

## ФАЗЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ Co(C), ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНО-ПЛАЗМЕННОГО ИСПАРЕНИЯ

Р.С.Исхаков, С.В.Столяр<sup>+</sup>, Л.А.Чеканова, Е.М.Артемьев\*, В.С.Жигалов

Институт физики им. Л.В.Киренского Сибирское отделения РАН  
660036 Красноярск, Россия

<sup>+</sup> Красноярский государственный университет  
660041 Красноярск, Россия

\* Красноярский государственный технический университет  
660074 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 14 августа 2000 г.

На основе исследования атомной структуры и магнитных свойств установлен фазовый состав нанокристаллических пленок Co(C), полученных новым методом импульсно-плазменного испарения. Пленки, полученные при температуре подложки во время напыления  $T = 50^\circ\text{C}$ , гетерофазны и состоят из пересыщенного твердого раствора Co(C) и метастабильного карбида Co<sub>3</sub>C. Пленки, полученные при  $T = 150^\circ\text{C}$ , представляют собой механическую смесь метастабильных карбидов Co<sub>3</sub>C и Co<sub>2</sub>C. Реализованные в нанокристаллическом состоянии метастабильные карбиды Co<sub>3</sub>C, Co<sub>2</sub>C являются фазами высокого давления ( $\sim 100$  кбар). Установлены интервалы термической стабильности данных метастабильных фаз.

PACS: 75.70.-i, 76.50.+g, 81.30.-t

Известно, что нанокристаллические сплавы обладают высокой плотностью дефектов, избыточным объемом на атом, а следовательно, избыточной свободной энергией Гиббса, что приводит к реализации в наноструктурированном состоянии новых метастабильных фаз. В Институте физики СО РАН (г. Красноярск) создан новый метод импульсно-плазменного испарения (ИПИ), позволяющий получать нанокристаллические пленки Fe, Co, Ni, содержащие от 20 до 30 ат.% C [1]. В работе [2] были исследованы нанокристаллические пленки сплава Fe(C). Установлено, что в результате термической релаксации в данных пленках осуществляется цепь структурных превращений ГЦК Fe(C) → ГПУ Fe(C) → ОЦК Fe + C. Плотнупакованная модификация ГПУ-Fe, как известно, является фазой высокого давления и стабилизируется при  $P \sim 50$  кбар. Предлагаемая работа посвящена исследованию нанокристаллических пленок Co(C), полученных методом ИПИ. Цель работы – исследовать фазовый состав пленок Co(C) и установить интервалы термической стабильности обнаруженных метастабильных структурных состояний.

Пленки сплава Co(C) толщиной  $1000 \text{ \AA}$  были получены методом ИПИ в вакууме с давлением остаточных газов  $P_0 = 10^{-6}$  мм.рт.ст. В качестве подложек использовалось стекло, ситалл. Синтез осуществлялся при следующих температурах подложки  $T_i$ :  $T_1 = 50^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 100^\circ\text{C}$ ,  $T_3 = 150^\circ\text{C}$ ,  $T_4 = 250^\circ\text{C}$ . Ступенчатый отжиг исследуемых пленок Co(C) производился в вакуумной камере с давлением остаточных газов  $P_0 = 10^{-6}$  мм.рт.ст в течение часа. Атомная структура исходных и отожженных нанокристаллических пленок Co(C) изучалась методом просвечивающей электронной микроскопии и методом рентгеновской дифракции синхротронного излучения (СИ)

(Институт ядерной физики СО РАН, Сибирский международный центр СИ). Длина волны СИ  $\lambda = 1.748 \text{ \AA}$ .

Динамические магнитные свойства нанокристаллических пленок Co(C) изучали на стандартном спектрометре *x*-band. Резонансные поля ферромагнитного резонанса измеряли при комнатной температуре во всем диапазоне углов между внешним полем и плоскостью пленки с целью определения величины эффективной намагниченности  $M_{eff}$  из уравнения

$$H_{\perp}^r - 4\pi M_{eff} = \sqrt{H_{\parallel}^r(H_{\parallel}^r + 4\pi M_{eff})},$$

где  $H_{\perp}^r$  и  $H_{\parallel}^r$  – величины полей ферромагнитного резонанса при соответствующей геометрии эксперимента.

Пленки Co(C), полученные при  $T_i = 50^\circ\text{C}$ . На рис.1 приведены рентгеновские спектры ( $\lambda = 1.748 \text{ \AA}$ ) пленок Co(C), полученных при  $T_i = 50^\circ\text{C}$ . Кривая рис.1а

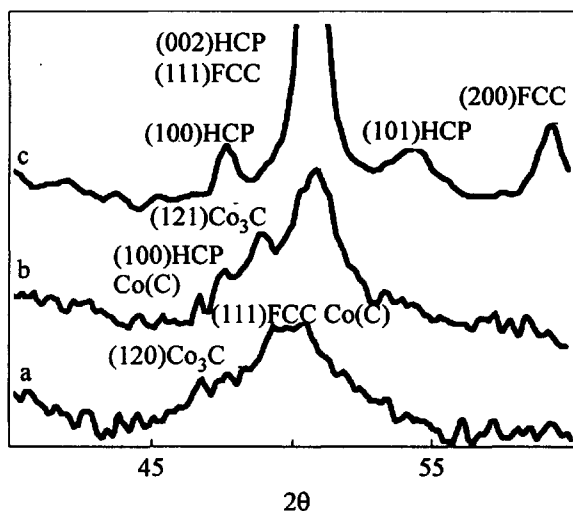


Рис.1. Рентгенограммы исходной пленки Co(C), полученной при  $T = 50^\circ\text{C}$  (а), отожженной пленки при  $T = 200^\circ\text{C}$  (б), отожженной при  $T = 400^\circ\text{C}$  (с)

(исходный образец) характеризуется двумя пиками:  $d = 2.07 \text{ \AA}$  (область когерентного рассеяния, оцененная из ширины этого пика –  $40 \text{ \AA}$ ) и  $d = 2.20 \text{ \AA}$ . Отражение  $d = 2.07 \text{ \AA}$  значительно сдвинуто в сторону малых углов относительно отражения (111) ГЦК решетки Co, что свидетельствует об увеличенном значении постоянной решетки  $a$ . Из этого сдвига может быть оценено содержание C в ГЦК твердом растворе Co: оценка дает  $\sim \text{Co}_{90}\text{C}_{10}$ . (Отметим, что равновесная растворимость C в Co при  $T = 1310^\circ\text{C}$  составляет лишь  $X_0 \sim 3 \text{ ат.}\%$ ). Пик  $d = 2.20 \text{ \AA}$  обусловлен отражением от плоскости (120) метастабильного карбида  $\text{Co}_3\text{C}$  с орторомбической решеткой. Отжиг при  $T = 200^\circ\text{C}$  приводит к оформлению карбида (появляются дополнительные отражения) и к появлению рефлексов от твердого раствора ГПУ Co(C). Отжиг при  $T = 400^\circ\text{C}$  приводит к растворению  $\text{Co}_3\text{C}$  (на кривой рис.1с рефлексы от карбида исчезли) и к формированию гетерофазной системы (ГПУ+ГЦК)Co с постоянными решетками, характерными для фаз чистого Co.

Электроннограммы, полученные на исходных образцах, характеризовались тремя размытыми кольцами, что свидетельствовало о неупорядоченности атомной структуры исследуемых пленок Co(C) [1]. После часового отжига ( $T = 140^\circ\text{C}$ ) наблюдались точечные дифракционные картины. На рис.2 представлена такая картина

микродифракции и ее расшифровка, свидетельствующая о регистрации фазы  $\text{Co}_3\text{C}$  с орторомбической решеткой. Определенные нами из дифрактограммы параметры кристаллической решетки метастабильного карбида  $\text{Co}_3\text{C}$  ( $a = 4.5 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.14 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.72 \text{ \AA}$ ) согласуются с результатами структурных исследований, выполненными на метастабильных карбидах другими авторами [3].

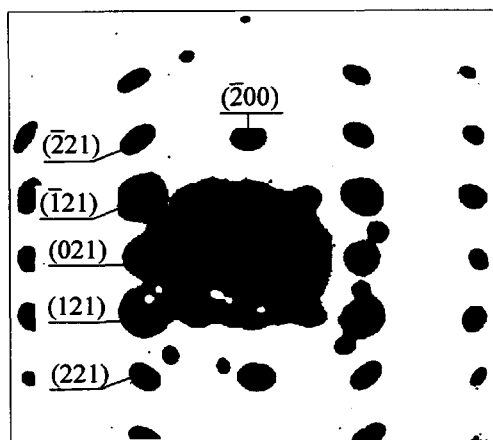


Рис.2. Картина микродифракции, полученная с метастабильного карбида  $\text{Co}_3\text{C}$ . Ось зоны отражения  $[01\bar{2}]$

Для параллельной ориентации исследуемой пленки в магнитном поле наблюдалась одна линия ферромагнитного резонанса. Нами была измерена вся угловая зависимость этой линии. Используя выражение (1), определили значения эффективной намагниченности пересыщенного твердого раствора  $\text{Co}(\text{C})$  (метастабильный карбид  $\text{Co}_3\text{C}$  оказался парамагнитным при комнатной температуре). В табл.1 представлены значения  $M_{eff}$  твердого раствора  $\text{Co}(\text{C})$  и температуры отжига исследуемых пленок, а также фазовые состояния исследуемых пленок, установленные структурными методами. Увеличение намагниченности после отжига при  $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$  связано с тем, что в результате разложения метастабильного карбида  $\text{Co}_3\text{C}$ , помимо увеличения объемной доли твердого раствора  $\text{Co}(\text{C})$ , концентрация  $\text{C}$  в этом твердом растворе уменьшается до  $X_0$ .

Таблица 1

$\text{Co}(\text{C})$  при  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$

$T_{отж}$ , $^\circ\text{C}$	$M_{eff}$ , Гс	Состав
Исходная	990	$-\text{Co}_3\text{C} + \text{Co}_{90}\text{C}_{10}$
150	1000	$-\text{Co}_3\text{C} + \text{Co}_{90}\text{C}_{10}$
250	1280	$-\text{Co}(\text{C})$

Нанокристаллические пленки  $\text{Co}(\text{C})$ , полученные при  $T_i = 100 - 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , так же как и образцы, полученные при  $T_i = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ , оказались двухфазными. Однако в данном случае основной матричной фазой является метастабильный карбид  $\text{Co}_3\text{C}$ . Другой метастабильный карбид,  $\text{Co}_2\text{C}$  представлен в виде дисперсных включений в этой матрице. На рис.3 приведена фотография микродифракции карбида  $\text{Co}_2\text{C}$  и ее расшифровка. Рассчитанные нами постоянные орторомбической решетки стехиометрического карбида  $\text{Co}_2\text{C}$  ( $a = 2.9 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.47 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.43 \text{ \AA}$ ) согласуются с

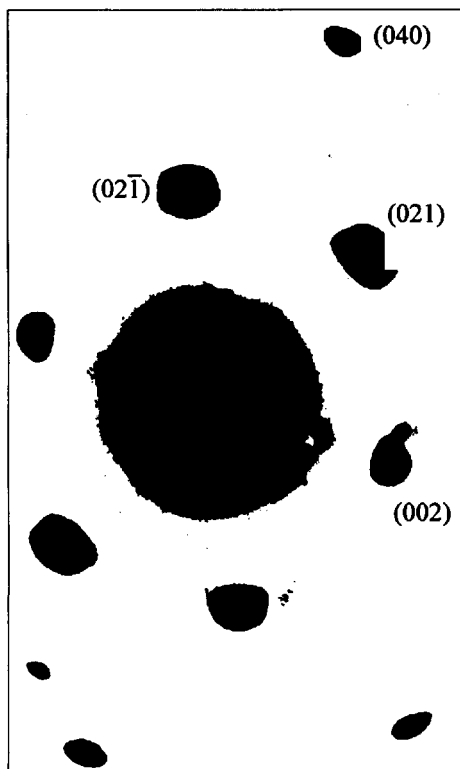


Рис.3. Картина микродифракции метастабильного карбида  $\text{Co}_2\text{C}$ . Ось зоны отражения  $[100]$ . Пленка получена при  $T = 500^\circ\text{C}$ , отжиг при температуре  $300^\circ\text{C}$

результатами, полученными другими авторами [3]. В отличие от фазы  $\text{Co}_3\text{C}$ , карбид  $\text{Co}_2\text{C}$  термически более устойчив. Он регистрировался даже в отожженных при  $T = 500^\circ\text{C}$  пленках  $\text{Co}(\text{C})$ . Определить температуру распада метастабильных карбидов удалось с помощью измерений ферромагнитного резонанса, проведенных на данных сериях образцов после их термоотжига. Укажем, что в исходном состоянии пленок резонансное поглощение СВЧ энергии в них не наблюдается, поскольку карбид  $\text{Co}_2\text{C}$ , так же как и карбид  $\text{Co}_3\text{C}$ , при комнатной температуре парамагнитен. После часового отжига этих пленок при  $T = 250^\circ\text{C}$  (температура разложения  $\text{Co}_3\text{C}$ ) появляется сигнал ферромагнитного резонанса. После проведения измерений угловых зависимостей резонансных полей было установлено, что ферромагнитной матрицей в этих отожженных пленках является пересыщенный твердый раствор  $\text{Co}(\text{C})$ . В табл.2 приводятся значения эффективной намагниченности  $M_{eff}$ , рассчитанные из кривых ферромагнитного резонанса, и температуры отжига этой серии пленок. Из данных табл.2 видно, что метастабильный карбид  $\text{Co}_2\text{C}$  разлагается после часового отжига при  $T = 520^\circ\text{C}$ .

Таблица 2

$\text{Co}(\text{C})$  при  $T = 100 - 150^\circ\text{C}$

$T_{отж}$ , $^\circ\text{C}$	$M_{eff}$ , Гс	Состав
Исходная	-	$-\text{Co}_3\text{C} + \text{Co}_2\text{C}$
250	820	$-\text{Co}_2\text{C} + \text{Co}(\text{C})$
350	850	$-\text{Co}_2\text{C} + \text{Co}(\text{C})$
520	1250	$\text{Co}(\text{C})$

Пленки Co, полученные при  $T_i = 250^\circ\text{C}$ , характеризуются рефлексами (ГПУ+ГЦК) Co. Величины постоянных решеток, вычисленные из этих рефлексов, характерны для фаз чистого Co. Аналогичным свойством обладают измеренные магнитные характеристики.

Для анализа структурных состояний, реализующихся в метастабильных пленках Co(C), использовалась метастабильная фазовая диаграмма Co-C в координатах  $(G, C)$ , где  $G$ -энергия Гиббса:  $G = H - TS$  ( $H$  - энтальпия,  $S$  - энтропия), приведенная на рис.4. Здесь энтальпия перехода  $\Delta H_{\text{ГЦК} \rightarrow \text{ГПУ}} = 0.22$  ккал/моль [4], а

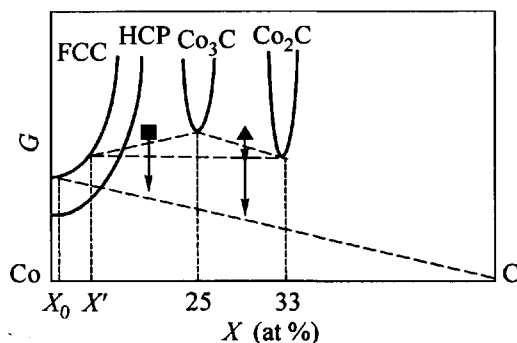


Рис.4. Качественная фазовая диаграмма системы Co-C в координатах  $(G, X)$

положительные энтальпии образований карбидов  $\text{Co}_3\text{C}$  и  $\text{Co}_2\text{C}$  равны  $\sim 6$  ккал/моль и  $\sim 4$  ккал/моль, соответственно [4]. Твердые растворы Co(C), находящиеся в равновесии с метастабильными карбидами, пересыщены. Максимальная концентрация углерода в равновесном твердом растворе  $X_0 \sim 3$  ат.%, что значительно ниже концентрации углерода в метастабильном сплаве:  $X' \sim 10$  ат.%. Согласно результатам исследований структуры и магнитных свойств, исходное состояние метастабильных пленок Co-C (ИПИ), полученных при  $T_i = 50^\circ\text{C}$ , на диаграмме рис.4 показано квадратом. Увеличение температуры подложки при напылении до  $T_i = 100 - 150^\circ\text{C}$  приводит к образованию в исходном состоянии механической смеси метастабильных карбидов  $\text{Co}_3\text{C}$  и  $\text{Co}_2\text{C}$ . Это состояние на рис.4 показано треугольником. Метастабильные карбиды  $\text{Co}_3\text{C}$  и  $\text{Co}_2\text{C}$  являются фазами высокого давления и стабилизируются в сплаве Co-C при давлении  $P \sim 100$  кбар [5]. Реализация метастабильных фаз в исследуемых нанокристаллических пленках оказалась возможной вследствие следующих причин. Малый размер зерна ( $\sim 40 \text{ \AA}$ ) обеспечивает огромную удельную поверхность  $S_n$  нанокристаллического сплава Co(C). Плотность поверхностной энергии  $\sigma_n$  в метастабильных пленках Co(C), полученных методом ИПИ, оказалась столь высока, что вклад поверхностной энергии  $S_n \cdot \sigma_n$  в термодинамический потенциал Гиббса  $\Delta G$  сопоставим с энтальпией образования метастабильных карбидов  $\Delta G \sim \sigma_n \cdot S_n \geq \Delta H_{\text{карбид} \rightarrow \text{Co} + \text{C}}$ . Нагревание метастабильных пленок Co(C) приводит к увеличению зерна нанокристаллического сплава, поэтому знак в соотношении между  $\Delta G$  и  $\Delta H_{\text{карбид} \rightarrow \text{Co} + \text{C}}$  изменяется на противоположный:  $\Delta G < \Delta H_{\text{карбид} \rightarrow \text{Co} + \text{C}}$  - происходит разложение метастабильных фаз.

Таким образом, в нанокристаллических пленках Co(C), полученных методом ИПИ при определенных температурах подложек, реализуются фазы высокого давления. Пленки, синтезированные при  $T_i = 50^\circ\text{C}$ , гетерофазны и состоят из пересыщенного твердого раствора Co(C) и стехиометрического карбида  $\text{Co}_3\text{C}$ . При термической релаксации в данных системах осуществляется следующая цепь структурных превращений (см. рис.4, квадрат):  $\text{Co(C)} + \text{Co}_3\text{C} \rightarrow \text{Co} + \text{C}$ . В случае нанокристаллических

пленок  $\text{Co(C)}$ , полученных методом ИПИ при  $T_i = 100 - 150^\circ\text{C}$ , исходный фазовый состав и последовательность структурных превращений выглядит иначе (см. рис.4, треугольник):  $\text{Co}_3\text{C} + \text{Co}_2\text{C} \rightarrow \text{Co(C)} + \text{Co}_2\text{C} \rightarrow \text{Co(C)} + \text{C}$ . Разложение метастабильных карбидов  $\text{Co}_3\text{C}$  и  $\text{Co}_2\text{C}$  происходит при температурах  $250^\circ\text{C}$  и  $520^\circ\text{C}$ , соответственно.

- 
1. В.С.Жигалов, Г.И.Фролов, Л.И.Квеглис и др., ФТТ **40**, 2074 (1998).
  2. Р.С.Исхаков, С.В.Комогорцев, С.В.Столяр и др., Письма в ЖЭТФ **70**, 727 (1999).
  3. S.Nagakura, J. of the Phys. Soc. of Japan **16**, 1213 (1961).
  4. *Термические константы веществ*, № 6, М.: Наука, 1972.
  5. А.А.Вертман, В.К.Григорович, Н.А.Недумов и др., ДАН **162**, 1304 (1965).