
НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES

УДК 539.23,537.62

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫХ ТЕМПЛАТОВ $\text{TiO}_2//X$ ($X = \text{Si}, \text{Ti}$) НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК Co/Pd

ВЭНЬБИНЬ У¹⁾, Ю. В. КАСЮК²⁾, Ю. А. ФЕДОТОВА²⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Институт ядерных проблем БГУ, ул. Бобруйская, 11, 220030, г. Минск, Беларусь

В ходе проведенных исследований многослойные пленки Co/Pd осаждались на пористые темплаты TiO_2 , сформированные на различных подложках – кремниевых пластинах (Si) и титановой фольге (Ti), в целях сохранения в них перпендикулярной магнитной анизотропии, характеризующей соответствующие сплошные пленки. Результаты магнитометрического анализа показывают, что при использовании пластин Si в качестве подложки осажденная на пористые темплаты TiO_2 многослойная пленка обладает выраженной перпендикулярной магнитной анизотропией с относительно высоким параметром остаточной намагниченности ($M_r/M_s = 0,85$), а также

Образец цитирования:

У Вэньбинь, Касюк ЮВ, Федотова ЮА. Влияние морфологии поверхности пористых темплатов $\text{TiO}_2//X$ ($X = \text{Si}, \text{Ti}$) на структуру и магнитные свойства многослойных пленок Co/Pd . *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2018;3:91–101.

For citation:

Wu Wen-Bin, Kasiuk JV, Fedotova JA. Influence of surface morphology of porous templates $\text{TiO}_2//X$ ($X = \text{Si}, \text{Ti}$) on structure and magnetic properties of Co/Pd multilayered films. *Journal of the Belarusian State University. Physics*. 2018;3:91–101. Russian.

Авторы:

Вэньбинь У – аспирант кафедры твердого тела физического факультета. Научный руководитель – Ю. А. Федотова.

Юлия Владимировна Касюк – кандидат физико-математических наук; ведущий научный сотрудник.

Юлия Александровна Федотова – доктор физико-математических наук; заместитель директора.

Authors:

Wen-Bin Wu, postgraduate student at the department of solid state physic, faculty of physics.

wwbnmg@gmail.com

Julia V. Kasiuk, PhD (physics and mathematics); leading researcher.

julia-nechaj@yandex.ru

Julia A. Fedotova, doctor of science (physics and mathematics); deputy director.

julia@hep.by

в два раза большей коэрцитивной силой ($H_C^{\text{hard}} = 176,6$ кА/м) по сравнению со сплошной пленкой того же состава на пластине Si (референтная пленка). Полученные параметры открывают перспективы для применения данных пленок при создании различных спинтронных устройств и сред перпендикулярной магнитной записи.

Ключевые слова: многослойные пленки Co/Pd; пористые темплаты TiO_2 ; перпендикулярная магнитная анизотропия; перемангничивание.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф17У-006) и ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии», задание 2.44).

INFLUENCE OF SURFACE MORPHOLOGY OF POROUS TEMPLATES $\text{TiO}_2//X$ ($X = \text{Si}, \text{Ti}$) ON STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF Co/Pd MULTILAYERED FILMS

WEN-BIN WU^a, J. V. KASIUK^b, J. A. FEDOTOVA^b

^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^bResearch Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University,
11 Babrujskaja Street, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: J. V. Kasiuk (julia-nechaj@yandex.ru)

In the present research, multilayered Co/Pd films were deposited on the porous TiO_2 templates obtained on different substrates – silicon wafers (Si) and titanium foil (Ti), in order to conserve a high effect of perpendicular magnetic anisotropy characterizing the corresponding continuous films. The results of the magnetometric analysis show that the multilayered films deposited on the porous TiO_2 templates on Si wafers demonstrate good perpendicular magnetic anisotropy with a relatively high remanent magnetization ($M_r/M_s = 0.85$) and twice higher coercive field ($H_C^{\text{hard}} = 176.6$ kA/m) compared to the corresponding continuous film on Si wafer (reference film). The obtained parameters open up the possibility to apply these films for designing various spintronic devices and perpendicular magnetic recording media.

Key words: multilayered Co/Pd films; porous TiO_2 templates; perpendicular magnetic anisotropy; magnetization reversal.

Acknowledgements. The work was financially supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. Ф17У-006) and state program «Physical materials science, new materials and technologies», section «Nanomaterials and nanotechnologies», project 2.44.

Введение

Прогресс в развитии информационных технологий и адаптивной магнитной сенсорики требует постоянного повышения плотности записи и хранения информации, а также создания сред с высокой (наноразмерной) чувствительностью к магнитному полю. Оба указанных направления подразумевают использование тонких пленок, проявляющих свойство перпендикулярной магнитной анизотропии (ПМА) [1]. Для решения подобных задач необходимы прогрессивные и недорогие методы получения наноструктурированных материалов значительных площадей с достаточно хорошо воспроизводимыми свойствами. Основной проблемой, ограничивающей развитие данных технологий, является исключительно высокая стоимость и малый практический выход подобных материалов с помощью обычных нанолитографических методов. Кроме того, существует проблема, связанная с термической нестабильностью магнитно-взаимодействующих суперпарамагнитных наноточек (представляющих собой биты информации) [1–3]. В то же время использование наноструктур нового типа – так называемых перколированных перпендикулярных сред (ППС), в которых нанопористые многослойные пленки типа 3d-металла (Pd, Pt) с ПМА, полученные на самоорганизующихся нанопористых темплатах, являются магнитно-взаимодействующими, безусловно, имеет значительный прикладной потенциал [4]. Применительно к ППС наноструктуризация осуществляется путем создания упорядоченных массивов нанопор («антиточек») внутри сплошных пленок с ПМА, в то время как магнитное взаимодействие внутри пленки обеспечивает термическую стабильность их магнитных характеристик.

Магнитная анизотропия подобных нанопористых пленок чрезвычайно чувствительна к морфологическим особенностям темплатов (диаметру пор, расстоянию между порами, шероховатости поверхности), используемых в качестве подложек, особенно на масштабах длин, близких к толщине доменных стенок и длине обменного взаимодействия. В то же время известно очень малое количество работ, посвященных детальному исследованию влияния морфологии пленок на присущее им свойство ПМА [5–8]. В них было показано, что развитая морфология нанопористых пленок (перепады поверхности, чередование своеобразных холмов и впадин на темплате с пористо-ячеистой структурой) и, следовательно, неоднородность толщины пленок, по сравнению с аналогичными сплошными системами, приводят к нарушению свойства ПМА. Это происходит вследствие локального разупорядочения направления оси легкого намагничивания пленок вблизи краев нанопор [9] и формирования других фаз [10].

В соответствии с изложенным выше настоящее исследование направлено на формирование пористых пленок с упорядоченной магнитной структурой, т. е. с преимущественно коллинеарной ориентацией магнитных моментов вдоль нормали пленок. Для этого использовались темплаты TiO_2/Si и TiO_2/Ti со сглаженным рельефом поверхности в целях увеличения вклада плоских участков между порами в наносимых на них пленках. Подобное сглаживание темплатов может быть достигнуто в результате применения специфических режимов их анодирования, синтеза на плоских пластинах кремния, а также ионно-плазменного травления.

Изучение некоторых фундаментальных аспектов перемагничивания, процессов магнитного переключения путем движения доменных стенок либо вращения магнитных моментов с учетом роли морфологии и влияния границ раздела в многослойных пленках, безусловно, необходимо с точки зрения прогнозирования перспективных функциональных свойств рассматриваемых материалов. Помимо этого, практически значимые магнитные характеристики пористых пленок Co/Pd сильно зависят от их структуры на наноуровне. Соответствующие изменения также связаны с особенностями зарождения и роста многослойных пленок на темплатах с развитой морфологией. Все изложенные выше вопросы могут быть изучены путем осаждения многослойных пленок Co/Pd на пористые темплат TiO_2/Ti и TiO_2/Si с существенно различной морфологией поверхности и последующего детального сравнительного анализа их магнитных свойств.

Цель данной работы – изучение магнитного упорядочения и процессов перемагничивания в пористых многослойных пленках Co/Pd , демонстрирующих ПМА, в зависимости от морфологии поверхности используемых для осаждения пористых темплатов TiO_2 .

Методика эксперимента

Для получения нанопористых темплатов TiO_2 проводилось 2-этапное анодирование пленки титана в растворе 0,3 % фторида аммония в этиленгликоле с 2 об. % воды [11–13]. При этом применялись пленки Ti двух типов: фольга Ti толщиной 50 мкм и пленка Ti толщиной 0,4 мкм на пластине Si . Напряжение анодирования возрастало линейно со скоростью 1 В/с от 0 до 45–60 В, после чего сохранялось постоянным. Общее время анодирования не превышало 35 мин. Затем при помощи ионно-плазменного травления аргоном осуществлялись чистка и сглаживание поверхности темплатов. Время травления составляло 45 мин для пористых темплатов TiO_2 на фольге Ti (TiO_2/Ti) и 100 мин для темплатов TiO_2 на пластине Si (TiO_2/Si).

Номинальный химический состав наносимых многослойных пленок определялся последовательностью слоев $\text{Ta}_{5\text{ нм}}/\text{Pd}_{15\text{ нм}}/[\text{Co}_{0,5\text{ нм}}/\text{Pd}_{1,0\text{ нм}}]_{\times 5}/\text{Pd}_{3\text{ нм}}/\text{Ta}_{5\text{ нм}}$ (далее – Co/Pd). Осаждение осуществлялось методом магнетронного распыления в условиях сверхвысокого вакуума (*AJA International, Inc., USA*) [7] на пористые темплат TiO_2 и плоские кремниевые пластины (Si/SiO_2) для получения референтных пленок того же состава. Защитный слой (Pd/Ta) применялся для предотвращения окисления пленок, тогда как буферный слой (Ta/Pd) использовался для формирования текстуры (111) в пленках [14; 15]. Толщина пленок определялась по времени их осаждения при определенной скорости.

Анализ поверхности пористых темплатов и нанесенных на них пленок проводился методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе HITACHI S-4800 при напряжении 15 кВ. Фазовый состав пленок определялся методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре X'Pert Pro X ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0,15418$ нм) при напряжении 45 кВ и силе тока 40 мА. Для интерпретации рентгенограмм использовался программный пакет *FullProf* профильного анализа рентгенограмм на основе метода Ритвелда. Магнитные свойства пленок (пористых и сплошных) изучались с помощью АГМ-магнетометра (alternating gradient magnetometer) при комнатной температуре в диапазоне магнитных полей H до 1000 Э. Магнитное поле прикладывалось в направлении, перпендикулярном поверхности пленки.

Результаты и их обсуждение

Морфология темплатов

Для нанесения многослойных пленок Co/Pd использовались темплаты анодированного оксида титана, представляющего систему нанотрубок с толстыми стенками. Морфология поверхности типичных темплатов, исследованная методом СЭМ, приведена на рис. 1, *a* и *б*, для темплатов, сформированных на кремниевой пластине ($\text{TiO}_2//\text{Si}$) и на фольге Ti ($\text{TiO}_2//\text{Ti}$) соответственно. Изображения получены под углом 45° к поверхности темплатов. На рис. 1, *з*, для сравнения представлена поверхность пористого темплата $\text{TiO}_2//\text{Ti}$, которая не подвергалась ионному травлению. На рис. 1, *в*, – схематическое изображение поверхности пористых темплатов (сверху – для темплата $\text{TiO}_2//\text{Si}$, снизу – для $\text{TiO}_2//\text{Ti}$).

Поверхность темплатов, подвергавшихся ионно-плазменному травлению (см. рис. 1, *a* и *б*), является более ровной и гладкой, чем у исходного темплата (см. рис. 1, *з*). Пористая структура наблюдается также для темплата TiO_2 на кремниевой пластине (см. рис. 1, *a*). Тем не менее имеются различия в диаметре пор двух описанных темплатов, который составляет 40–60 нм для темплатов $\text{TiO}_2//\text{Ti}$ и 20–40 нм для темплатов $\text{TiO}_2//\text{Si}$. Эти различия обусловлены, вероятно, значительно отличающимися свойствами материалов Ti и Si, в частности теплопроводностью (150 Вт/(м · К) для кремния и 14–22 Вт/(м · К) для титановой фольги), что обеспечивает лучший отвод тепла в случае кремниевой пластины и, соответственно, меньшую температуру в процессе анодирования. Последнее, в свою очередь, приводит к меньшей скорости ионного травления стенок нанотрубок TiO_2 в темплатах $\text{TiO}_2//\text{Si}$ [11]. Следует отметить, что два типа темплатов обнаруживают существенно различный поверхностный рельеф. Темплат $\text{TiO}_2//\text{Ti}$ характеризуется достаточно гладкими межпоровыми участками и волнистой поверхностью всего темплата (см. рис. 1, *б*). Достаточно гладкие межпоровые области, возможно, обусловлены тем, что все нанотрубки сравнительно изолированы, т. е. между их внешними стенками не возникают сжатие и деформация. Кроме того, между каждыми тремя нанотрубками формируются дополнительные треугольные поры [11; 13] (см. рис. 1, *б*). Волнистая поверхность темплата $\text{TiO}_2//\text{Ti}$ является следствием того, что фольга Ti мягкая и гнущаяся. Треугольные поры, возможно, будут оказывать влияние на упорядочение магнитных моментов в наносимых пленках из-за краевых эффектов [10]. В противоположность этому темплат $\text{TiO}_2//\text{Si}$, обладающий достаточно гомогенным поверхностным рельефом (см. рис. 1, *a*), тем не менее содержит некоторые нежелательные особенности в виде холмов по всей поверхности, которые увеличивают его интегральную поверхностную шероховатость. Эффект образования холмов, возможно, обусловлен тем, что происходят сжатие и деформация на границе соседних нанотрубок.

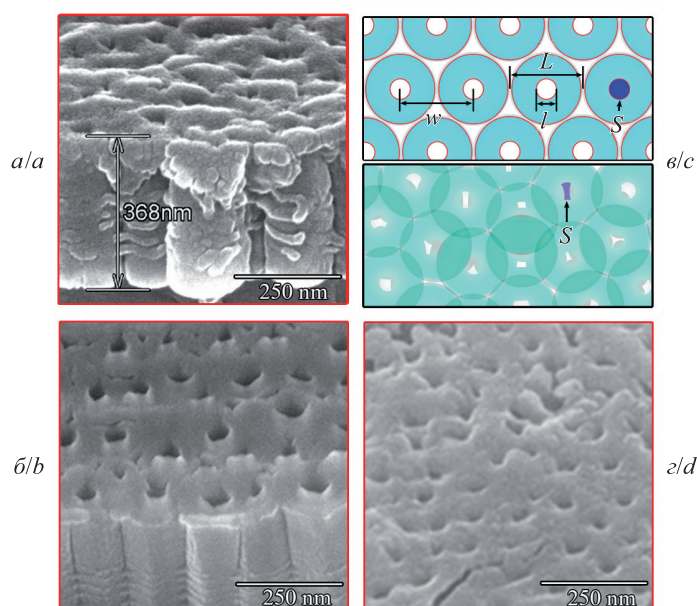


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности пористых темплатов $\text{TiO}_2//\text{Si}$ (*a*) и $\text{TiO}_2//\text{Ti}$ (*б*, *з*), подвергавшихся ионному травлению (*a*, *б*) и без него (*з*), а также схематическое изображение поверхности темплатов (*в*)

Fig. 1. SEM images of the surfaces of porous $\text{TiO}_2//\text{Si}$ (*a*) and $\text{TiO}_2//\text{Ti}$ (*b*, *d*) templates after (*a*, *b*) and before (*d*) ion etching, as well as a schematic representation of the template surfaces (*c*)

На схематическом рис. 1, *в*, более наглядно показано описанное выше. На приведенной схеме: L – внешний диаметр пор; l – их внутренний диаметр; w – расстояние между порами. В результате деформации нанотрубок TiO_2 при сжатии на поверхности темплата могут образовываться выпуклые структуры, обозначенные на схеме как темные области. Они обнаруживаются на изображениях СЭМ в виде холмов на поверхности темплата $\text{TiO}_2//\text{Si}$ (см. рис. 1, *а*). Из-за сжатия существенно меняется величина внешнего L и внутреннего l диаметра пор, вследствие чего уменьшается расстояние между ними (табл. 1).

Таблица 1

Структурные параметры темплатов $\text{TiO}_2//\text{Si}$ и $\text{TiO}_2//\text{Ti}$ (площадь пор S , внутренний диаметр l , межпоровое расстояние w), определенные из соответствующих изображений СЭМ

Table 1

Structural parameters of $\text{TiO}_2//\text{Si}$ and $\text{TiO}_2//\text{Ti}$ templates (pore areas S , inner diameter l , interpore distance w) determined from the corresponding SEM images

Темплат	S , нм ²	l , нм	w , нм
$\text{TiO}_2//\text{Si}$	520 ± 50	26 ± 8	129 ± 36
$\text{TiO}_2//\text{Ti}$	640 ± 30	29 ± 6	152 ± 38

Микроструктура пленок

На рис. 2, *а* и *б*, показаны изображения СЭМ многослойных пленок Co/Pd , осажденных на темплат $\text{TiO}_2//\text{Si}$ и $\text{TiO}_2//\text{Ti}$ соответственно. Изображения поверхности пленок демонстрируют их пористую структуру, которая в целом отражает морфологию исходных темплатов. Из сравнительного анализа рис. 2, *а* и *б*, следует, что пленка, нанесенная на темплат $\text{TiO}_2//\text{Si}$, содержит большее количество поверхностных неоднородностей, характеризующихся перепадами по высоте, что соответствует большему количеству светлых областей на изображении СЭМ, т. е. выпуклых областей на поверхности пленки. Для анализа морфологии поверхности пористых пленок (параметров l и w) использовался графический редактор *ImageJ*. На изображениях СЭМ видно, что форма нанопор не является идеально круглой. В связи с этим наиболее точное значение их среднего диаметра можно получить, рассчитав площадь поверхности пор, а затем вычислив средний размер [16]. Результаты расчетов показаны в табл. 2.

Таблица 2

Структурные параметры пленок Co/Pd на темплатах $\text{TiO}_2//\text{Si}$ и $\text{TiO}_2//\text{Ti}$ (площадь пор S , внутренний диаметр l , межпоровое расстояние w), определенные из соответствующих изображений СЭМ

Table 2

Structural parameters of Co/Pd films on $\text{TiO}_2//\text{Si}$ and $\text{TiO}_2//\text{Ti}$ templates (pore areas S , inner diameter l , interpore distance w) determined from the corresponding SEM images

Темплат	S , нм ²	l , нм	w , нм
$\text{TiO}_2//\text{Si}$	230 ± 40	17 ± 7	129 ± 36
$\text{TiO}_2//\text{Ti}$	330 ± 50	21 ± 8	152 ± 38

На гистограммах (1), (2) рис. 2, *а*, представлены распределения межпорового расстояния w ($\langle w \rangle = 129 \pm 36$ нм), площади пор S ($\langle S \rangle = 230 \pm 40$ нм²) и эквивалентного диаметра пор l ($\langle l \rangle = 17 \pm 7$ нм) для пленки, осажденной на темплат $\text{TiO}_2//\text{Si}$, а на гистограммах (1), (2) рис. 2, *б*, – соответствующие параметры ($\langle w \rangle = 152 \pm 38$ нм, $\langle S \rangle = 330 \pm 50$ нм² и $\langle l \rangle = 21 \pm 8$ нм) для пленки, осажденной на темплат $\text{TiO}_2//\text{Ti}$. Из рассчитанных параметров видно, что площадь пор S и их диаметр l различаются для исходных темплатов и осажденных пленок. Как следует из работ [17; 18], во время напыления пленка частично осаждается на края пор, что уменьшает их диаметр. Так, для пленки, осажденной на темплат $\text{TiO}_2//\text{Ti}$, разница средних площадей пор составляет 310 нм², что соответствует разнице в эквивалентных диаметрах пор для темплата и пленки в пределах 8–10 нм. Степень «закупоривания» пор зависит от условий осаждения и толщины наносимых пленок [10]. Следует отметить, что материал пленок также осаждается по внешним краям нанотрубок. Из изображений СЭМ (см. рис. 2, *б*) видно, что в процессе осаждения пленки треугольные зазоры между внешними диаметрами нанотрубок «запечатываются», как схематически показано на рис. 2, *в*.

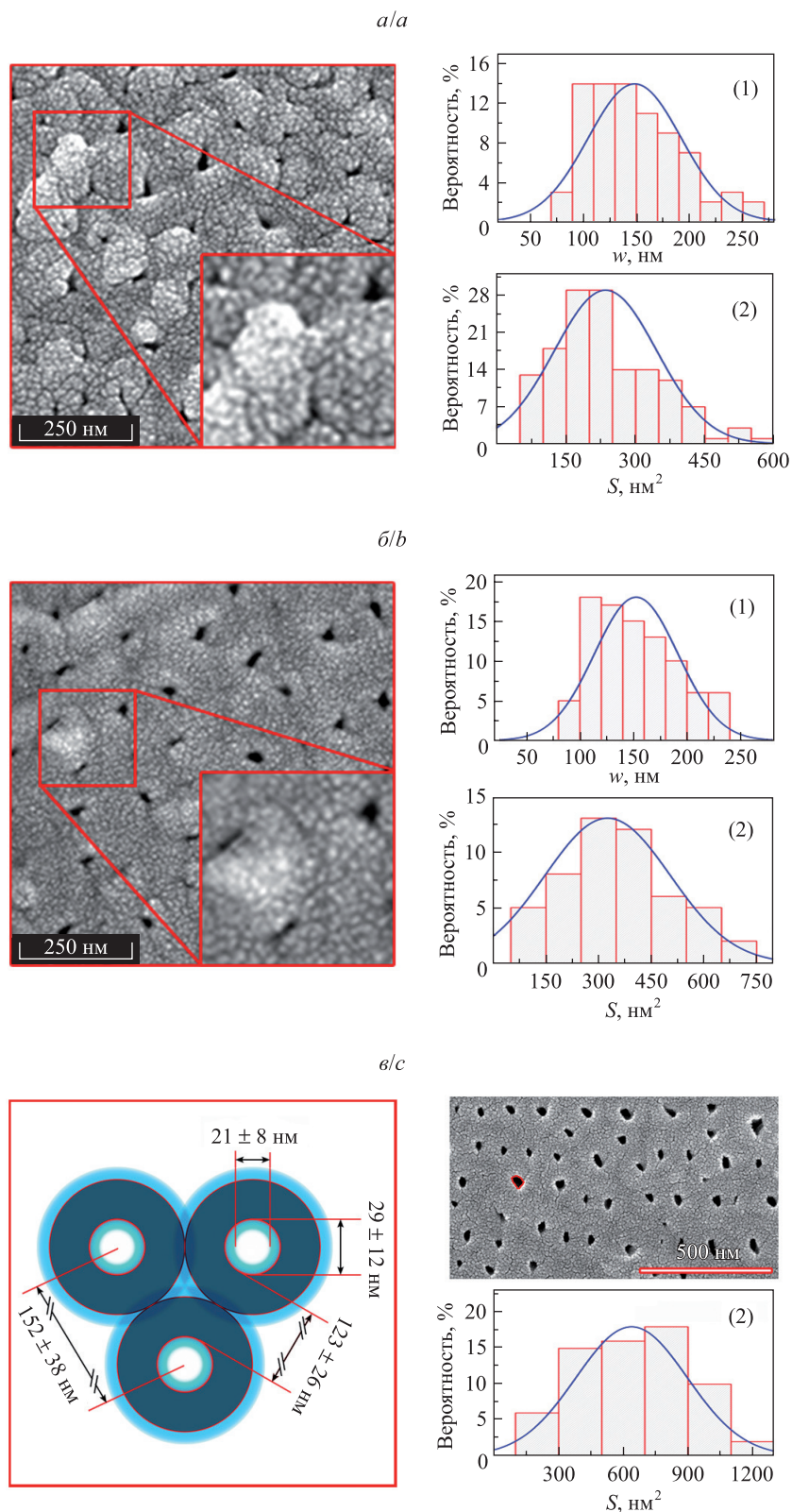


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности пористых пленок Co/Pd на темплатах TiO₂//Si (а), темплатах TiO₂//Ti (б) и самого темплата TiO₂//Ti (в), а также схематическое изображение пор (в) и гистограммы распределения межпорового расстояния w (1) и площади пор S (2)

Fig. 2. SEM images of the surface of Co/Pd porous films on TiO₂//Si (a) and TiO₂//Ti (b) templates as well as initial TiO₂//Ti template with a schematic pore representation (c), and histograms of the distribution of inter-pore distance w (1) and pore areas S (2)

Фазовая структура пленок

На рис. 3 представлены рентгенограммы сплошной и пористых пленок Co/Pd, нанесенных на темплаты $\text{TiO}_2//\text{Si}$ и $\text{TiO}_2//\text{Ti}$. Результаты фазового анализа рентгенограмм показаны также на рис. 3, а, полученные из аппроксимации структурные параметры обнаруженных фаз приведены в табл. 3.

Анализ рентгенограммы сплошной пленки (см. рис. 3, а) показал наличие трех отчетливых, но перекрывающихся дифракционных линий. Пик, соответствующий $2\theta = 40,2^\circ$, характеризует буферный слой Pd с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой. Дифракционная линия на $2\theta = 40,7^\circ$ соответствует ГЦК-фазе с меньшим параметром решетки $a = 0,3835$ нм (см. табл. 3), описывающей сплав CoPd с соотношением атомов Co и Pd примерно $1,0 : 2,8$, т. е. с химическим составом, близким к $\text{Co}_{26}\text{Pd}_{74}$. Дифракционная линия, соответствующая $2\theta = 41,5^\circ$, также относится к сплаву CoPd с ГЦК-структурой, однако соотношение атомов Co и Pd близко к $1 : 1$ [19]. Наличие двух модификаций сплава CoPd указывает на его неомогенный состав, т. е. содержание Co, вероятно, меняется в многослойной системе с глубиной. Толщина монослоя Co составляет $0,26$ нм [20], т. е. (с учетом толщины наносимого слоя кобальта) осаждается всего порядка двух его монослоев, поэтому в процессе осаждения возможно полное смешивание слоя Co со слоем Pd [21]. Дополнительно многослойная пленка Co/Pd демонстрирует пик от Ta, содержащегося в буферном слое, с объемноцентрированной кубической (ОЦК) решеткой, $a = 0,3293$ нм.

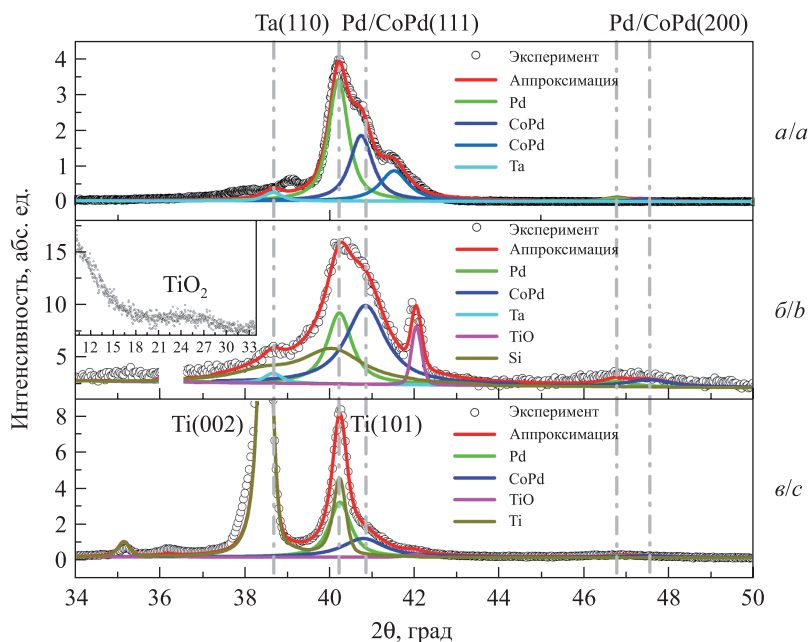


Рис. 3. Экспериментальные и аппроксимированные рентгенограммы пористых пленок Co/Pd на сплошной кремниевой пластине (а), а также темплатах $\text{TiO}_2//\text{Si}$ (б) и $\text{TiO}_2//\text{Ti}$ (в) вместе с разложением на фазы

Fig. 3. Experimental and approximated XRD patterns of porous Co/Pd films on a flat silicon wafer (a) as well as $\text{TiO}_2//\text{Si}$ (b) and $\text{TiO}_2//\text{Ti}$ (c) templates together with their phase decompositions

Таблица 3

Параметры, описывающие кристаллическую структуру фаз, обнаруженных в пленках Co/Pd методом PCA (a – параметр решетки, $\langle D \rangle$ – средний размер областей когерентного рассеяния)

Table 3

Parameters describing the crystalline structure of the phases detected in Co/Pd films by XRD analysis (a is the lattice parameter, $\langle D \rangle$ is the average size of coherent scattering regions)

Пленка	Подложка	a , нм		$\langle D \rangle$, нм	
		Pd(111)	CoPd(111)	Pd(111)	CoPd(111)
Сплошная	Si/SiO ₂	0,3884 (1)	0,3835 (2)/0,3766 (1)	16,9	13,6/8,6
Пористая	TiO ₂ //Si	0,3882 (1)	0,3826 (1)	12,4	7,5
Пористая	TiO ₂ //Ti	0,3881 (1)	0,3831 (2)	14,6	7,4

На рис. 3, б, представлена рентгенограмма пленки Co/Pd, осажденной на пористый темплат TiO_2/Si . Помимо описанных выше дифракционных линий от структур Pd, CoPd и Ta, данная пленка демонстрирует пики от подложки Si, а также слабый уширенный пик от практически аморфной фазы TiO_2 (вставка к рисунку). Следует отметить, что, в отличие от фазы TiO_2 , находящейся в состоянии, близком к аморфному, на рентгенограмме наблюдаются достаточно узкие пики от кристаллической фазы TiO при $2\theta = 42,0^\circ$, которая может возникать в результате анодирования или ионно-плазменного травления. Анализ фазового состава самой пористой пленки Co/Pd обнаруживает, как и в случае сплошной пленки, дифракционную линию (111) в структуре Pd на $2\theta = 40,2^\circ$ и только одну линию (111) сплава CoPd на $2\theta = 40,8^\circ$, соотношение атомов Co и Pd которого близко к 1,0 : 2,4, подобно рассмотренному в работе [22] сплаву $\text{Co}_{30}\text{Pd}_{70}$. Это отличает данную пористую пленку от сплошного аналога, где наблюдались две дифракционные линии от сплава CoPd с разным соотношением атомов. Вместе с тем следует отметить снижение размера кристаллитов в буферном слое Pd в пористых пленках (см. табл. 3) по сравнению со сплошной. Данный параметр является грубой оценкой толщины соответствующего слоя. Ее снижение одновременно с исчезновением пика от обогащенного кобальтом сплава CoPd свидетельствует о более сильном перемешивании атомов в пористых пленках и гомогенизации фазового состава сплава до стехиометрии Co : Pd ~ 1,0 : 2,4. Очевидно (см. рис. 1, а, и 2, а), поверхность темплата и самой наносимой пленки выглядит довольно сложной, что связано с их относительно высокой шероховатостью, что, в свою очередь, может обусловить более высокую степень перемешивания атомов Co и Pd в процессе осаждения.

На рис. 3, в, показана рентгенограмма пленки Co/Pd, осажденной на пористый темплат TiO_2/Ti . Согласно РСА главными пиками являются дифракционные линии Ti от фольги ($38,4^\circ$ и $40,2^\circ$), выступающей в качестве основания темплата. Кроме того, обнаружено некоторое количество фазы TiO [23] (аморфный TiO₂ не обнаружен). Это может быть связано с более длительным временем очистки поверхности ионной плазмой Ag (100 мин). РСА показал, что химический состав сплава CoPd соответствует Co : Pd ~ 1,0 : 2,6 [19], что близко к составу сплава в пористой пленке на темплате TiO_2/Si . Константы решетки Pd и CoPd, полученные в пористых пленках, согласуются с данными, приведенными в [24]. По формуле Шеррера [25; 26] рассчитан средний размер областей когерентного рассеяния (кристаллитов), обнаруженных в пленках фаз Pd и CoPd в направлении, перпендикулярном поверхности пленки. Результаты расчетов, приведенные в табл. 3, показывают, что для трех типов осаждаемых пленок на подложки Si/SiO₂, TiO_2/Si и TiO_2/Ti размеры кристаллитов Pd и CoPd близки к толщине соответствующих слоев [27].

Магнитные свойства пленок

На рис. 4 представлены кривые намагниченности пленок Co/Pd, осажденных на сплошную кремниевую пластину SiO₂/Si, а также на пористые темплаты TiO_2/Si и TiO_2/Ti . Для сплошной пленки кривая намагниченности $M(H)/M_s$ (нормированная на намагниченность насыщения M_s) вместе с первой производной dM/dH ее нисходящей ветви показана на рис. 4, а. Форма кривой намагниченности данной пленки, характеризующаяся высокой квадратичностью, когда величина M_r/M_s достигает 0,96 (M_r – остаточная намагниченность), указывает на высокий эффект ПМА в сплошной многослойной системе Co/Pd [1]. Максимум зависимости dM/dH соответствует максимальному значению поля переключения. Единственный максимум на данной зависимости свидетельствует об однородном магнитном упорядочении в системе и, следовательно, гомогенном процессе перемагничивания [10]. Поскольку в идеальной сплошной пленке отсутствуют точки зацепления (пиннинга) [28], перемагничивание осуществляется путем движения доменных стенок [15]. Коэрцитивная сила H_c при этом достигает значения ~95,5 кА/м (табл. 4).

Таблица 4

Магнитные параметры многослойных пленок Co/Pd, нанесенных на сплошную кремниевую пластину и пористые темплаты, полученные из анализа кривых намагниченности $M(H)/M_s$ (H_c – коэрцитивная сила ($\Delta H_c = 0,1$ кА/м), M_r/M_s – квадратичность петель гистерезиса, H_a – поле анизотропии, α – угол отклонения магнитных моментов от нормали пленки)

Table 4

Magnetic parameters of Co/Pd multilayered films deposited on continuous Si wafer and porous templates which are obtained from the analysis of their magnetization curves $M(H)/M_s$ (H_c – coercive field ($\Delta H_c = 0.1$ kA/m), M_r/M_s – squareness, H_a – anisotropy field, α – angle characterizing deviation of magnetic moments from the normal of the film)

Пленка	Подложка	H_c , кА/м		n , %		M_r/M_s	H_a , кА/м	α , град
		H_c^{hard}	H_c^{soft}	M^{hard}	M^{soft}			
Сплошная	Si/SiO ₂	95,4	0	100	0	0,96	–	–
Пористая	TiO ₂ //Si	176,6	8,0	86,5	13,5	0,85	222,9	6
Пористая	TiO ₂ //Ti	208,7	8,6	64,5	35,5	0,65	278,6	15

На рис. 4, б, представлена кривая намагниченности пористой пленки Co/Pd, нанесенной на темплат TiO₂/Si, а также производная dM/dH ее нисходящей ветви. Данная кривая намагниченности обладает необычной формой – она демонстрирует ступенчатый характер зависимости [29] с изгибом вблизи нулевого магнитного поля. На соответствующей зависимости dM/dH формируется два пика – положение основного согласуется с коэрцитивной силой кривой намагниченности пленки, а второй локальный максимум можно обнаружить в области нулевого магнитного поля. Эти особенности зависимостей $M(H)/M_s$ и dM/dH указывают на сочетание различных механизмов перемагничивания [10] пористой пленки Co/Pd на темплате TiO₂/Si вследствие присутствия в ней областей с магнитным упорядочением, отличным от упорядочения доминирующей в пленке магнитной фазы, характеризующейся ПМА. Для анализа процессов перемагничивания в данной пленке ее сложная кривая намагниченности $M(H)/M_s$ раскладывалась на составные части, как показано на рис. 4, б. Математическое разделение на две составляющие было произведено с учетом результатов дифференцирования общей кривой намагниченности, т. е. положения максимумов зависимости dM/dH соответствуют коэрцитивной силе двух выделяемых кривых, а интенсивности пиков определяют их относительный вклад [10]. Доминирующий вклад в общую зависимость $M(H)/M_s$ вносит кривая, характеризующая магнито жесткую фазу с высоким эффектом ПМА и значительной коэрцитивной силой H_C^{hard} . Вторая составляющая характеризует магнитомягкую фазу, поскольку ее коэрцитивная сила H_C^{soft} близка к нулю. Общая кривая намагниченности может быть, таким образом, описана следующей зависимостью:

$$M(H)/M_s = nM^{\text{hard}}(H)/M_s^{\text{hard}} + (1-n)M^{\text{soft}}(H)/M_s^{\text{soft}}, \quad (1)$$

где $M^{\text{hard}}(H)/M_s^{\text{hard}}$ – кривая намагниченности магнито жесткой фазы, приведенная к ее намагниченности насыщения; $M^{\text{soft}}(H)/M_s^{\text{soft}}$ – приведенная кривая намагниченности магнитомягкой фазы; n и $(1-n)$ – вклады каждой из описанных магнитных фаз. Из аппроксимации экспериментальной кривой зависимостью (1) следует, что вклад магнито жесткой фазы в общей кривой намагниченности составляет около 86 %, а магнитомягкой фазы – 14 %. Соответствующие значения коэрцитивной силы $H_C^{\text{hard}} = 176,6$ кА/м и $H_C^{\text{soft}} = 8,0$ кА/м. Магнитные параметры, определенные из аппроксимации, для обеих магнитных фаз приведены в табл. 4. Первая из двух указанных магнитных фаз, очевидно, обладает выраженной одноосной (перпендикулярной) магнитной анизотропией. Поскольку изучаемая пленка Co/Pd является пористой, то перемагничивание в ней может быть описано в соответствии с моделью Стонера – Вольфарта (SW) [30–32]. Аппроксимация кривой намагниченности $M^{\text{hard}}(H)/M_s^{\text{hard}}$ в рамках указанной модели также приведена на рис. 4, б. Она позволяет определить отклонение магнитных моментов пленки относительно ее нормали и поле анизотропии H_a , которые составили 6° и 222,9 кА/м соответственно. Полученные параметры подтверждают наличие в пленке высокого эффекта ПМА.

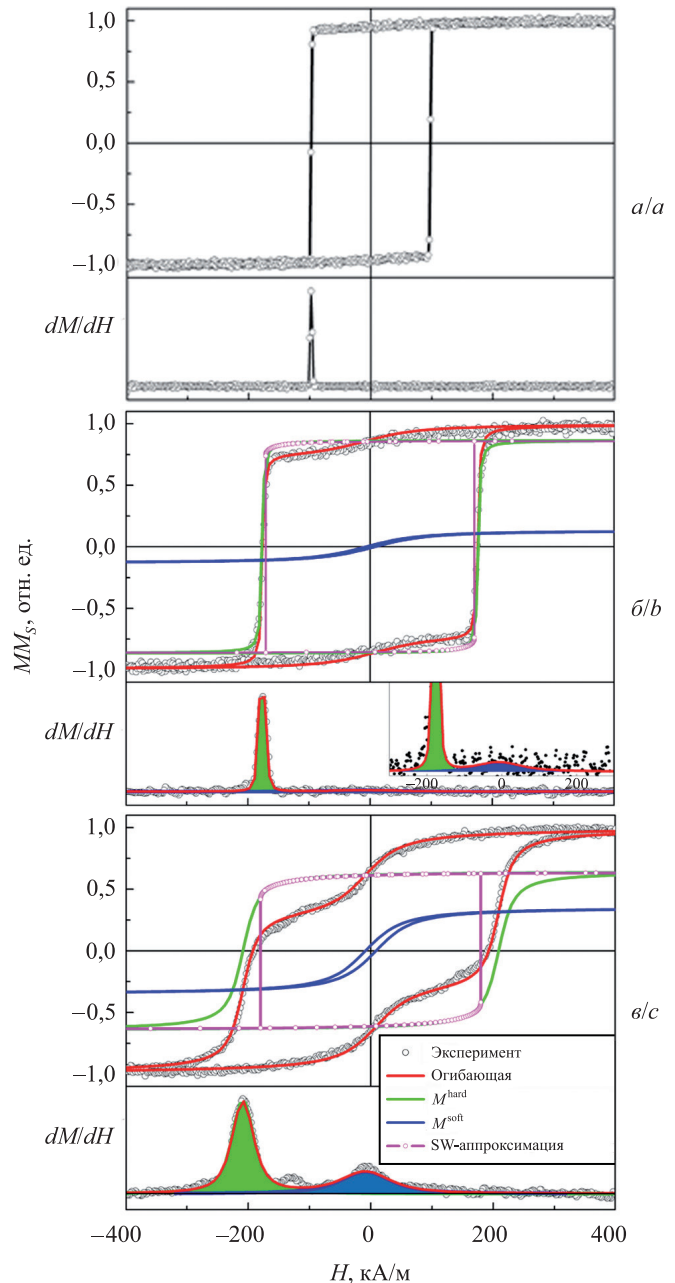


Рис. 4. Кривые намагниченности $M(H)/M_s$ и производных dM/dH для сплошной (а) и пористых (б, в) пленок, нанесенных на темплат TiO₂/Si (б) и TiO₂/Ti (в), с модельным разложением на составляющие

Fig. 4. Magnetization curves $M(H)/M_s$ and their derivatives dM/dH for continuous (a) and porous (b, c) films deposited on TiO₂/Si (b) and TiO₂/Ti (c) templates with model decomposition into components

Вторая составляющая кривой намагниченности, соответствующая магнитомягкой фазе, может быть моделирована функцией Ланжевена. Хорошо известно [6; 10; 33], что по краям пор темплата возникают различные краевые эффекты, влияющие на магнитные свойства наносимой пленки, в частности эффекты пиннинга магнитных моментов на границах пор при перемагничивании пленки, разупорядочение магнитных моментов и т. п. Образование магнитомягкой фазы в пористой пленке, обнаруживаемое магнитометрическими исследованиями, также может быть связано с разупорядочением магнитных моментов по краям внутреннего диаметра пор. Образующая магнитомягкая фаза показана голубым цветом на рис. 2, в. Вследствие небольшого количества данной фазы снижение намагниченности общей зависимости $M(H)/M_s$ вблизи нулевого магнитного поля невелико.

На рис. 4, в, изображена кривая намагничивания $M(H)/M_s$ многослойной пленки Co/Pd, осажденной на пористый темплат $\text{TiO}_2//\text{Ti}$, а также первая производная ее нисходящей ветви dM/dH . Из рисунка очевидна более выраженная ступенчатая форма кривой намагниченности и существенно более интенсивный локальный максимум производной dM/dH вблизи нулевого поля.

Аппроксимация кривой $M(H)/M_s$ зависимостью (1), как описано выше, с разложением на составляющие $M^{\text{hard}}(H)/M_s^{\text{hard}}$ и $M^{\text{soft}}(H)/M_s^{\text{soft}}$ показывает, что вклад магнитомягкой фазы в данной пленке возрастает до $\sim 36\%$ (см. табл. 4). Одновременное увеличение коэрцитивной силы пористой пленки в целом указывает на более выраженный эффект пиннинга в ней, т. е. более выраженный ступенчатый характер зависимости $M(H)/M_s$ также, вероятно, является следствием краевых эффектов в пористой пленке. Как видно из изображения СЭМ на рис. 1, б, между наружными диаметрами нанотрубок имеется дополнительная треугольная пора и, соответственно, дополнительная граница пор, поэтому число магнитомягких областей пленки увеличивается. Кроме того, вследствие большего диаметра пор в темплате $\text{TiO}_2//\text{Ti}$ (см. рис. 1, б, в) возможно попадание некоторого количества магнитного материала внутрь пор, который не будет обладать свойством ПМА [4]. Аппроксимация кривой, соответствующей магнито жесткой фазе, в рамках модели Стонера – Вольфарта (см. рис. 4, в) показала, что отклонение магнитных моментов пленки от нормали составляет 15° , а поле анизотропии $H_a = 278,6$ кА/м.

Выводы

Комплексный анализ морфологии, фазового состава и магнитных свойств тонких многослойных пленок Co/Pd, осажденных на пористые темплаты TiO_2 , позволил установить, что структурно-фазовое и магнитное состояние пористых пленок существенно зависит от морфологии темплата и подложки, используемой для его формирования. Показано, что поверхность пористых темплатов TiO_2 , сформированных на титановой фольге ($\text{TiO}_2//\text{Ti}$), более гладкая, чем у темплатов на кремниевых пластинах ($\text{TiO}_2//\text{Si}$), вследствие более изолированного друг относительно друга расположения нанотрубок TiO_2 , т. е. их меньшего сжатия и деформации. Последнее, однако, приводит к формированию дополнительных пор между внешними диаметрами нанотрубок в темплатах $\text{TiO}_2//\text{Ti}$. Изображения СЭМ показывают, что осажденные на темплаты пленки в целом наследуют морфологию их поверхности. Аппроксимация рентгенограмм пленок Co/Pd обнаружила большую степень смешивания атомов Co и Pd в пористых системах по сравнению со сплошной референтной пленкой. Соотношение атомов Co и Pd в формируемом сплаве CoPd составляет примерно 1,0 : 2,5. Исследуемые сплошные многослойные системы, согласно магнитометрическому анализу, демонстрируют выраженный эффект ПМА, характеризующийся высокой квадратичностью петель гистерезиса ($M_r/M_s \sim 0,96$). Формирование ступеней на соответствующих зависимостях $M(H)/M_s$ пористых пленок Co/Pd свидетельствует о возможном появлении в них магнитомягкой фазы. Данная магнитная фаза, вероятно, образуется на границах пор, где нарушается строгое упорядочение магнитных моментов вдоль нормали пленок. Увеличенный вклад данной фазы в пленке на темплате $\text{TiO}_2//\text{Ti}$ ($\sim 36\%$) обусловлен большим количеством пор в данном темплате и их большим диаметром. Это одновременно усиливает эффект пиннинга при перемагничивании пленок, что повышает коэрцитивную силу H_c , достигающую 208,7 кА/м. Квадратичность петель гистерезиса указывает на сохранение более высокого эффекта ПМА в пористой пленке Co/Pd, осажденной на темплат $\text{TiO}_2//\text{Si}$ ($M_r/M_s \sim 0,85$). В целях дальнейшего увеличения эффекта ПМА в пористых пленках необходимо снижение количества в них магнитомягкой фазы, что может обеспечить хорошие магнитоанізотропные характеристики пленок на темплатах $\text{TiO}_2//\text{Ti}$.

Библиографические ссылки / References

1. Kanchibotla B, Pramanik S, Bandyopadhyay S. Self-assembly of nanostructures using nanoporous alumina templates. In: Lyshchewski SE, editor. *Nano and Molecular Electronics Handbook*. London: Taylor & Francis Group, LLC; 2007.
2. Aoyama T, Okawa S, Hattori K, Hatate H, Wada Y, Uchiyama K, et al. Fabrication and magnetic properties of CoPt perpendicular patterned media. *Journal Magnetism and Magnetic Materials*. 2001;235(1):174–178. DOI: 10.1016/S0304-8853(01)00332-8.

3. Rong CB, Poudyal N, Liu JP. Effect of thermal fluctuations on magnetization reversal of $L1_0$ FePt nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010;43(49):5001–5009. DOI: 10.1088/0022-3727/43/49/495001.
4. Schulze C, Faustini M, Lee J, Schletter H, Lutz MU, Krone P, et al. Magnetic films on nanoporous templates: a route towards percolated perpendicular media. *Nanotechnology*. 2010;21(49):5701–5709. DOI: 10.1088/0957-4484/21/49/495701.
5. Wiedwald U, Haering F, Nau S, Schulze C, Schletter H, Makarov D, et al. Tuning the properties of magnetic thin films by interaction with periodic nanostructures. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2012;3:831–842. DOI: 10.3762/bjnano.3.93.
6. Rahman MT, Shams NN, Lai CH, Fidler J, Suess D. Co/Pt perpendicular antidot arrays with engineered feature size and magnetic properties fabricated on anodic aluminum oxide templates. *Physical Review B*. 2010;81(1):4411–4417. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.014418.
7. Huang C-C, Yu C-C, Chen S-Y, Yao Y-D, Lai J-Y. Magnetization reversal of Co/Pd multilayers on nanoporous templates. *Nano-scale Research Letters*. 2012;7(41):1–6. DOI: 10.1186/1556-276X-7-41.
8. Oikawa S, Onitsuka T, Takeo A, Takagishi M. Flat Surface Percolated Perpendicular Media With Metal Pinning Sites. *IEEE Transactions on Magnetics*. 2012;48(11):3192–3194. DOI: 10.1109/TMAG.2012.2201924.
9. Rahman MT, Shams NN, Wu Y-C, Lai C-H. Magnetic multilayers on porous anodized alumina for percolated perpendicular media. *Applied Physics Letters*. 2007;91(13):25051–25053. DOI: 10.1063/1.2790788.
10. Perzanowski M, Krupinski M, Zarzycki A, Dziedzic A, Zabala Y, Marszałek M. Exchange Bias in the $[\text{CoO}/\text{Co}/\text{Pd}]_{10}$ Antidot Large Area Arrays. *ACS Applied Materials Interfaces*. 2017;9(38):33250–33256. DOI: 10.1021/acsami.7b07665.
11. Lazarouk SK, Sasinovich DA, Kupreeva OV, Orehovskaia TI, Rochdi N, Arnaud d'Avitaya F, et al. Effect of the electrolyte temperature on the formation and structure of porous anodic titania film. *Thin Solid Films*. 2012;526:41–46. DOI: 10.1016/j.tsf.2012.10.112.
12. Chen B, Beach JA, Maurya D, Moore RB, Priya S. Fabrication of black hierarchical TiO_2 nanostructures with enhanced photocatalytic activity. *RSC Advances*. 2014;4(56):29443–29449. DOI: 10.1039/C4RA04260C.
13. Prakasam HE, Shankar K, Paulose M, Varghese OK, Grimes CA. A New Benchmark for TiO_2 Nanotube Array Growth by Anodization. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007;111(20):7235–7241. DOI: 10.1021/jp070273h.
14. Hellwig O, Hauet T, Thomson T, Dobisz E, Risner-Jamtegaard JD, Yaney D, et al. Coercivity tuning in Co/Pd multilayer based bit patterned media. *Applied Physics Letters*. 2009;95(23):2505–2508. DOI: 10.1063/1.3271679.
15. Nguyen TNA, Fedotova J, Kasiuk J, Bayev V, Kupreeva O, Lazarouk S, et al. Effect of flattened surface morphology of anodized aluminum oxide templates on the magnetic properties of nanoporous Co/Pt and Co/Pd thin multilayered films. *Applied Surface Science*. 2017;427:649–655. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.08.238.
16. Walton WH. Feret's Statistical Diameter as a Measure of Particle Size. *Nature*. 1948;162:329–330. DOI: 10.1038/162329b0.
17. Rahman MT, Dumas RK, Eibagi N, Shams NN, Wu Y-C, Liu K, et al. Controlling magnetization reversal in Co/Pt nanostructures with perpendicular anisotropy. *Applied Physics Letters*. 2009;94(4):2501–2503. DOI: 10.1063/1.3075061.
18. Luo F, Heyderman LJ, Solak HH, Thomson T, Best ME. Nanoscale perpendicular magnetic island arrays fabricated by extreme ultraviolet interference lithography. *Applied Physics Letters*. 2008;92(10):2505–2507. DOI: 10.1063/1.2841821.
19. Matsuo Y. Ordered Alloys in the Cobalt-Palladium System. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1972;32(4):972–978. DOI: 10.1143/JPSJ.32.972.
20. Carcia PF. Perpendicular magnetic anisotropy in Pd/Co and Pt/Co thin-film layered structures. *Journal of Applied Physics*. 1988;63(10):5066–5073. DOI: 10.1063/1.340404.
21. Kima S-K, Shin S-C. Alloy-like Co environment in Co/Pd multilayer films having perpendicular magnetic anisotropy. *Journal of Applied Physics*. 2001;89(5):3055–3057. DOI: 10.1063/1.1342800.
22. Carrey J, Berkowitz AE, Egelhoff JrWF, David JSmith. Influence of interface alloying on the magnetic properties of Co/Pd multilayers. *Applied Physics Letters*. 2003;83(25):5259–5261. DOI: 10.1063/1.1635660.
23. Lindahl C, Engqvist H, Xia W. Influence of Surface Treatments on the Bioactivity of Ti. *ISRN Biomaterials*. 2013;2013:1–13. DOI: 10.5402/2013/205601.
24. Maximenko A, Kasiuk JV, Fedotova JA, Marszałek M, Zabala Y, Chojenka J. Magnetic Properties of Co/Pd Multilayered Films on Porous Al_2O_3 Templates with Developed Cell Substructure. *Physics of the Solid State*. 2017;59(9):1762–1770. DOI: 10.1134/S1063783417090189.
25. Cullity BD. *Elements of X-Ray Diffraction*. 2nd edition. Philippines Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company Inc.; 1978.
26. Patterson AL. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review*. 1939;56(10):978–982. DOI: 10.1103/PhysRev.56.978.
27. Maximenko A, Fedotova J, Marszałek M, Zarzycki A, Zabala Y. Magnetic characteristics of CoPd and FePd antidot arrays on nanoporous Al_2O_3 templates. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2016;400:200–205. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.08.057.
28. Krupinski M, Mitin D, Zarzycki A, Szkudlarek A, Giersig M. Magnetic transition from dot to antidot regime in large area Co/Pd nanopatterned arrays with perpendicular magnetization. *Nanotechnology*. 2017;28(8):5302–5311. DOI: 10.1088/1361-6528/aa5656.
29. Alexandrakakis V, Niarchos D, Wolff M, Panagiotopoulos I. Magnetization reversal in CoPt(111) hard/soft bilayers. *Journal of Applied Physics*. 2009;105(6):3901–3906. DOI: 10.1063/1.3093936.
30. Maximenko A, Marszałek M, Fedotova J, Zarzycki A, Zabala Y, Kupreeva O, et al. Structure and magnetic properties of Co/Pd multilayers prepared on porous nanotubular TiO_2 substrate. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2017;434:157–163. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.03.062.
31. Kasiuk JV, Maksimenko AA, Fedotova JA, Marszałek M, Lazarouk SK, Kupreeva OV. Effect of the Morphology on the Mechanisms of the Magnetization Reversal of Multilayered Thin Co/Pd Films. *Physics of the Solid State*. 2016;58(11):2312–2319. DOI: 10.1134/S1063783416110160.
32. Stoner EC, Wohlfarth EP. A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys. *Mathematical Physical and Engineering Sciences*. 1948;240(826):599–642. DOI: 10.1098/rsta.1948.0007.
33. Albrecht M, Hu G, Guhr IL, Ulbrich TC, Boneberg J, Leiderer P, et al. Magnetic multilayers on nanospheres. *Nature Materials*. 2005;4(3):203–206. DOI: 10.1038/nmat1324.