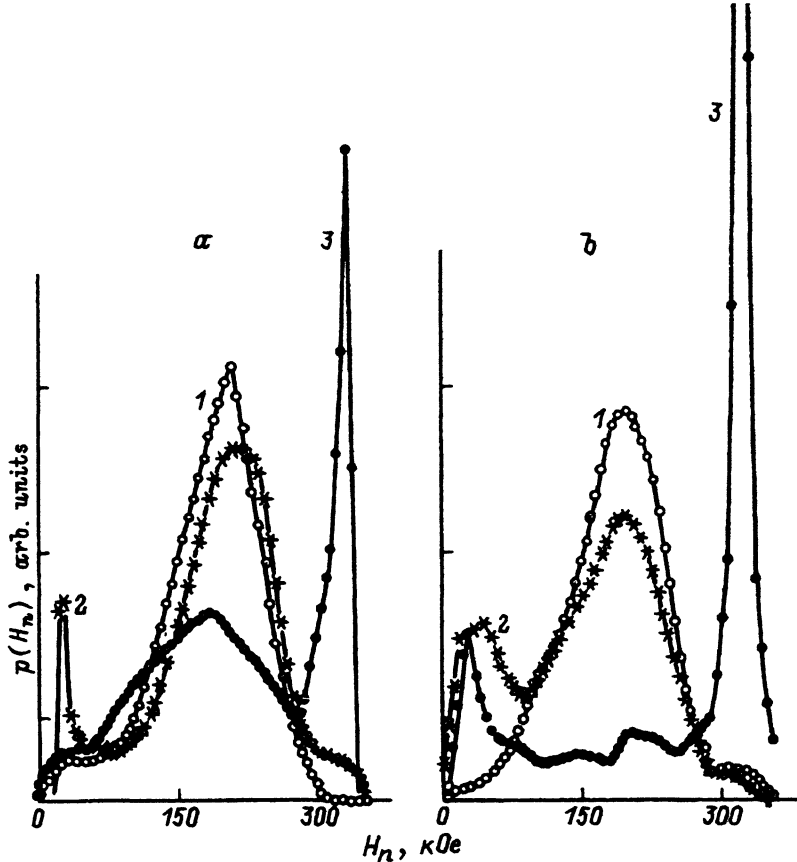


Рис. 3. Распределение сверхтонких магнитных полей  $p(H_n)$  на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  в защищенной (а) и незащищенной (б) пленках после термообработки при соответствующей температуре.

$T(^{\circ}\text{C})$ : а) 1 — 20, 2 — 450; 3 — 500, б) 1 — 20, 2 — 220, 3 — 250.

фаз, обедненных Тв. Об этом свидетельствуют: 1) локальный максимум при малых значениях полей, соответствующий парамагнитному состоянию атомов Fe при комнатной температуре; 2) отличная от нуля вероятность  $p(H_n)$  при значениях поля  $H_n \sim 330 \text{ kOe}$ , характерных для кристаллического  $\alpha\text{-Fe}$ ; 3) увеличение среднего значения эффективного поля для оставшейся части распределения.

Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к вырождению магнитооптических петель в линию. При этом коэрцитивная сила уменьшается до нуля, а затем происходит смена знака петли (рис. 1). Мессбауэровские данные (рис. 1, 3) свидетельствуют о том, что после отжига пленки при температуре  $500^{\circ}\text{C} \sim 32\%$  атомов Fe находится в магнитном и структурном состояниях типа  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\sim 67\%$  — в аморфном и  $1\text{-}2\%$  — в парамагнитном состояниях.

2) Н е з а щ и щ е н н ы й о б р а з е ц. Исследования образца проводились после 6 месяцев хранения его при комнатной температуре на воздухе. Мессбауэровский спектр образца перед проведением

термических отжигов практически ничем не отличалась от спектра защищенного образца. Однако сравнительный анализ магнитооптических петель показывает наличие тонкого окисленного слоя на незащищенной поверхности пленки. Керровская петля со стороны подложки имеет прямоугольную форму с коэрцитивной силой  $H_c = 2.8 \text{ kOe}$ , а со стороны незащищенной поверхности представляет собой суперпозицию двух петель. Одна из них, прямоугольная с  $H_c = 3.0 \text{ kOe}$ , соответствует составу пленки Tb-Fe с меньшим, чем в объеме, содержанием Tb. Другая, «нераскрытая», петля противоположного знака соответствует либо слою Tb-Fe с содержанием Tb менее 10 %, либо разбавленному окислами Tb слою железа, обладающему анизотропией типа «легкая плоскость». Фарадеевская (рис. 2) петля также может быть представлена в виде суперпозиции двух аналогичных петель.

В процессе циклического температурного отжига при  $t_{\text{ann}} \geq 170^\circ\text{C}$  наблюдаются резкое увеличение коэрцитивной силы для прямоугольной петли и заметное уменьшение ее вклада в общий магнитооптический эффект (рис. 2). Как видно из мессбауэровского спектра и соответствующего ему распределения полей  $p(H_n)$  (рис. 2, 3), в пленке уменьшается содержание аморфной фазы Tb-Fe исходного состава. Появляются фазы Tb-Fe с существенно меньшим содержанием Tb ( $\sim 25 \text{ at. \% Fe}$  при  $T = 220^\circ\text{C}$ ), в том числе находящиеся в парамагнитном состоянии при комнатной температуре.

Дальнейшее повышение температуры отжига, как показывают мессбауэровские данные (рис. 2, 3), приводит к интенсивной кристаллизации фазы с искаженной примесями структурой  $\alpha\text{-Fe}$  ( $\sim 65 \text{ at. \% Fe}$  при  $T = 250^\circ\text{C}$ ). При этом  $\sim 10 \%$  атомов Fe остается в парамагнитном состоянии и  $\sim 25 \%$  атомов в магнитоупорядоченном состоянии в виде соединений Tb-Fe. Пленка в целом приобретает анизотропию типа «легкая плоскость», все магнитные моменты атомов Fe ориентированы вдоль плоскости пленки. Об этом свидетельствуют как магнитооптические, так и мессбауэровские данные (рис. 2, 3).

Таким образом, в защищенном образце в процессе циклического отжига вплоть до  $t_{\text{ann}} \sim 400^\circ\text{C}$  не наблюдается существенных изменений магнитооптических характеристик, за исключением монотонного уменьшения коэрцитивной силы  $H_c$ . При температурах отжига, больших  $400^\circ\text{C}$ , происходят практически однородные по объему атомное упорядочение и появление аморфных фаз, обедненных Tb. Дальнейшее повышение температуры отжига до  $500^\circ\text{C}$  приводит к вырождению и перемене знака магнитооптических петель. В соответствии с мессбауэровскими данными после завершения цикла термической обработки  $\sim 32 \%$  атомов Fe находится в магнитном и структурном состоянии типа  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\sim 67 \%$  — в аморфном и  $1\text{--}2 \%$  — в парамагнитном состояниях.

В не защищенных от окисления пленках Tb-Fe при температуре отжига выше  $\sim 170^\circ\text{C}$  начинается с поверхности интенсивное окисление образца, сопровождающееся резкими изменениями  $H_c$ , а также углов Керра  $\alpha_K$  и Фарадея  $\alpha_F$ . В процессе поэтапного отжига на поверхности пленки появляется слой, содержащий окись Tb и аморфный сплав  $\text{Tb}_x\text{Fe}_{100-x}$  с существенно меньшим содержанием Tb, чем для пленок в исходном состоянии. Отжиг пленок при температурах  $\sim 250^\circ\text{C}$  приводит к дальнейшему окислению Tb и выделению кристаллической  $\alpha\text{-Fe}$  фазы ( $\sim 65 \text{ at. \% Fe}$ ).

Как магнитооптические, так и мессбауэровские измерения показали (рис. 1, 2), что по окончании полного цикла отжига в защищенных и незащищенных от окисления пленках магнитные моменты атомов Fe оказываются ориентированными в плоскости пленки: появляется анизотропия типа «легкая плоскость».

### Список литературы

- [1] Hansen P. // *J. Magn. Magn. Mater.* **83**, 1-3, 6 (1990).
- [2] Frankenthal R.P., Siconolfi D.J., van Dover R.B., Nakahara S. *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. and Technol.* **134**, 235 (1987).
- [3] Van Dover R.B., Gyorgy E.M., Frankenthal R.P., Hong M., Siconolfi D.J. *J. Appl. Phys.* **59**, 1291 (1986).
- [4] Iijima T. *J. Appl. Phys.* **64**, 5170 (1988).
- [5] Klahn S., Bentin H., Knorr B., Heitmann H. *J. Appl. Phys.* **67**, 3, 1442 (1990).
- [6] Klahn S., Heitmann H., Rosenkranz M., Tolle H.J. *J. de Phys.* **49**, C8, Suppl., 12, 1711 (1988).
- [7] Marinero E.E., Miller D.C., Bell A.E., Gupta A., Payne R.N., Notarys H. *IEEE Trans. Magn.* **MAG-23**, 2629 (1987).
- [8] Miller D.C., Marinero E.E., Notarys H. *Appl. Surf. Sci.* **35**, 153 (1988).
- [9] Bernstein P., Cuegnon C. *J. Appl. Phys.* **55**, 6, 1760 (1984).
- [10] Русаков В.С., Введенский Б.С., Воропаева Е.Т., Николаев Е.Н. *ФТТ* **34**, 8, 2438 (1992).
- [11] Rusakov V.S., Vvedensky B.S., Voropaeva E.T., Nikolaev E.N. *IEEE Trans. Magn.* **28**, Pt. 2, 2524 (1992).
- [12] Vvedensky B.S., Rusakov V.S., Gadetsky S.N., Voropaeva E.T., Kochetkov V.V., Stupnov A.V., Nikolaev E.N. *J. Magn. Soc. Jpn.* **17**, Suppl. S1, 102 (1993).
- [13] Rusakov V.S., Chistyakova N.I. *LACAME'92. Buenos Aires* (1992). N 7-3.