



ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

УДК 621.318.12

ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МУЛЬТИФЕРРОИДНЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В СИСТЕМАХ ВНЕШНЕЙ ПАМЯТИ

Б. В. Хлопов¹, Г. В. Чучева², А. Б. Митягина³

¹Хлопов Борис Васильевич, доктор технических наук, Центральный научно-исследовательский радиотехнический институт имени академика А. И. Берга (Москва), hlorovu@yandex.ru

²Чучева Галина Викторовна, доктор физико-математических наук, Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники имени академика В. А. Котельникова РАН, gvc@ms.ire.rssi.ru

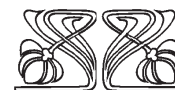
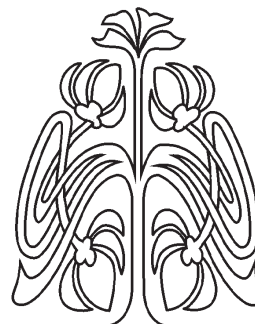
³Митягина Алла Борисовна, Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники имени академика В. А. Котельникова РАН, alla-mityagina@yandex.ru

Представлен обзор исследований технологических основ мультиферроидных материалов с целью возможного их использования в устройствах экстренного уничтожения информации. Анализ характеристик материалов позволил уточнить их фазовые изменения от внешних воздействий и исследовать магнитные свойства. При рассмотрении магнитных свойств тонких пленок исследовались такие характеристики материалов, как коэрцитивная сила и намагниченность насыщения, а также их зависимость от технологических условий напыления (давление кислорода, скорость осаждения, температура), толщины пленки, процентного состава составляющих ее элементов, термообработки (отжиг) и микроструктуры пленки. Анализ свойств мультиферроидных материалов по уточнению электротехнических характеристик и физических свойств проведен на основе железосодержащих, кобальтсодержащих, барийсодержащих и редкоземельных переходных металлических сплавов, который позволил уточнить возможность и условия фазовых переходов материалов их магнитную восприимчивость к внешним магнитным и электромагнитным полям и разработать технологическое оборудование для исследования магнитных свойств образцов при воздействии внешних электромагнитных полей. Показано, что фазовые переходы в мультиферроидных материалах, применяемых в тонкопленочных образцах, характеризуются двумя видами аллотропии, проявляющимися в наличии *e*-фазы гексагональной с плотной упаковкой структуры и *a*-фазы гранецентрированной кубической структуры. Их соотношение и переход между ними зависят от чистоты, условий термообработки и скорости охлаждения. В материалах статьи рассмотрены свойства железосодержащих, кобальтсодержащих, барийсодержащих, аморфных тонкопленочных слоев систем записи и магнитные свойства кобальтохромовых тонкопленочных слоев. Анализ результатов позволяет сделать вывод о возможности создания оборудования с магнитной управляемой системой, обеспечивающей создание магнитных полей, напряженность которых превосходит значения коэрцитивной силы мультиферроидных материалов, применяемых в существующих носителях информации. Экспериментальное подтверждение фазовых переходов в представленных материалах является предпосылкой для разработки устройств экстренного уничтожения информации с электронных носителей.

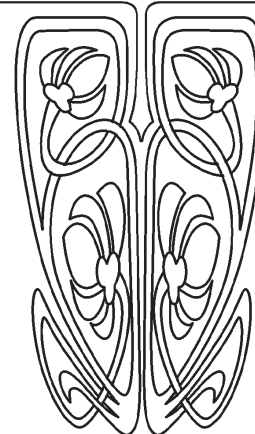
Ключевые слова: мультиферроидные материалы, фазовый переход, коэрцитивная сила, тонкопленочный образец, кристаллографическая ориентация.

DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-33-43

© Хлопов Б. В., Чучева Г. В., Митягина А. Б., 2017



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Введение

В настоящее время для носителей информации, применяемых в системах внешней памяти, были предложены различные тонкопленочные мультиферроидные материалы, размещаемые на дисках, как с перпендикулярным направлением вектора поля записи к диску (с перпендикулярной анизотропией), так и с параллельным направлением вектора поля записи к диску (параллельная запись).

Требования, предъявляемые к тонкопленочным материалам носителей информации (НИ) с перпендикулярной магнитной записью, включают перпендикулярную анизотропию с коэрцитивной силой материала до 240 кА/м в перпендикулярном направлении вектора поля рабочего слоя и высокую однородность его магнитных свойств. Кроме того, они должны иметь хорошую коррозионную стойкость и высокую механическую прочность. С повышением информационной плотности записи неизбежен переход к сверхтонким рабочим слоям ячеистой структуры с размером одной ячейки 2.4 нм из сплава железа и платины (FePt), что при достижении хорошей характеристики записи-воспроизведения влечет за собой повышение требований не только к технологическим условиям формирования рабочего слоя, но и к качеству и однородности поверхности основы, на которой он формируется [1].

Исследование магнитных свойств мультиферроидных материалов проведено [2] с целью уточнения электротехнических характеристик и физических свойств для дальнейшего их использования при разработках радиоэлектронных изделий и устройств для экстренного стирания информации. Анализ мультиферроидных материалов на основе железосодержащих, кобальтсодержащих, барийсодержащих и редкоземельных переходных металлических сплавов проведен с учетом отечественных и зарубежных источников [3, 4]. Он позволил уточнить возможность и условия фазовых переходов материалов, их магнитную восприимчивость к внешним магнитным полям [5] и разработать технологическое оборудование для исследования магнитных свойств образцов при воздействии внешних электромагнитных полей [6].

Фазовые переходы мультиферроидных материалов в тонкопленочных образцах магнитной записи

Мультиферроидные материалы, применяемые в тонкопленочных образцах, характеризуются двумя видами аллотропии, проявляющимися в наличии *e*-фазы гексагональной с плотной

упаковкой структуры и *a*-фазы гранцентрированной кубической структуры. Их соотношение и переход между ними зависят от чистоты, условий термообработки и скорости охлаждения; *e*-фаза формируется при температуре ниже примерно 400 °С, а *a*-фаза – при более высоких температурах в зависимости от состава материала. В пленках, имеющих в своем составе мультиферроидные материалы, сильная перпендикулярная анизотропия, как правило, обуславливается ориентацией *C*-осей кристаллитов *e*-фазы в перпендикулярном к плоскости пленки направлении. Кристаллиты *a*-фазы даже при небольшом ее объеме не способствуют ориентации *C*-осей, что приводит к уменьшению перпендикулярной магнитной анизотропии. От объема *a*-фазы сильно зависит константа магнитострикции.

Свойства железосодержащих тонкопленочных слоев магнитной записи

Перпендикулярную магнитную анизотропию, характеризующуюся полем анизотропии $H_{\text{к}}^{\perp} \approx 24$ кА/м, имеют Fe_3O_4 -пленки с (111)-ориентацией, напыленные на стеклянные подложки ионно-плазменным реактивным способом с помощью мишени, содержащей железо и 1 или 2%-ного кобальта [7]. Большая перпендикулярная анизотропия возникает благодаря внутренним остаточным напряжениям сжатия, величина которых может изменяться в пределах $4 \cdot 10^{-5} - 10^{-5}$ Н/см². Константа магнитострикции неориентированных Fe_3O_4 -пленок положительна и составляет $56 \cdot 10^{-6}$. Для обеспечения хороших адгезионных свойств и кристаллографической ориентации вначале на подложку осаждался слой двуокиси кремния, а на него – слой окиси цинка с ориентированными *C*-осями, на который напылялся основной магнитный Fe_3O_4 -слой. Такой технологический прием многослойного осаждения способствует эпитаксиальному росту магнитного слоя на *C*-плоскости промежуточного слоя окиси цинка. С увеличением температуры отжига такой многослойной пленки вплоть до 200 °С поле анизотропии монотонно возрастает. Дальнейший рост температуры отжига приводит к резкому уменьшению $H_{\text{к}}^{\perp}$. Максимальное значение $H_{\text{к}}^{\perp}$ для 2%-ного содержания кобальта больше, чем для 1%-ного. Коэрцитивная сила $H_{\text{с}}^{\perp}$ максимальна также при температуре отжига 200 °С, для 2%-ного кобальта она составляет 96 кА/м. Для этих же пленок в их перпендикулярном направлении коэффициент



прямоугольности относительно небольшой – около 0.15, в то же время в плоскости тех же пленок коэффициент прямоугольности гораздо больше и равен 0.6 [8].

На рис. 1 приведено изменение коэрцитивной силы железосодержащих тонкопленочных материалов со структурой на основе системы Fe–Cr–Co при изменении температуры отжига.

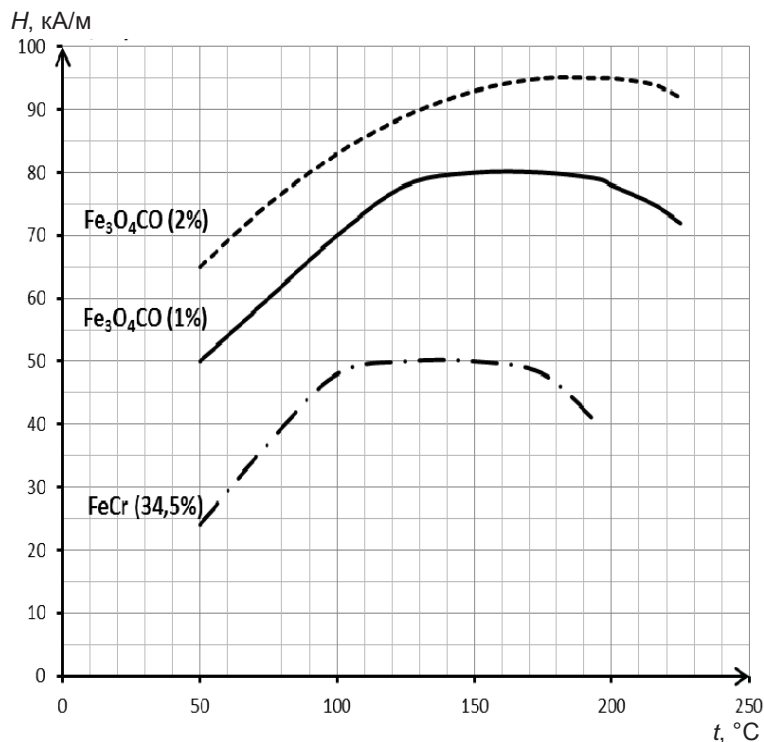


Рис. 1. Изменение коэрцитивной силы железосодержащих тонкопленочных материалов со структурой на основе системы Fe–Cr–Co при изменении температуры отжига

Среди железосодержащих пленок можно назвать FeCr, FeNd, FeSnO, FeTi и другие, которые в той или иной степени обладают перпендикулярной анизотропией. Микроструктура железосодержащих пленок зависит от многих технологических параметров и процентного содержания входящих в их состав элементов. Например, в зависимости от процентного содержания титана в FeTi-пленках могут быть реализованы три разные микроструктурные фазы. Одна из них характеризуется объемно-центрированной кубической структурой. Такой структуре соответствует 0–14% Ti. В промежуточной области 15–18% Ti происходит переход от фазы с объемно-центрированной кубической структурой к аморфной. По своей микроструктуре FeTi-пленки с перпендикулярной магнитной анизотропией представляют собой кристаллические зерна в виде столбиков, окруженных аморфной фазой. Следовательно, перпендикулярная анизотропия FeTi-пленок обуславливается формой кристаллитов. В FeCr-пленках наблюдаются

обогащенные железом и хромом фазы. Форма кристаллитов данных пленок играет важную роль при формировании перпендикулярной магнитной анизотропии, что подтверждается температурными зависимостями намагниченности насыщения и константой анизотропии: с изменением температуры от –150 до 100°C оба параметра изменяются незначительно. Относительно высокая коэрцитивная сила $H_c = 50$ кА/м достигается в FeCr-пленках с 34,5%-ным содержанием хрома, намагниченность насыщения таких пленок 280 кА/м. Однако в них преобладают столбчатые кристаллиты сравнительно больших размеров (около 50 нм), расположенные с интервалом, примерно равным 100 нм. Гораздо меньший размер (20 нм) кристаллитов FeCr-пленок соответствует содержанию хрома 33,3%, и промежуток между ними не более 10 нм. В то же время константа анизотропии таких пленок отрицательна, и коэрцитивная сила H_c составляет всего лишь 22,4 кА/м, т. е. существенно меньше, чем для FeCr-пленок с 34,5%-ным со-



держанием Cr. Напыленные железо-циркониевые пленки также обладают перпендикулярной анизотропией [9]. Их коэрцитивная сила – около 80 кА/м, и магнитная индукция насыщения – 0.67 Тл. При содержании циркония не выше 10% наблюдается существенная перпендикулярная анизотропия. Увеличение температуры подложки в процессе напыления приводит к уменьшению и анизотропии, и намагниченности насыщения. В качестве магнитного высокопроницаемого подслоя носителей с кобальтохромовым рабочим слоем могут быть использованы напыленные из чистого железа пленки, которые по своим свойствам представляют собой магнитно-мягкий материал. Железные пленки чистоты 99.99% можно получить ионно-плазменным напылением. Намагниченность насыщения M_s железных пленок увеличивается с повышением давления аргона в камере; $4\pi M_s$ достигает 2.15 Тл при давлении аргона, равном около 0.07 Па; при этом же давлении коэрцитивная сила равна 280 А/м (она существенно уменьшается с возрастанием отрицательного напряжения смещения). Железные пленки без остаточных внутренних напряжений и с относительно высокой коррозионной стойкостью можно напылить при давлении аргона 0.45 Па, напряжении смещения –50 В и температуре подложки 270°C. Степень ориентации *C*-осей кристаллитов кобальтохромовых пленок, осажденных на Fe-подслой, зависит от ориентации плоскости его кристаллитов. Минимально достигаемая дисперсия *C*-осей кобальтохромовых кристаллитов равна 9.3° и ее нельзя считать достаточно малой. Уменьшение дисперсии сопряжено с улучшением ориентации кристаллитов Fe-подслоя.

Свойства кобальтсодержащих материалов

Магнитные свойства CoO-пленок [10] рассмотрены на образцах, полученных вакуумным электронно-лучевым испарением кобальта в атмосфере кислорода при сравнительно небольшой толщине пленок, составляющей всего лишь 0.2 мкм. Свойства пленок получены при определенных условиях и отвечают некоторому конкретному эксперименту, при проведении которого учитывалось расстояние от мишени до подложки. При формировании пленок с повышением давления кислорода уменьшается намагниченность насыщения и увеличивается отношение зависимости коэрцитивной силы как от давления кислорода, так и от скорости осаждения. При давлении кислорода $2.8 \cdot 10^{-2}$ Па

максимум $H_c \approx 104$ кА/м, при скорости осаждения 4 нм/с $H_c = 48$ кА/м. При более высокой скорости осаждения (90 нм/с) приближение к максимумам коэрцитивной силы с изменением давления кислорода становится более плавным и максимальные значения уменьшаются: 80 кА/м и 40 кА/м соответственно. В то же время максимумы приходятся на диапазон температур подложки 300–350°C ($H_c = 96$ кА/м и $H_c = 72$ кА/м). CoO-тонкие пленки, как и кобальтохромовые, обладают перпендикулярной магнитной анизотропией. Энергия перпендикулярной магнитной анизотропии Co-CoO-пленок составляет около 0.3 дБ/см³, а коэрцитивная сила $H_c \approx 160$ кА/м. Материалы, содержащие кобальт, хром, вольфрам и углерод, обладают хорошими магнитными свойствами. CoCrWC-пленки приобретают большую перпендикулярную магнитную анизотропию и по механической и коррозионной стойкости превосходят кобальтохромовые пленки. Такие пленки с небольшим содержанием ниобия (5–10%), полученные магнетронным распылением, образуют двухслойную структуру [11]. Нижний эпитаксиальный слой CoCrNb-пленки имеет довольно низкую коэрцитивную силу. Например, при 10%-ном содержании ниобия коэрцитивная сила может быть уменьшена до 3.2 кА/м. В основном верхнем слое CoCrNb-пленки, как и в CoCr-пленке, формируются столбчатые кристаллы.

Магнитные свойства кобальтохромовых тонкопленочных слоев

Магнитные свойства кобальтохромовых тонкопленочных слоев зависят от толщины пленки, процентного состава составляющих ее элементов, технологических условий напыления и термообработки, микроструктуры пленки. С уменьшением толщины кобальтохромовых пленок уменьшается коэрцитивная сила. Для пленок, толщина которых больше 130 нм, она практически не изменяется и примерно равна 16 кА/м, а для более тонких пленок ее значение еще меньше. Для кобальтохромовых пленок толщиной меньше 200 нм наблюдается осцилляция коэрцитивной силы. Это вызвано слабой ориентацией кристаллических зерен во внутренних областях зародышеобразования и слабым взаимодействием между ними. В зависимости от состава кобальтохромовых сплавов намагниченность насыщения M_s , напыленных из них тонкопленочных образцов, изменяется в широких пределах – от 300 до 786 кА/м [3]. Данные значения M_s взяты для



образцов, изготовленных ионно-плазменным напылением на стеклянные подложки со скоростью осаждения 20 нм/мин при давлении рабочего газа–аргона – около 0.4 Па и первоначальном давлении в камере – давлении остаточных газов – $6.65 \cdot 10^{-4}$ Па. С увеличением процентного содержания хрома намагниченность насыщения M_S для кобальтохромовых сплавов убывает. Зависимость M_S от процентного содержания хрома для тонкопленочных образцов не совпадает с аналогичной зависимостью массивных образцов. Кобальтохромовые сплавы с содержанием около 20.5% хрома, имеют положительную энергию анизотропии K_u , а для сплавов с меньшим содержанием хрома она отрицательна. Для тонкопленочного образца с отрицательной энергией анизотропии вектор намагниченности насыщения находится в его плоскости. При положительной энергии анизотропии он перпендикулярен плоскости тонкопленочного образца. Точка с нулевой энергией анизотропии соответствует кобальтохромовому сплаву с содержанием около 20.5% хрома, его намагниченность насыщения составляет около 400 кА/м. Магнитные свойства кобальтохромовых тонкопленочных образцов зависят от технологических условий их напыления. Изменяется и намагниченность насыщения: для тонкопленочных образцов состава 80% Co, 20% Cr тонкостенных образцов она увеличивается до 650 кА/м. При этом изменяется коэффициент прямоугольности петли гистерезиса, определяемый отношением остаточной намагниченности к намагниченности насыщения. Такое изменение магнитных свойств можно объяснить атомной

рекомбинацией, локальным окислением и сегрегацией микроstructures в границах зерен. Другие технологические параметры – скорость осаждения и давление аргона при напылении – влияют в меньшей степени на магнитные свойства кобальтохромовых пленок. Результаты свидетельствуют о том, что и магнитные, и анизотропные свойства кобальтохромовых пленок сильно зависят от температуры подложки при напылении, которая является одним из важных технологических параметров [12]. Магнитные свойства кобальтохромовых пленок и их структурные параметры существенно зависят от термообработки [13]. На рис. 2 приведены изменения коэрцитивной силы кобальтсодержащих тонкопленочных материалов при изменении температуры отжига. Наиболее ощутимые изменения магнитных и анизотропных параметров наблюдаются при температуре отжига выше 300°C. Поле анизотропии H_u и коэрцитивная сила при температуре отжига, равной 400°C, достигают максимумов. Остальные параметры: намагниченность насыщения M_s , квадратичная величина микронапряжений e , дисперсия C -осей $\Delta\theta_{0,5}$ и параметр кристаллической решетки d в плоскости, перпендикулярной C -оси, – все они с увеличением температуры отжига уменьшаются. Исключение составляет когерентная длина: по мере роста температуры отжига она монотонно возрастает. С повышением температуры отжига намагниченность насыщения приближается к значению M_s массивного материала, а параметр решетки d – к значению для соответствующего однофазного материала – кобальта.

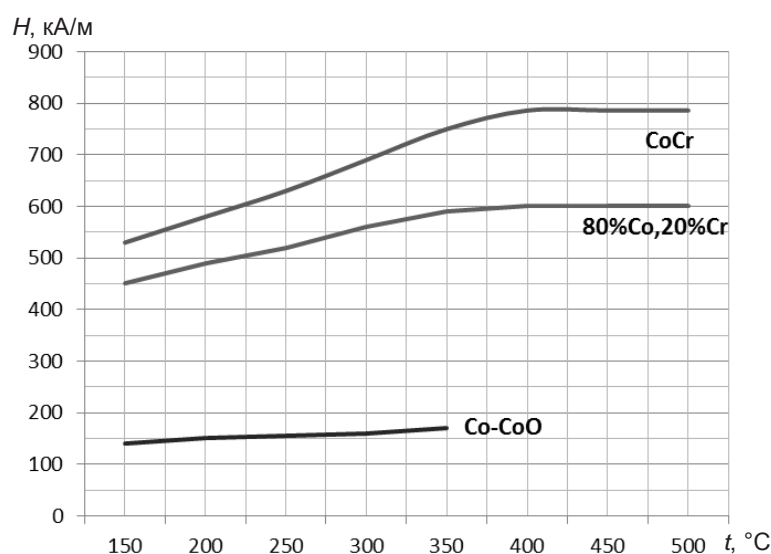


Рис. 2. Изменения коэрцитивной силы кобальтсодержащих тонкопленочных материалов при изменении температуры отжига



Микроструктура кобальтохромовых пленок

Микроструктура кобальтохромовых пленок неоднородна по толщине. Изменение микроструктуры существенно влияет на процессы намагничивания. При сравнительно низкой степени ориентации *C*-осей и большой сегрегации на границах столбчатых образований атомов возможен разрыв доменных стенок, который наиболее вероятен на неоднородностях, что влечет за собой процесс неоднородного намагничивания. Однако в кобальтохромовых пленках с высокой степенью ориентации *C*-осей (такие образцы обычно характеризуются высокой коэрцитивной силой) возможно равномерное по всей толщине движение доменных границ, что и наблюдается после отжига при 480 °С. При осаждении кобальтохромового слоя в нем могут возникать различного рода дефекты, которые приводят к искажению характеристик записи-воспроизведения [14, 4]. Плотность и размеры таких дефектов зависят от качества поверхности подложки, ее состава, качества обработки ее моющими средствами и условий напыления.

Модуль Юнга для кобальтохромовых пленок почти такой же, как и для массивных образцов того же состава и существенно не зависит ни от содержания хрома, ни от температуры подложки. Однако, как уже отмечалось, константа магнитострикции сильно зависит от обоих параметров. В то же время модуль Юнга зависит от давления аргона. Из анализа картин микроструктуры кобальтохромовых пленок, полученных при разных давлениях аргона, вытекает, что упругие, магнитные и анизотропные свойства зависят не только от соотношения *a*- и *e*-фаз, но и от плотности дефектов кристаллической решетки обеих фаз, т. е. от сложной морфологии пленок. Можно заключить, что для осаждения ионно-плазменным способом кобальтохромовых пленок с приемлемой кристаллической структурой, необходимо выбрать состав с содержанием 20% хрома, температурой подложки 100–200 °С и давлением аргона не больше 0.266 Па. В целом кристаллическая структура улучшается с уменьшением процентного содержания кислорода в атмосфере рабочего газа при напылении и увеличении толщины пленок.

Свойства барийсодержащих тонкопленочных слоев систем записи

Большое внимание уделяется исследованию и разработке магнитных носителей с барий-ферритовым покрытием, нанесение которого

основано на порошковой технологии [15]. Технология изготовления барий-ферритовых носителей позволяет организовать их массовое производство при достаточно высокой производительности труда. На барий-ферритовом порошковом носителе, например Nd–Fe–B, реализуется сравнительно неплохая характеристика записи-воспроизведения не только при низкой, но и при высокой плотности записи. Уровень сигнала воспроизведения для всех значений плотности записи (особенно при высокой плотности) для барий-ферритового порошкового носителя гораздо выше, чем для $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ порошковых носителей, которые используются и в настоящее время в серийно выпускаемых накопителях. Представленные данные относятся к процессу записи-воспроизведения, произведенному при одинаковых условиях для разных носителей с помощью сендастовой магнитной головки с рабочим зазором 0.28 мкм, числом витков 80 и шириной полюсных наконечников 120 мкм при относительной скорости движения носителя 92 см/с. Барий-ферритовый материал состоит из нескольких элементов таблицы Менделеева, которые различаются своими свойствами при формировании тонкопленочного слоя, что вызывает определенные затруднения при напылении барий-ферритовых пленок, однородных по химическому составу. При относительно низком результирующем давлении рабочего газа (аргона и кислорода) в камере (ниже 1.33 Па) и сравнительно невысокой мощности в процессе высокочастотного ионноплазменного напыления барий-ферритовых ($\text{Ba} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) пленок на кремниевые подложки с окисленным поверхностным слоем происходит существенное обеднение барием осаждаемой фазы. Стехиометрический состав напыленной барий-ферритовой пленки приближается к составу исходного материала мишени с повышением результирующего давления до примерно 1.5 Па и с ростом модуля напряжения смещения до 200 В. Гораздо слабее проявляется зависимость состава напыляемых барий-ферритовых пленок от результирующего давления и мощности ионно-плазменного напряжения между электродами. Для исключения обеднения барием напыленных барий-ферритовых пленок мишень изготавливается из материала с повышенным содержанием бария. Дисперсия осей анизотропии и структура барий-ферритовых пленок сильно зависят от парциального давления кислорода при напылении. Так, при результирующем давлении в камере 0.49 Па и температуре



подложки 620°C дисперсия осей анизотропии барий-ферритовых пленок увеличивается от 2.5 до 10° с возрастанием парциального давления кислорода от $2 \cdot 10^{-4}$ до $2.5 \cdot 10^{-1}$ Па, при этом в интервале $2 \cdot 10^{-4} - 1.1 \cdot 10^{-2}$ Па дисперсия изменяется незначительно и равна $2.5-3.5^{\circ}$. Относительно крутой подъем дисперсии начинается с парциального давления кислорода, примерно равного $1 \cdot 10^{-2}$ Па. Изменение парциального давления кислорода практически не влияет на коэрцитивную силу в плоскости барий-ферритовых пленок. В то же время при возрастании парциального давления кислорода приблизительно от 10^{-2} до $2.5 \cdot 10^{-1}$ Па коэрцитивная сила увеличива-

ется от 100 до 200 кА/м, а при давлении, меньшем 10^{-2} Па, она изменяется незначительно. На рис. 3 приведено изменение коэрцитивной силы барий-ферритового материала ($\text{Ba} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) при изменении парциального давления кислорода при напылении на кремниевую подложку с использованием экспресс-методики [16]. С повышением парциального давления кислорода от $1.3 \cdot 10^{-4}$ до $6.5 \cdot 10^{-1}$ Па при постоянном результирующем давлении, равном $4 \cdot 10^{-1}$ Па, поле анизотропии барий-ферритовых пленок возрастает до 1120 кА/м; увеличивается при этом и коэрцитивная сила – примерно до 120 кА/м.

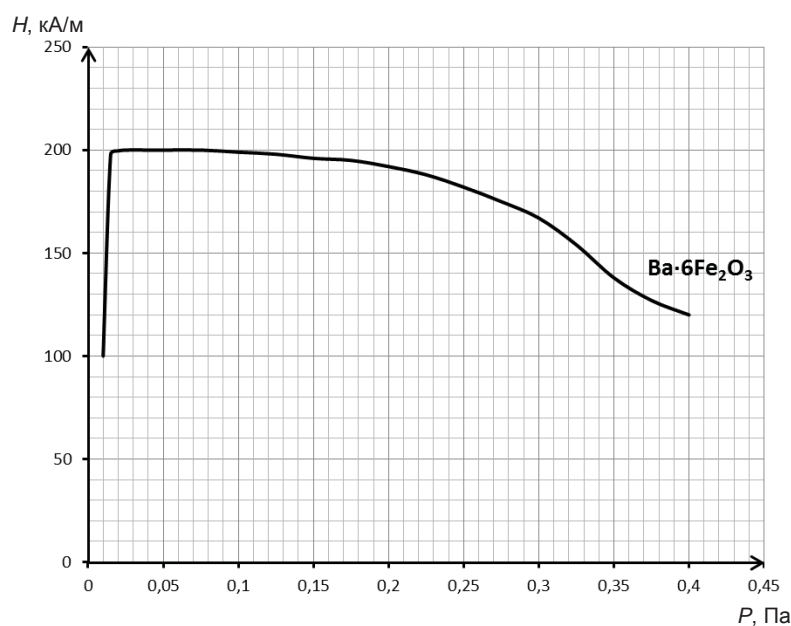


Рис. 3. Изменение коэрцитивной силы барий-ферритового материала ($\text{Ba} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) при изменении парциального давления кислорода при напылении на кремниевую подложку

Следовательно, поле анизотропии почти на порядок превосходит коэрцитивную силу. Кроме того, при тех же условиях почти на порядок увеличивается отношение величин остаточной намагниченности, измененных в перпендикулярном направлении барий-ферритовой пленки и в ее плоскости. Такие магнитные и анизотропные характеристики можно связать с процессом переманичивания барий-ферритовых пленок.

Свойства аморфных тонкопленочных слоев магнитной записи

Аморфные пленки, напыленные из редкоземельных переходных металлических сплавов, по сравнению с тонкопленочными кобальтохромовыми и другими кобальтсодержащими

материалами имеют более низкую намагниченность насыщения и более высокий коэффициент прямоугольности петли гистерезиса. А в материалах с меньшей намагниченностью насыщения – более слабое размагничивающее поле, что важно для технической реализации перпендикулярной магнитной записи [17]. Энергия одноосной перпендикулярной анизотропии железо-тербий-гадолиниевых пленок меньше, чем кобальтохромовых. Тем не менее, отношение константы анизотропии к квадрату намагниченности насыщения для железо-тербий-гадолиниевых пленок существенно больше, чем для кобальтохромовых. А это означает, что аморфный рабочий слой носителя может быть насыщен магнитным полем обычной магнитной



головки. Напряженность магнитного поля насыщения для носителя с аморфным рабочим слоем почти в 7 раз меньше, чем для кобальтохромового носителя. Поле насыщения железо-тербиевых аморфных пленок возрастает примерно по линейному закону по мере увеличения коэрцитивной силы. Так, при ее увеличении от 40 до 150 кА/м наблюдается рост напряженности поля насыщения примерно от 200 до 320 кА/м; при этом коэффициент прямоугольности увеличивается от 0.3 до 1, что соответствует возрастанию почти по линейному закону плотности записи от 400 до 2000 пер./мм (процесс записи-воспроизведения осуществлялся однополюсной магнитной головкой). Аморфные кобальт-гадолиниевые пленки имеют достаточно большую перпендикулярную магнитную анизотропию. Магнитные свойства таких пленок относительно чувствительны к изменению их состава. В результате ионной бомбардировки при варьировании напряжения смещения в процессе ионно-плазменного напыления кобальт-гадолиниевых пленок можно осуществить модуляцию состава в пределах нескольких процентов в сравнительно тонком слое – толщиной около 0.6 нм. Для аморфных пленок с содержанием 80% (Fe-), 20% Co, осажденных высокочастотным ионно-плазменным способом, характерна сверхтонкая дисперсная структура, состоящая из частиц диаметром около 0.1 мкм и высотой 0.5 мкм (напомним, что для кобальтохромовых пленок диаметр кристаллических столбиков может быть гораздо меньше). Такая структура данных аморфных пленок обуславливает высокую коэрцитивную силу и большое поле перпендикулярной магнитной анизотропии. С повышением температуры отжига, произведенного в атмосфере аргона в течение 20 мин от 0 до 550 °С, коэрцитивная сила аморфных пленок увеличивается примерно от 48 до 96 кА/м. При этом монотонно возрастают константа анизотропии и магнитная индукция насыщения. Относительно большой перпендикулярной магнитной анизотропией обладают аморфные пленки Nd_xFe_{100-x} , Pr_xFe_{100-x} и пленки состава 40% Nd, 51% Fe, 6% Co, 3% Ti, напыленные высокочастотным ионно-плазменным способом на нагретые стеклянные подложки. Константа перпендикулярной анизотропии данных аморфных пленок максимальна для составов с 40%-ным содержанием Nd и Pr при температуре 300 К. Для нее проявляется сильная зависимость от толщины пленки. Так, для аморфных пленок состава 40% Nd, 51% Fe, 6% Co, 3% Ti с увели-

чением их толщины от 0.1 до 1.5 мкм значение константы анизотропии возрастает почти на порядок. На основании анализа результатов наблюдения с помощью электронного микроскопа с высоким разрешением сделан вывод о наличии ближнего порядка атомов микрокристаллической аморфной структуры, благодаря которому наводится довольно большая перпендикулярная магнитная анизотропия. В результате экспериментальных исследований различных магнитных свойств тонкопленочных PtMnSb-образцов, осажденных ионно-плазменным способом на подложки из двуокиси кремния, показано, что структура напыляемых пленок зависит от давления аргона в камере и от температуры подложки. С увеличением давления аргона примерно до 2.66 Па намагниченность насыщения и коэрцитивная сила тонких пленок изменяется незначительно, а при дальнейшем увеличении давления наблюдается существенное уменьшение намагниченности насыщения и возрастание коэрцитивной силы. Константа анизотропии заметно увеличивается при повышении давления аргона до 2.66 Па, а при дальнейшем увеличении давления изменение константы анизотропии незначительно. Давление аргона влияет и на процентное содержание элементов осаждаемых пленок. Магнитные параметры чувствительны к термическому отжигу, приводящему к изменению намагниченности насыщения, коэрцитивной силы и константы анизотропии. Электронно-микроскопические исследования показывают, что для осажденных пленок характерна столбчатая структура, причем каждый столбик по магнитным свойствам подобен однодоменной частице.

Заключение

Исследования и анализ характеристик мультиферроидных материалов позволили раскрыть процессы фазовых переходов магнитных материалов, уточнить коэрцитивную силу магнитных материалов, значение намагниченности тонких пленок магнитного материала до их возможного насыщения и изменения их фазового состояния [18]. Анализ результатов позволяет сделать вывод о возможности создания оборудования с магнитной системой, обеспечивающей создание магнитных полей, напряженность которых превосходит значения коэрцитивной силы мультиферридных материалов, применяемых в существующих носителях информации. Экспериментальное подтверждение фазовых переходов в представ-



ленных материалах является предпосылкой для разработки устройств экстренного уничтожения информации с электронных носителей.

Уверены, что предложенные в данном обзоре исследования найдут широкое применение в промышленных целях в случаях разработки технологического оборудования с магнитными системами, обеспечивающими создание магнитных полей, напряженность которых превосходит значения коэрцитивной силы материала.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-07-00642А).

Список литературы

1. Хлопов Б. В., Митягин А. Ю., Фесенко М. В., Кузьминых А. С. Малогабаритное устройство хранения магнитных носителей информации // Перспективные материалы : сб. тр. 19-й междунар. конф. «Материалы с особыми физическими свойствами и магнитные системы» (Суздаль, Россия, 1 – 5 окт. 2007 г.). М. : ООО ЦП «Возрождение», 2007. С. 305–310.
2. Митягин А. Ю., Хлопов Б. В. Свойства магнитных материалов, применяемых в системах внешней памяти ЭВМ // Информационные технологии в науке, технике и образовании : тр. междунар. науч.-техн. конф. : в 2 т. М. : Научтехлитиздат, 2005. Т. 1. С. 127–133.
3. Хлопов Б. В., Митягин А. Ю., Романьков А. С. Разработка нормативных документов, выбор перспективных инструментальных средств для создания и применения технологий проектирования, разработки и постановки на производство информационных и программных средств, информационных технологий и автоматизированных систем военного назначения, отвечающих требованиям по безопасности информации // Первопут-Д1 : в 2 т. М. : Изд-во НПФ «Промтехн», 2000. Т. 1. С. 1–137.
4. Ohnuma S., Kunimoto A., Masumoto T. The influence of deposition conditions on the magnetic properties in PtMnSb films // IEEE Transactions on Magnetism. 1988. Vol. 24, iss. 6. P. 2551–2553.
5. Митягин А. Ю., Шпак А. В., Хлопов Б. В., Лобанов Б. С. Необходимые условия для проектирования устройств надежного уничтожения информации с современных НЖМД // Наноинженерия. 2012. № 9 (15). С. 12–20.
6. Хлопов Б. В. Оборудование для изменения магнитного состояния тонкопленочного слоя магнитного носителя информации // Т-Comm, Телекоммуникации и транспорт. 2012. Т. 6, № 3. С. 56–60.
7. Томашпольский Ю. Я., Скориков В. М., Венецов Ю. Н., Сперанская Е. И. О выращивании и некоторых структурных исследованиях монокристаллов сегнетомагнетика BiFeO_3 // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1966. Т. 2, № 10. С. 707–711.
8. Малинина Р. И., Шубаков В. С. Структура быстро закаленных сплавов на основе системы Fe–Cr–Co // Сб. тезисов 15-й Междунар. конф. по постоянным магнитам (МКПМ) (Суздаль, Россия, 19–23 сент. 2005 г.). М. : ООО ЦП «Возрождение», 2005. С. 66.
9. Кузьминых А. С., Митягин А. Ю., Фесенко М. В., Хлопов Б. В. Автоматизированная встроенная система контроля (ВСК) стирания магнитной записи // Сб. тезисов 16-й Междунар. конф. по постоянным магнитам (Суздаль, Россия, 17–21 сент. 2007 г.). М. : ООО ЦП «Возрождение», 2007. С. 190–191.
10. Гуляев Ю. В., Лобанов Б. С., Митягин А. Ю., Соколовский А. А., Тимирязева М. П., Фесенко М. В., Хлопов Б. В. Влияние внешних магнитных полей на информационную магнитную структуру современных жестких дисков // Нано- и микросистемная техника. 2010. № 11. С. 10–14.
11. Гуляев Ю. В., Хлопов Б. В., Житковский В. Д., Казанцев Г. В., Митягин А. Ю., Муравьев Э. Н., Романьков А. С., Соколовский А. А. Уничтожение информации с накопителей на жестких магнитных дисках // Инженерная физика. 2004. № 2. С. 2–12.
12. Кравченко И. С., Хлопов Б. В., Фесенко М. В., Кузьминых А. С. Внешнее магнитное поле для оперативного уничтожения информации на магнитных носителях // Перспективные материалы. 2008. Спец. вып. С. 299–300.
13. Перминов А. С., Чередниченко И. В., Сумин В. И. О механизмах перемагничивания в сплавах Fe-34% Cr-Co3%MoC15 и 18% кобальта при температурах изотермической термагнитной обработки // Сб. тезисов 15-й Междунар. конф. по постоянным магнитам (МКПМ) (Суздаль, Россия, 19–23 сент. 2005 г.). М. : ООО ЦП «Возрождение», 2005. С. 68.
14. Homma T., Inoue K., Asai H., Ohruki K., Osaka T., Yarnazaki Y., Namikawa T. Magnetic Properties and Microstructure of Electroless-Plated CoNiP Perpendicular Magnetic Recording Media // J. of the Magnetism Society of Japan. 1991. Vol. 15, № 2. P. 113–116.
15. Maeda J., Takahashi M. Segregated microstructure growth in sputtered Co-Cr films // IEEE Transactions on Magnetism. 1988. Vol. 24, iss. 6. P. 3012–3014.
16. Попова О. И., Нефедов В. С., Глебов В. А. Экспресс-методика оценки фазоструктурной однородности магнитных порошков неодим – железо – бор // Сб. тезисов 15-й Междунар. конф. по постоянным магнитам (МКПМ) (Суздаль, Россия, 19–23 сент. 2005 г.). М. : ООО ЦП «Возрождение», 2005. С. 138.
17. Haines W. VSM profiling of CoCr films : A new analytical technique // IEEE Transactions on Magnetism. 1984. Vol. 20, iss. 5. P. 812–814.
18. Фесенко М. В., Хлопов Б. В., Крутов М. М., Кузьминых А. С. Влияние внешних магнитных полей на тонкопленочные слои магнитных носителей информации // Горный информ.-аналит. бюл. (науч.-техн. журн.). 2007. Т. 12, № 12. С. 314–316.



Образец для цитирования:

Хлопов Б. В., Чучева Г. В., Митягина А. Б. Фазовые изменения мультиферроидных магнитных материалов, применяемых в системах внешней памяти // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. 2017. Т. 17, вып. 1. С. 33–43. DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-33-43.

Phase Changes of Multiferroic Magnetic Materials, Used in External Memory Systems

B. V. Hlopov¹, G. V. Chucheva², A. B. Mityagina³

¹Boris V. Hlopov, Central Heating Radio Engineering Research Institute named after Academician A. I. Berg, Moscow, Russian, hlopovu@yandex.ru

²Galina V. Chucheva, Fryazino branch of the Kotel'nikov Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, Russian, gvc@ms.ire.rssi.ru

³Alla B. Mityagina, Fryazino branch of the Kotel'nikov Institute of Radioengineering and Electronics of Russian Academy of Sciences, Russian, alla-mityagina@yandex.ru

Background and Objectives: A review of studies on technological bases of multiferroic materials for their possible use in devices for the urgent destruction of information is presented. The analysis of characteristics of materials allows one to specify their phase changes caused by external influences and to investigate the magnetic properties. During the consideration of magnetic properties of thin films such material characteristics as the coercive force and saturation magnetization, and their dependence on the technology of deposition conditions (oxygen pressure, the deposition rate, temperature), the film thickness, the percentage composition of its constituent elements, heat treatment (annealing) and film microstructure, were studied. **Materials and Methods:** Analysis of multiferroic material properties in order to clarify the electrical characteristics and physical properties was conducted on the basis of iron-containing, cobalt-containing, barium-containing and rare earth transition metal alloys, that have helped to clarify the possibility and conditions of material phase transitions, their magnetic susceptibility to external magnetic and electromagnetic fields and to develop technological equipment for study of sample magnetic properties while subjecting by external electromagnetic fields. It is shown that phase transitions in multiferroic materials used in thin-film samples are characterized by two types of allotropy, manifested in the presence of e-phase with a hexagonal dense packing structure and a-phase face-centered cubic structure. Their relationship and the transition between them depend on the purity, processing conditions and cooling rate. The paper discusses the properties of iron-containing, cobalt-containing, barium-containing, amorphous thin-film layers of the recording systems and magnetic properties of cobalt-chromium thin-film layers. **Conclusion:** Analysis of the results allows one to make a conclusion about the possibility of creating equipment with a magnetic-controlled system for the creation of magnetic fields, the intensity of which exceeds the value of the coercive force of multiferroic materials used in existing data carriers. Experimental confirmation of phase transitions in the presented materials is a prerequisite for the development of devices for the urgent destruction of information from electronic data carriers.

Key words: multiferroic materials, phase transition, coercive force, thin-film sample, crystallographic orientation.

Acknowledgements: *This work was supported by the Russian Foundation for Basic Researches (project № 16-07-00642 A).*

References

1. Hlopov B. V., Mityagin A. Yu., Fesenko M. V., Kuz'minyh A. S. Malogabaritnoe ustroystvo hraneniya magnitnyh nositeley informatsii [Compact storage of magnetic media]. *Mezhdunarodnaya konf. «Materialy s osobymi fizicheskimi svoystvami i magnitnye sistemy»: sbornik trudov* [International conference «Materials with special physical properties and magnetic systems»: proceedings]. Moscow, OOO CP «Vozrozhdenie», 2007, pp. 305–310 (in Russian).
2. Mityagin A. Yu., Hlopov B. V. Svoystva magnitnyh materialov, primenyaemykh v sistemah vneshney pamyati EVM [Properties of magnetic materials used in the systems of external ECM memory]. *Mezhdunar. nauch.-tehnicheskaya konf. «Informatcionnye tehnologii v nauke, tehnike i obrazovanii»: trudy* [International scientific-technical conference «Information technologies in science, engineering and education»: proceedings]. Moscow, Nauchtehlitizdat, 2005, vol. 1, pp. 127–133 (in Russian).
3. Hlopov B. V., Mityagin A. Yu., Roman'kov A. S. Development of Normative Documents, the Selection of Promising Tools for Creation and Application of Technology to the Design, Development and Production of Information and Software, Information Technology and the Automated Military Systems that Meet the Requirements on Information Security. *Pervoput-DI*, 2000, vol. 1, pp. 1–137 (in Russian).
4. Ohnuma S., Kunimoto A., Masumoto T. The influence of deposition conditions on the magnetic properties in PtMnSb films. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1988, vol. 24, iss. 6, pp. 2551–2553.
5. Mityagin A. Yu., Shpak A. V., Hlopov B. V., Lobanov B. S. The necessary conditions for the design of devices secure destruction of information with a modern HDD. *Nanoinjeneriya* [Nanoengineering], 2012, no. 9 (15), pp. 12–20 (in Russian).
6. Hlopov B. V. // Equipment to change the magnetic state of the thin-film layer of magnetic media. *T-Komm: Telekommunikatsii i transport* [T-Comm: Telecommunications and transport], 2012, vol. 6, no. 3, pp. 56–60 (in Russian).



7. Tomashpol'skij Yu. Ja., Skorikov V. M., Venev-cov Yu. N., Speranskaja E. I. About farming and some structural studies of single crystals of BiFeO_3 magnetokinetic. *Izvestija AN SSSR* [Izvestiya USSR Academy of Sciences], 1966, vol. 2, no. 10, pp. 707–711 (in Russian).
8. Malinina R. I., Shubakov V. S. Struktura bistro zakalennyh splavov na osnove sistemy Fe–Cr–Co [The structure of rapidly quenched alloys based on Fe–Cr–Co]. *Mejdunarodnaya konferenciia po postojannym magnitam: sbornik tezisov* [International conference on permanent magnets: abstracts]. Moscow, OOO CP «Vozrojdenie», 2005, pp. 66 (in Russian).
9. Kuz'minyh A. S., Mityagin A. Yu., Fesenko M. V., Hlopov B. V. Avtomatizirovannaja vstroennaja sistema kontrolja stiranija magnitnoj zapisi [The automated control system of the erasing magnetic recording]. *Mejdunarodnaya konferenciia po postojannym magnitam: sbornik tezisov* [International conference on permanent magnets: abstracts]. Moscow, OOO CP «Vozrojdenie», 2007, pp. 190–191 (in Russian).
10. Guljaev Yu. V., Hlopov B. V., Lobanov B. S., Mityagin A. Yu., Sokolovskij A. A., Timiryazeva M. P., Fesenko M. V. The Influence of External Magnetic Fields on the Information Structure of Modern Hard Disks. *Nanomikrosistemnaja tehnika* [Nano-microsystem techn.], 2010, no. 11, pp. 10–14 (in Russian).
11. Guljaev Yu. V., Hlopov B. V., Zhitkovskij V. D., Kazancev G. V., Mityagin A. Yu., Murav'ev E. N., Roman'kov A. S., Sokolovskij A. A. The Destruction of Information on Hard Magnetic Disks. *Inzhenernaja fizika* [Engineering physics], 2004, no. 2, pp. 2–12 (in Russian).
12. Kravchenko I. S., Hlopov B. V., Fesenko M. V., Kuz'minyh A. S. The External Magnetic Field for the Rapid Destruction of Information on Magnetic Media. *Perspektivnye materialy* [Perspective materials], 2008, special issue, pp. 299–300 (in Russian).
13. Perminov A. S., Cherednichenko I. V., Sumin V. I. O mehanizmah peremagnichivaniya v splavah Fe-34% Cr-Co3%MoC15 и 18% Cobalt pri temperaturah izotermicheskoj termagnitnoy obrabotki [On the mechanisms of magnetization reversal in the alloys Fe-34% Cr-Co3%MoC15 and 18% of Cobalt at temperatures of isothermal termagnitnoy processing]. *Mejdunarodnaya konferenciia po postojannym magnitam: sbornik tezisov* [International conference on permanent magnets: abstracts]. Moscow, OOO CP «Vozrojdenie», 2005, pp. 68 (in Russian).
14. Homma T., Inoue K., Asai H., Ohnishi K., Osaka T., Yarnazaki Y., Namikawa T. Magnetic Properties and Microstructure of Electroless-Plated CoNiP Perpendicular Magnetic Recording Media. *Journal of the Magnetics Society of Japan*, 1991, vol. 15, no. 2, pp. 113–116.
15. Maeda J., Takahashi M. Segregated microstructure growth in sputtered Co-Cr films. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1988, vol. 24, iss. 6, pp. 3012–3014.
16. Popova O. I., Nefedov V. S., Glebov V. A. Ekspressmetodika otcenki fazostrukturnoy odnorodnosti magnitnyh poroshkov neodim-zhelezo-bor [A rapid method for evaluation photostructural homogeneity of the magnetic powders of neodymium-iron-boron]. *Mejdunarodnaya konferenciia po postojannym magnitam: sbornik tezisov* [International conference on permanent magnets: abstracts]. Moscow, OOO CP «Vozrojdenie», 2005, pp. 138 (in Russian).
17. Haines W. VSM profiling of CoCr films: A new analytical technique. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1984, vol. 20, iss. 5, pp. 812–814.
18. Fesenko M. V., Hlopov B. V., Krutov M. M., Kuzmin A. S. The influence of external magnetic fields on the thin-film layers of magnetic media. *Gornyj informacionno-analiticheskij buleten (nauchno-tehnicheskij zhurnal)* [Mining information-analytical Bulletin (scientific and technical journal)], 2007, vol. 12, no. 12, pp. 314–316 (in Russian).

Cite this article as:

Hlopov B. V., Chucheva G. V., Mityagina A. B. Phase Changes of Multiferroic Magnetic Materials, Used in External Memory Systems. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Physics*, 2017, vol. 17, iss. 1, pp. 33–43 (in Russian). DOI: 10.18500/1817-3020-2017-17-1-33-43.
