

УДК 620.197 : 669.71 : 546.7

Т. М. Ткаченко, В. Г. Шадров, Э. А. Васильев, А. В. Семешко,  
А. В. Болтушкин, Я. Д. Комаровская

(Минск, Беларусь)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ  
ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ  
С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТА МЕССБАУЭРА

Показаны возможности использования эффекта Мессбауэра при исследовании особенностей формирования игольчатых частиц железа в порах анодных оксидных пленок на поверхности алюминия и магнитных свойств полученных покрытий как сред для вертикальной записи информации.

Пленочные металл-оксидные гетероструктуры, благодаря удачному сочетанию электрических, механических, оптических и других свойств, широко используются в разнообразных устройствах электронной техники [1]. В последние годы с целью создания носителей для вертикальной магнитной записи, позволяющей на порядок повысить плотность записи и информационную емкость дисковых ЗУ, интенсивно исследуются магнитные покрытия на основе металл-оксидных гетероструктур на поверхности алюминия [2—4]. Магнитная среда с перпендикулярной магнитной анизотропией в указанных пленочных системах реализуется за счет образования ячеистой структуры (анодный оксид алюминия) с распределенными в ней игольчатыми частицами ферромагнитного металла или сплава, ориентированными длинной осью вдоль нормали к плоскости пленки.

Параметры ячеистой структуры анодного оксида алюминия, вид материала-заполнителя (Fe, Co, Ni), структура полученных игольчатых частиц определяют значения намагниченности насыщения  $M_s$ , константы перпендикулярной магнитной анизотропии  $K_{\perp}$  и коэрцитивной силы таких структур  $H_{c\perp}$ , при этом наиболее подходящими для записи информации считаются Fe-содержащие покрытия [2]. Они характеризуются максимальными значениями  $M_s$ ,  $K_{\perp}$  амплитуды считываемого сигнала, а при использовании дополнительной технологической операции в процессе получения — расширения пор — приемлемыми для записи значениями  $H_{c\perp} \sim 1000$  Э.

Большие возможности в исследовании таких покрытий представляет эффект Мессбауэра, однако в этой области имеются лишь единичные работы [3, 4]. Весьма важными, в частности, могут быть сведения о кинетике процесса заполнения пор и магнитном состоянии вещества игольчатых частиц, что является целью настоящей работы. Пленочные металл-оксидные гетероструктуры получались электрохимическим осаждением железа в поры анодной оксидной пленки (АОП), сформированной на поверхности алюминия АД-1 при анодировании в серноокислом электролите [5]. Толщина АОП варьировалась в пределах 10—15 мкм изменением времени анодирования от 20 до 40 мин. Для увеличения диаметра пор от 15 до 30 нм дополнительно проводилась обработка АОП щавелевой кислотой. Электрохимическое осаждение металлов в поры сформированных таким образом пленок осуществлялось током переменной полярности (50 Гц) из электролитов на основе сульфатов соответствующих металлов при 18—23 °С и напряжении на клеммах 14—17 В. Количество

Содержание железа в порах анодного оксида ( $\text{мг}/\text{см}^2$ )  
в зависимости от времен анодирования и расширения поры  
(время осаждения 20 мин)

$t_{\text{анод}}$ , мин	$t_{\text{расп.}}$ , мин				
	0	10	20	40	60
20	0,982	0,1055	0,1095	0,1012	0,1188
40	0,1302	0,965	0,1318	0,1322	0,1382

металла, осажденного в поры АОП, определялось фотокалориметрическим методом. Структура пленок изучалась с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2, сканирующего микроскопа "Jeol-100СХ", магнитные характеристики — с помощью вибрационного магнитометра в полях до 15 кЭ. Мессбауэровские исследования проводились с источником  $\gamma$ -излучения  $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$  в обычной геометрии прохождения [6]. Для получения большей интенсивности спектров поглощения образец представлял собой набор из нескольких идентичных пленок, наложенных друг на друга.

По данным электронно-микроскопических исследований диаметр пор АОП и, следовательно, диаметр иглообразных металлических частиц — 15—30 нм. Содержание металла в порах АОП зависит от толщины АОП, условий осаждения и составляет 0,09—0,14  $\text{мг}/\text{см}^2$  (см. таблицу). Увеличение толщины АОП, как и расширение пор, способствует увеличению содержания Fe в порах.

Анализ спектров обратного ядерного рассеяния показал, что содержание металла на поверхности АОП составляет 0,25 ат.%, т. е. на порядок меньше его содержания в прилегающем к алюминиевой основе приборьерном слое (6 ат.%) [5]. Эти результаты в совокупности с литературными данными позволяют сделать вывод о том, что при электрохимическом осаждении металл начинает осаждаться в порах со стороны алюминиевой основы и в дальнейшем заполняет их.

Представленные на рис. 1, 2 результаты мессбауэровских измерений показывают, что в спектрах всех исследованных образцов присутствуют вклады магнитной и немагнитной составляющих. Магнитный секстет по положению и магнитному расщеплению соответствует металлическому железу  $^{57}\text{Fe}$ . Происхождение центральной линии, имеющей изомерный сдвиг  $-0,4$  мм/с и квадрупольное расщепление  $\sim 0,8$  мм/с, мы связываем с образованием на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  переходного слоя (ПС) от структуры подложки к «массивной» пленке осажденного металла. Наличие больших структурных искажений в этом ПС (по сравнению с  $\alpha$ -Fe) приводит к разрушению магнитного

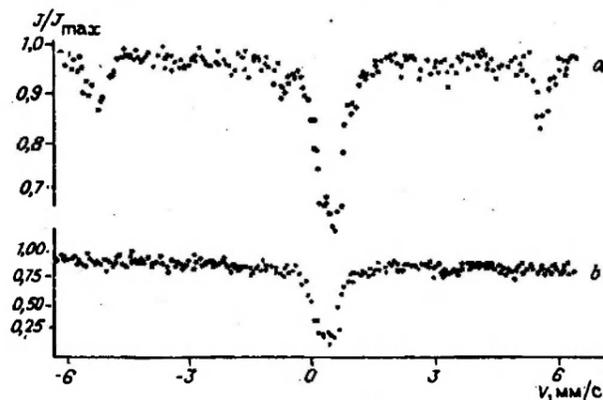


Рис. 1. Мессбауэровские спектры Fe-содержащих АОП:  
а —  $t_{\text{анод}} = 40$ , б — 20 мин (время осаждения 20 мин)

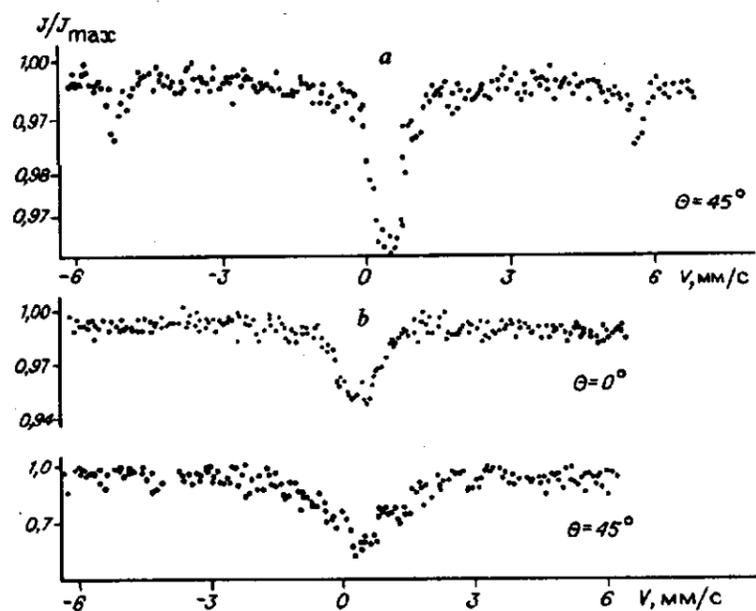


Рис. 2. Мессбауэровские спектры гетероструктур, полученные при съемке под различными углами падения  $\gamma$ -квантов  $\Theta$  к плоскости пленки:

*a* —  $t_{\text{анод}} = 40$ ,  $t_{\text{расш}} = 60$  мин; *b* —  $t_{\text{анод}} = 20$ ,  $t_{\text{расш}} = 20$  мин

упорядочения в  $\alpha$ -Fe. Мессбауэровские спектры с идентичными характеристиками наблюдались в [7—9] при исследовании пленки  $^{57}\text{Fe}$  на  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и в сплаве Al—Fe. Очевидно, что в АОП-пленках за счет образования системы пор доля поверхностных состояний может быть существенно увеличена. Соотношение вкладов магнитной и немагнитной составляющих в спектре зависит от условий получения пленки, главным образом от времени анодирования. Относительная интенсивность линий магнитного подспектра растет при увеличении времени анодирования и диаметра поры, однако при всех условиях парамагнитная составляющая присутствует в спектрах.

Сопоставление спектров образцов, полученных при различных условиях, позволяет сделать вывод о том, что расширение пор способствует снижению интенсивности немагнитного подспектра (см. рис. 1, *a*; 2, *a*) за счет уменьшения поверхности пор и соответственно переходного слоя. Углубление пор (см. рис. 1, *a*, *b*) приводит к увеличению интенсивности магнитного подспектра, по-видимому, за счет роста степени «заполнения» пор металлическим железом (увеличения содержания Fe) (см. таблицу). Мессбауэровские спектры образцов с небольшой глубиной пор практически идентичны спектрам тонких пленок железа на непористых поверхностях  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  [7].

Авторы [3, 4] в исследованных ими образцах не обнаружили парамагнитной составляющей, что, вероятно, связано с высокой однородностью фазового и химического составов полученных игольчатых частиц вследствие более широких пор (50 нм) и несколько отличающимися условиями их получения и заполнения. В частности, значительное влияние на строение игольчатых частиц должен оказывать характер тока осаждения. Использование нами переменного тока может (в отличие от схемы осаждения в режиме наложения переменного тока на постоянный [3]) приводить к появлению «двухфазного»

осадка за счет отрицательного полупериода. В этой связи наши работы представляют интерес и как метод контроля процесса заполнения пор переходным металлом, и как тонкий метод контроля некоторых магнитных свойств полученных покрытий.

С целью уточнения ориентации магнитного момента в полученных пленках были проведены мессбауэровские исследования образцов при съемке под различными углами падения  $\gamma$ -квантов к плоскости пленки. На рис. 2 приведены серии спектров (от 0 до  $45^\circ$ ) для образцов с преобладанием магнитной (а) и парамагнитной (б) фаз. По изменению отношения интенсивностей 1-й, 2-й и 5-й, 6-й линий магнитного секстета ( $I_1 : I_2 = I_5 : I_6$ ) и переходу величины этого отношения от 0 (отсутствие 2-й и 5-й линий при  $\angle \gamma n$ ) к  $3/2$  при  $\angle \gamma n = 45^\circ$  можно сделать вывод о преимущественной ориентации магнитных моментов атомов под углом  $90^\circ$  к плоскости исследованных пленок [10].

Как отмечалось ранее, диаметр пор и намагниченность вещества заполнителя через анизотропию формы игольчатых частиц определяют магнитные параметры исследуемых покрытий. В частности, увеличение диаметра пор от 15 до 30 нм приводит к уменьшению коэрцитивной силы, измеренной по нормали, с 2100 до 1100 Э. Увеличение длины игольчатых частиц (увеличение отношения длины к диаметру) приводит к увеличению  $H_{c1}$ . Более низкая величина  $H_{c1}$  исследованных нами покрытий по сравнению с покрытиями с теми же диаметрами пор, исследованными в [2, 4], обусловлена меньшей длиной игольчатых частиц из-за частичного заполнения пор и наличия парамагнитной фазы. Уменьшение  $H_{c1}$  может быть вызвано и более рыхлой, менее однородной структурой игольчатых частиц, приводящей к уменьшению намагниченности. Отмеченными особенностями можно объяснить и отклонение примерно на  $10^\circ$  ориентации магнитного момента от нормали. Наряду с расширением пор, для понижения величины  $H_{c1}$  можно использовать добавление Co, а также Si и P в Fe-содержащие покрытия [11, 12]. Исследование данных систем, как и исследование влияния наложения переменного тока на постоянный при осаждении металла в поры, представляет самостоятельный интерес и может быть использовано для совершенствования технологии получения покрытий с необходимыми для различных практических применений характеристиками.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что соответствующим выбором условий анодирования и последующего осаждения на основе металл-оксидных гетероструктур на поверхности алюминия можно получать магнитные покрытия, перспективные для использования в устройствах с вертикальным способом записи информации. Установлено также, что с помощью эффекта Мессбауэра возможно не только исследование процесса формирования частиц металла в порах анодных оксидных пленок, но и проведение контроля качества полученных магнитных гетероструктур.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сурганов В. Ф., Мозалев А. М., Позняк А. А. Рубиновые пленки анодного оксида алюминия // Зарубеж. электрон. техника.—1989.—№ 9.
2. Tsuya N., Tokushima T., Shiraki M. et al. Magnetic alumite disc for perpendicular recording // IEEE Trans. Magn.—1987.—23, N 1.—P. 53.
3. Tsuya N., Saito Y., Nakamura H. et al. A perpendicular magnetic recording medium by alumite // J. Magn. Magn. Mater.—1986.—54.—P. 1681.
4. Tsuya N., Tokushima T., Shiraki M. et al. Alumite disc using anodic oxidation // IEEE Trans. Magn.—1986.—22, N 5.—P. 1140.
5. Шадров В. Г., Болтушкин А. В., Семешко А. В. и др. Магнитные пленочные металл-оксидные гетероструктуры на поверхности алюминия // Металлофизика.—1991.—13, № 18.
6. Шпинель В. С. Резонанс гамма-лучей в кристаллах.—М.: Наука, 1969.
7. Flinn P. A., Ruby S. L., Kehl W. L. Mossbauer effect for surface atoms: Iron-57 at the surface of  $Al_2O_3$  // Science.—1964.—143, N 3613.—P. 1434.
8. Кузьмин Р. Н., Лосиевская С. А. Изучение атомного порядка в сплавах Fe—Al с помощью эффекта Мессбауэра // ФММ.—1970.—29, вып. 3.

9. Литвинов В. С., Каракишев С. Д., Овчинников В. В. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия сплавов.—М.: Металлургия, 1982.
10. Vasilyev E. A., Tkachenko T. M., Fedosyuk V. M. et al. Investigation of perpendicular magnetic anisotropy in Co—Fe—P/Cu multilayers by Mossbauer effect // J. Magn. Magn. Mater.—1992.—111.—P. 34.
11. Arai K. I., Kang H. W., Ishiyama K. Magnetic properties of Co and Co—Fe electrodeposited alumite films // IEEE Trans. Magn.—1990.—26, N 5.—P. 1635.
12. Daimon H., Kitakami O., Inagoya O. et al. Magnetic properties of Fe—Cu and Fe—P electrodeposited alumite films // Jap. J. Appl. Phys.—1991.—30, N 2.—P. 282.

*Поступила в редакцию 25 ноября 1992 г.*

---

**Реклама продукции в нашем журнале — залог Вашего успеха!**