

Твердофазный синтез эпитаксиальных $\text{Co}_7\text{Sm}_2(110)$ нанопленок: структурные и магнитные свойства

В. С. Жигалов¹⁾, В. Г. Мягков, Л. А. Соловьев*, Г. Н. Бондаренко*, Л. Е. Быкова

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия

*Институт химии и химической технологии Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 24 июля 2008 г.

Представлены экспериментальные результаты исследования твердофазного синтеза магнитотвердых Co_7Sm_2 и $\text{Co}_{17}\text{Sm}_2$ фаз в эпитаксиальных $\text{Co}/\text{Sm}/\text{Co}(110)$ пленочных системах. Фаза Co_7Sm_2 формируется первой на Sm/Co интерфейсе при относительно низкой, $\sim 300^\circ\text{C}$, температуре. С увеличением температуры отжига при $\sim 450^\circ\text{C}$ $\text{Co}_{17}\text{Sm}_2(110)$ фаза растет эпитаксиально на $\text{Co}_7\text{Sm}_2(110)$. Намагниченность насыщения и константа двухосной анизотропии в образцах меняются в соответствии с формированием Co_7Sm_2 и $\text{Co}_{17}\text{Sm}_2$ фаз. На основании исследований твердофазного синтеза в нанопленках выявлено существование нового структурного фазового перехода при 300°C в системе $\text{Co}-\text{Sm}$ с высоким содержанием кобальта.

PACS: 75.50.Vv, 75.70.Ak, 81.15.Np

Введение. Материалы $\text{Co}-\text{Sm}$, благодаря большим значениям поля анизотропии, намагниченности насыщения и температуры Кюри, обладают огромным потенциалом для изготовления постоянных массивных и пленочных магнитов. Высокая температура Кюри делает систему $\text{Co}-\text{Sm}$ также уникальной в высокотемпературных приложениях. Большая одноосная магнитокристаллическая анизотропия, которая определяет направление легкой оси намагничивания и предопределяет высокую коэрцитивность, позволяет использовать пленки $\text{Co}-\text{Sm}$ в разнообразных микро-электромеханических системах и в качестве сред записи и хранения информации с большой плотностью [1–4]. В настоящее время эпитаксиальные $\text{Co}-\text{Sm}$ пленки, осажденные с использованием различных технологических методик (ионно-лучевое, магнетронное распыление и др.) на ориентированные слои, интенсивно исследуются [5–7]. Значительные усилия здесь направлены на изучение обменно-упругих магнетиков (exchange-spring magnets), состоящих из мультислоев, в которых магнитотвердые $\text{Co}-\text{Sm}$ и магнитомягкие (Co , $\text{Co}-\text{Nd}$) фазы обменно-связаны между собой [5, 6]. Осаждение на монокристаллические подложки приводит к различным ориентационным соотношениям, что дает возможность управлять магнитными свойствами этих образцов. Хотя качественные эпитаксиальные магнитотвердые Co_5Sm , $\text{Co}_{17}\text{Sm}_2$, Co_7Sm_2 пленки получают различными способами [5–7], условия формирования этих

фаз остаются плохо изученными, и совсем не исследован их твердофазный синтез. В данной работе впервые приводятся экспериментальные результаты твердофазного синтеза Co_7Sm_2 и $\text{Co}_{17}\text{Sm}_2$ фаз в $\text{Co}/\text{Sm}/\text{Co}(110)$ пленочных системах, характер их эпитаксиального роста и их ориентационные соотношения. Определены температуры инициирования и обсуждаются возможные механизмы синтеза.

Образцы и методика эксперимента. Исходные $\text{Co}/\text{Sm}/\text{Co}(110)$ пленочные структуры изготавливались методом термического испарения и конденсации на монокристаллическую подложку $\text{MgO}(001)$ в вакууме 10^{-6} торр. Первый слой Co толщиной 150 нм наносился при температуре $(220\text{--}250)^\circ\text{C}$. При этих температурах кристаллиты $\alpha\text{-Co}(110)$ росли на поверхности $\text{MgO}(001)$ в двух ориентациях с осью c , совпадающей с направлениями $[100]$ и $[010]$. Последующие слои Sm и Co толщиной 95 и 20, соответственно, осаждались при комнатной температуре, чтобы избежать реакции между слоями. При данных соотношениях толщин полученные образцы соответствуют примерно 20 ат. % номинальной концентрации содержания Sm . Тонкий верхний слой Co наносился с целью защиты пленки Sm от окисления. Также для предотвращения возможного окисления Sm было проведено предварительное распыление гетерирующих веществ (SiO и Cr) в камере и использована высокая скорость конденсации Sm (более 10 нм/с).

Намагниченность насыщения M_S и константа двухосной анизотропии K_2 измерялись методом крутящих моментов с максимальным магнитным по-

¹⁾e-mail: zhigalov@iph.krasn.ru

лем 18кЭ. Для определения толщин Sm и Co слоев был использован рентгенофлуоресцентный анализ. Рентгенографические исследования эпитаксиальной ориентации образующихся фаз и их идентификация проведены на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO с детектором PIXcel. В приборе использовалось $\text{CuK}\alpha$ -излучение, монохроматизированное вторичным графитовым монохроматором. Исходные образцы $\text{Co}/\text{Sm}/\text{Co}(110)/\text{MgO}(001)$ подвергались термическому отжигу в температурном диапазоне от 100 до 600 °С с шагом 50 °С и выдержкой при каждой температуре 30 мин.

Экспериментальные результаты. На рис.1 представлены рентгеновские спектры для трех-

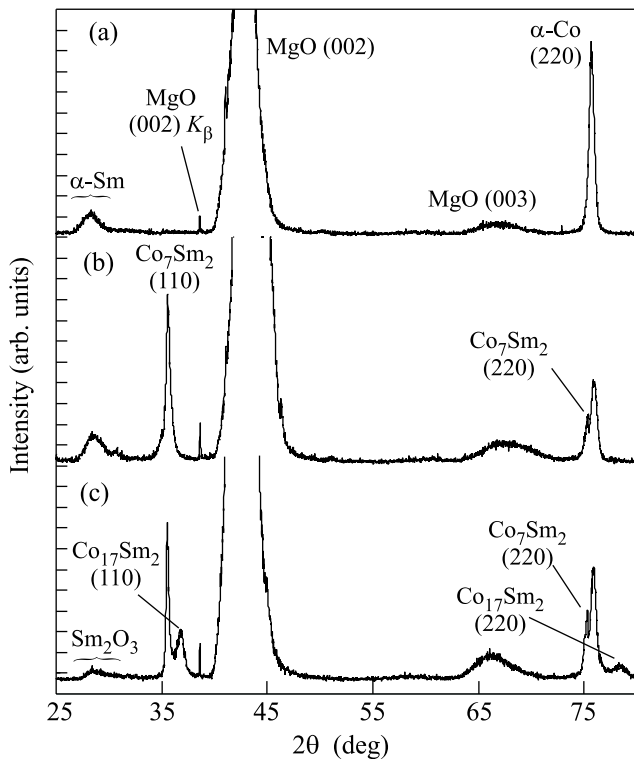


Рис.1. Рентгеновские спектры для пленочной структуры Co-Sm до (а) и после отжигов при температурах 350 °С (b) и 500 °С (c)

слойной пленочной структуры в исходном состоянии и после отжигов при температурах 350 и 500 °С. Дифракционные отражения от исходного $\text{Co}/\text{Sm}/\text{Co}(110)/\text{MgO}(001)$ образца, представленные на рис.1а, содержат только $\text{Co}(220)$ пик, что указывает на эпитаксиальный рост первого слоя $\alpha\text{-Co}(110) \parallel \text{MgO}(001)$. Определение типа решетки и ее ориентации в плоскости подложки для Co, а также образующихся фаз Co-Sm (рис.1b, c), было проведено с использованием асимметричного сканирования

характерных отражений пленки и подложки по φ с наклоном образца на угол χ , равный углу между поверхностью образца и ожидаемой плоскостью отражения и представлено на рис.2. Асимметричное сканирование для MgO проводилось при $2\theta = 74.77^\circ$ и $\chi = 25.24^\circ$, что соответствует отражению (113). Для Co были выбраны углы $2\theta = 92.5^\circ$ и $\chi = 31.5^\circ$, что соответствует отражениям (311) ГЦК решетки либо (112) ГПУ решетки. Результаты сканирования, представленные на рис.2b, показали, что угол φ между последовательными отражениями от пленки Co составляет 90° , из чего можно заключить, что кристаллиты этой пленки имеют ГПУ решетку с двумя взаимно-перпендикулярными ориентациями оси [001] в плоскости подложки. Сдвиг угла φ между отражениями (113) MgO и (112) Co составляет 45° , что указывает на эпитаксиальную сонаправленность оси [001] кристаллитов пленки с осями [100] и [010] подложки. Это соответствует двум эпитаксиальным соотношениям:

$$\alpha\text{-Co}(110)[100] \parallel \text{MgO}(001)[100], \quad (1)$$

$$\alpha\text{-Co}(110)[100] \parallel \text{MgO}(001)[010].$$

Такие же эпитаксиальные соотношения слой Co имеет в Fe/Co двухслойных пленках [8] и в Co/Cr мультислоях [9], эпитаксиально растущих на $\text{MgO}(001)$. Исходные образцы имели двухосную анизотропию с константой $K_2 = 6 \cdot 10^5$ эрг/см³, что еще раз подтверждает эпитаксиальный рост $\alpha\text{-Co}(110)$ на $\text{MgO}(001)$.

Из рентгеновской дифрактограммы для пленочной структуры, отожженной при $T_{an} = 350^\circ\text{C}$, (рис.1b) видно, что на базе $\alpha\text{-Co}(220)$ в процессе отжига сформировались два новых $\text{Co}_7\text{Sm}_2(110)$ и $\text{Co}_7\text{Sm}_2(220)$ отражения [10]. Измерения константы двухосной магнитной анизотропии имели значения $K_2 \sim 10^7$ эрг/см³ (рис.3b). Это подтверждает эпитаксиальный рост Co_7Sm_2 фазы на $\alpha\text{-Co}$ образце. Из этого следует, что кристаллиты $\text{Co}_7\text{Sm}_2(110)$ так же, как и $\alpha\text{-Co}(110)$, растут осями c , совпадающими с [100] и [010] направлениями $\text{MgO}(001)$. Сканированием $\theta - 2\theta$ с постоянным вращением по углу φ установлено, что остаточная часть Co сохраняет те же ориентации (рис.2c). Все это предполагает, что кристаллиты $\text{Co}_7\text{Sm}_2(110)$ растут на основе кристаллитов $\alpha\text{-Co}(110)$ с сохранением двух ориентационных соотношений:

$$\text{Co}_7\text{Sm}_2(110)[100] \parallel \alpha\text{-Co}(110)[100] \parallel \text{MgO}(001)[100],$$

$$\text{Co}_7\text{Sm}_2(110)[100] \parallel \alpha\text{-Co}(110)[100] \parallel \text{MgO}(001)[010]. \quad (2)$$

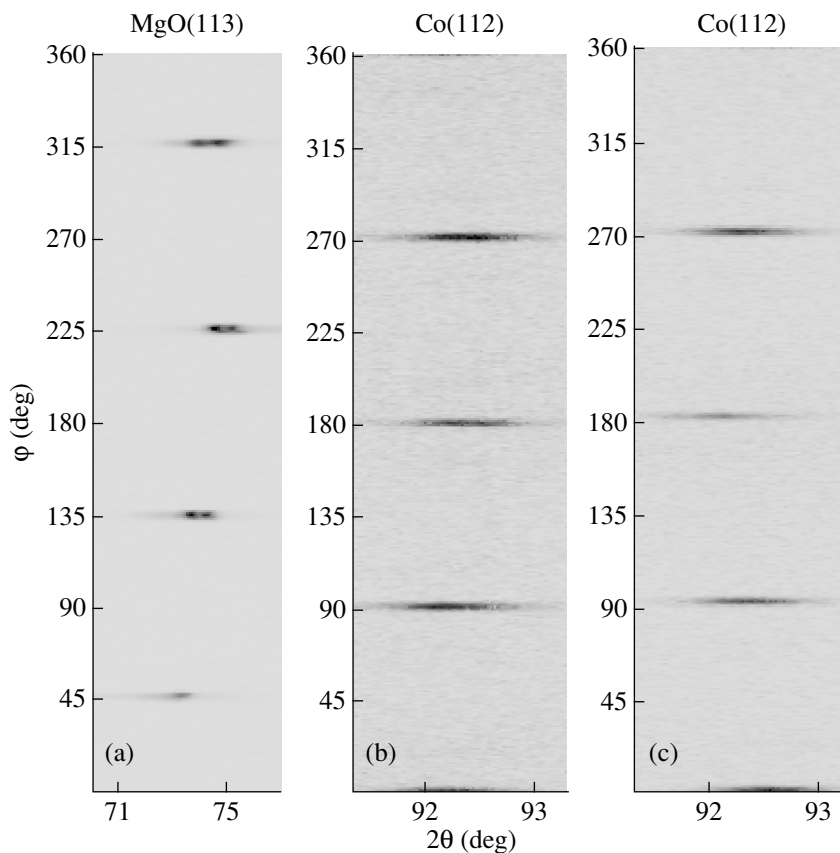


Рис.2. Результаты асимметричного φ -сканирования отражения (113) от подложки MgO (a) и (112) от пленок α -Co (b), (c) и остаточного кобальта после обжига при температурах 350°C . Темные пятна соответствуют дифракционным отражениям, зарегистрированным при соответствующем угле φ поворота образца вокруг оси, перпендикулярной подложке

В дифракционной картине от пленки, отожженной при 500°C , кроме рефлексов Co_7Sm_2 , присутствуют дополнительные рефлексы (110) и (220), которые принадлежат новой фазе $\text{Co}_{17}\text{Sm}_2$ [11]. Присутствие только двух пиков, (110) и (220), этой фазы также указывает на ее эпитаксиальный рост. Можно предположить, что кристаллиты $\text{Co}_{17}\text{Sm}_2(110)$ образуются на основе $\text{Co}_7\text{Sm}_2(110)$ кристаллитов и удовлетворяют ориентационным соотношениям

$$\begin{aligned} \text{Co}_{17}\text{Sm}_2(110)[100] \parallel \text{Co}_7\text{Sm}_2(110)[100] \parallel, \\ \alpha\text{-Co}(110)[100] \parallel \text{MgO}(001)[100], \\ \text{Co}_{17}\text{Sm}_2(110)[100] \parallel \text{Co}_7\text{Sm}_2(110)[100] \parallel, \\ \alpha\text{-Co}(110)[100] \parallel \text{MgO}(001)[010]. \end{aligned} \quad (3)$$

Такие же ориентационные соотношения имеют кристаллиты Co_5Sm , $\text{Co}_{17}\text{Sm}_2$, Co_7Sm_2 в мультислоях, полученных авторами работ [5–7] в сверхвысоком вакууме при различных технологических условиях.

В ходе температурного отжига в пленочной структуре Co/Sm/Co межслойные реакционные процессы, сопровождаемые фазовыми и структурными превращениями, приводили также к изменениям магнитных свойств. На рис.3 представлены относительные зависимости намагниченности насыщения M_S и константы двухосной анизотропии K_2 от температуры отжига T_{an} Co/Sm/Co(110)/MgO(001) образцов. Как видно из рисунка, значения M_S и K_2 не меняются до температуры 250°C , что указывает на отсутствие перемешивания и формирования соединений на Sm/Co интерфейсе. При температуре 300°C значение M_S начинает резко уменьшаться, достигая минимального значения при 400°C (рис.3а). В противоположность намагниченности насыщения, величина K_2 при этом резко возрастает практически на два порядка (рис.3б) без изменения осей легкого намагничивания. Это указывает на формирование при температуре 300°C новой высокоанизотропной фазы Co_7Sm_2 , что подтверждено рентгеновскими исследованиями (см. рис.1б).

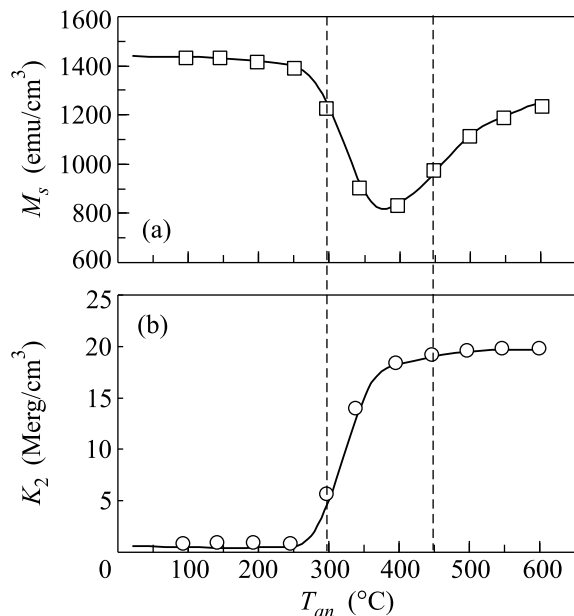


Рис. 3. Модификация магнитных свойств: (а) – намагниченности насыщения и (б) – эффективной константы анизотропии в зависимости от температуры отжига

Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к росту намагниченности насыщения M_S (рис.3а) и лишь незначительному увеличению константы K_2 (рис.3б), при этом, как это следует из рентгеновских измерений, дополнительно к Co_7Sm_2 формируется новая эпитаксиальная фаза $Co_{17}Sm_2$ (рис.1с).

Обсуждение результатов. Многочисленные исследования твердофазного синтеза в нанопленках и мультислоях показали, что с увеличением температуры отжига при некоторой температуре (температуре иницирования T_0^1) на интерфейсе возникает только одна фаза (первая фаза), хотя по диаграмме состояния их может быть несколько. Далее с повышением температуры при температурах $T_0^1 < T_0^2 < T_0^3$ и т.д. могут формироваться другие фазы, образуя фазовую последовательность [12 и ссылки там]. В работах [13–20] было показано, что на интерфейсе пленочных реагентов:

1) первая фаза появляется при минимальной температуре T_K любого структурного твердофазного превращения в данной бинарной системе;

2) температура иницирования T_0^1 первой фазы совпадает с температурой T_K ($T_0^1 = T_K$).

Так, твердофазный синтез FeS в двухслойных S/Fe пленках иницируется при температуре перехода металл-диэлектрик в FeS [13]. Экспериментально показано, что твердофазные реакции в Cu/Au пленках стартуют при температуре Курнакова в CuAu

сплаве [14]. Твердофазный синтез Cu_2Se в Se/Cu нанопленках стартует при температуре суперионного перехода в Cu_2Se [15]. Особенно неожиданным оказалось, что твердофазные реакции в Ti/Ni [16, 17], Au/Cd [17, 18], Al/Ni [17, 19], Ni/Fe [20] пленках стартуют при температурах обратного мартенситного перехода сплавов, соответственно, в TiNi, AuCd, AlNi, NiFe₃ фазах.

Выше приведенные результаты ясно показывают, что фаза Co_7Sm_2 образуется первой на Sm/Co интерфейсе при отжиге Sm/Co пленок при номинальной $C_{Co} = 80$ at.% концентрации. На основании изучения твердофазного синтеза в нанопленках можно утверждать существование твердофазного превращения с температурой $T_K^1 \sim 300$ °C в высококобальтовой части бинарной Sm-Co системы.

Анализ ориентационных соотношений исходных $\alpha-Co(110)$ кристаллитов (1) и синтезированных $Co_7Sm_2(110)$ (2), $Co_{17}Sm_2(110)$ (3) кристаллитов предполагает, что фазы $Co_7Sm_2(110)$ и $Co_{17}Sm_2(110)$ формировались на основе $\alpha-Co(110)$ фазы. Это допускает следующий сценарий развития синтеза в Sm/Co пленочных системах. Атомы Sm при температуре иницирования T_0^1 (~ 300 °C) интенсивно мигрируют в решетку $\alpha-Co$ и на ее основе формируют гексагональную Co_7Sm_2 решетку. Результатом этого является наследование $Co_7Sm_2(110)$ кристаллитами тех же ориентационных соотношений с подложкой MgO(001), что и $\alpha-Co(110)$ кристаллиты. Однако формирование $Co_{17}Sm_2$ фазы при температуре ~ 450 °C не является результатом дальнейшего протекания твердофазной реакции в Co/Sm/Co(110) пленочной системе, то есть $Co_{17}Sm_2$ фаза не является второй фазой в фазовой последовательности. На наш взгляд, появление $Co_{17}Sm_2$ фазы связано с тем, что часть атомов Sm окисляется, на что указывает появление серии пиков в интервале $2\theta = (25 \div 35)^\circ$ (рис.1с). Можно предположить, что при температуре > 450 °C кислород из подложки, либо как остаточный из вакуумной атмосферы, мигрирует в образец и образует в нем окислы самария.

Известно, что магнитокристаллографической анизотропией, осями легкого намагничивания можно управлять, изменяя кристаллографическую текстуру, которая определяется текстурой исходного эпитаксиального слоя (в нашем случае $\alpha-Co(110)$). Поэтому существует возможность, осаждая исходный Co слой на различные монокристаллические подложки либо на монокристаллические подслои, получать твердофазным синтезом магнитомягкие Co-Sm пленки с желаемыми магнитными свойствами, что очень важно для практических приложений.

Выводы. Таким образом, в работе показано, что межслойные реакции в $\text{Co}/\text{Sm}/\text{Co}(110)$ системе способствуют формированию эпитаксиальных фаз Co_7Sm_2 при $T_{an} \sim 300^\circ\text{C}$ и $\text{Co}_{17}\text{Sm}_2$ при $T_{an} \sim 450^\circ\text{C}$. Последняя фаза формируется за счет частичного окисления Sm. В работе также предполагается, что синтез Co_7Sm_2 фазы идет за счет миграции атомов Sm в решетку монокристаллического $\alpha\text{-Co}$, поэтому кристаллиты $\text{Co}_7\text{Sm}_2(110)$ наследуют ориентационные соотношения матрицы. Магнитные свойства образцов $\text{Co}/\text{Sm}/\text{Co}(110)$ меняются в соответствии с формированием Co_7Sm_2 и $\text{Co}_{17}\text{Sm}_2$ фаз, при этом синтезированные фазы Co-Sm обладают высокими значениями константы двухосной анизотропии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант #07-03-00190) и целевой программы "Развития научного потенциала Высшей школы" (грант # 2.1.1.7376).

1. L. N. Zhang, J. S. Chen, J. Ding et al., J. Appl. Phys. **103**, 113908 (2008).
2. A. Walther, D. Givord, N. M. Dempsey et al., J. Appl. Phys. **103**, 043911 (2008).
3. J. Zhang, Y. K. Takahashi, R. Gopalan et al., J. Magn. Magn. **310**, 1 (2007).
4. D. N. Lambeth, E. M. T. Velu, and G. H. Bellesis, J. Appl. Phys. **79**, 4496 (1996).
5. J. Zhou, R. Skomski, Y. Liu et al., J. Appl. Phys. **97**, 10K304 (2005).
6. Z. J. Guo, J. S. Jiang, J. E. Pearson, and S. D. Bader, Appl. Phys. Lett. **81**, 2029 (2002).
7. A. Singh, V. Neu, R. Tamm et al., Appl. Phys. Lett. **87**, 072505 (2005); E. E. Fullerton, J. S. Jiang, C. Rehm et al., Appl. Phys. Lett. **71**, 1579 (1997); E. E. Fullerton, J. S. Jiang, C. H. Sowers et al., Appl. Phys. Lett. **72**, 380 (1998); G. Zangari, B. Lu, D. E. Laughlin, and D. N. Lambeth, J. Appl. Phys. **85**, 5759 (1999); A. Singh, R. Tamm, V. Neu et al., J. Appl. Phys. **97**, 093902 (2005).
8. S. G. Wang, C. Wang, A. Kohn et al., J. Appl. Phys. **101**, 09D103 (2007).
9. J. C. A. Huang, F. C. Tang, W. W. Fang et al., J. Appl. Phys. **79**, 4790 (1996).
10. JCDPS card no. 71-0387, International Centre for Diffraction Data, 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania, USA.
11. JCDPS card no. 65-7762, International Centre for Diffraction Data, 1601 Park Lane, Swarthmore, Pennsylvania, USA.
12. R. Pretorius, C. C. Theron, A. Vantomme et al., Rev. Solid. State Mater. Sci. **24**, 1 (1999); T. Laurila and J. Molarius, Crit. Rev. Solid. State Mater. Sci. **28**, 185 (2003); Thin Films-Interdiffusion and Reaction, Eds. J. M. Poate, K. N. Tu, and J. W. Mayer, Wiley-Interscience, New York, 1978.
13. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, В. С. Жигалов и др., ДАН **371**, 763 (2000).
14. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, В. С. Жигалов и др., Письма в ЖЭТФ **71**, 268 (2000).
15. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко, ДАН **390**, 35 (2003).
16. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко, ДАН **382**, 463 (2002).
17. Л. Е. Быкова, В. Г. Мягков, Г. Н. Бондаренко, Химия в интересах устойчивого развития **13**, 137 (2005).
18. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко, ДАН **388**, 46 (2000).
19. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко, ДАН **396**, 187 (2004); V. G. Myagkov, L. E. Bykova, S. M. Zharkov et al., Solid State Phenomena **138**, 377 (2008).
20. V. G. Myagkov, V. C. Zhigalov, L. E. Bykova et al., J. Magn. Magn. Mater. **305** 334 (2006); V. G. Myagkov, V. C. Zhigalov, L. E. Bykova et al., J. Magn. Magn. Mater. **310**, 126 (2007).