



Общероссийский математический портал

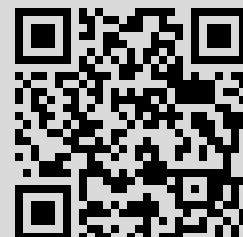
В. С. Жигалов, В. Г. Мягков, Л. А. Соловьев, Г. Н. Бондаренко, Л. Е. Быкова,  
Твердофазный синтез эпитаксиальных  $\text{Co}_7\text{Sm}_2(110)$  нанопленок: структурные и  
магнитные свойства, *Письма в ЖЭТФ*, 2008, том 88, выпуск 6, 445–449

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением  
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 84.237.90.20

26 ноября 2022 г., 15:50:34



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

В. С. Жигалов<sup>1)</sup>, 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  $\text{Co}_7\text{Sm}_2$  и  $\text{Co}_{17}\text{Sm}_2$  фаз в эпитаксиальных  $\text{Co}/\text{Sm}/\text{Co}(110)$  пленочных системах. Фаза  $\text{Co}_7\text{Sm}_2$  формируется первой на  $\text{Sm}/\text{Co}$  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  $\text{Co}_7\text{Sm}_2$  и  $\text{Co}_{17}\text{Sm}_2$  фаз. На основании исследований твердофазного синтеза в нанопленках выявлено существование нового структурного фазового перехода при  $300^\circ\text{C}$  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 ( $\text{Co}$ ,  $\text{Co}-\text{Nd}$ ) 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  $\text{Co}_5\text{Sm}$ ,  $\text{Co}_{17}\text{Sm}_2$ ,  $\text{Co}_7\text{Sm}_2$  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  $\text{Co}_7\text{Sm}_2$  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  $\text{Co}$  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  $\text{Sm}$  и  $\text{Co}$  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  $\text{Sm}$ . Тонкий верхний слой  $\text{Co}$  наносился с целью защиты пленки  $\text{Sm}$  от окисления. Также для предотвращения возможного окисления  $\text{Sm}$  было проведено предварительное распыление гетерирующих веществ ( $\text{SiO}$  и  $\text{Cr}$ ) в камере и использована высокая скорость конденсации  $\text{Sm}$  (более 10 нм/с).

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

<sup>1)</sup>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 PIXct1. 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 °C с шагом 50 °C и выдержкой при каждой температуре 30 мин.

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

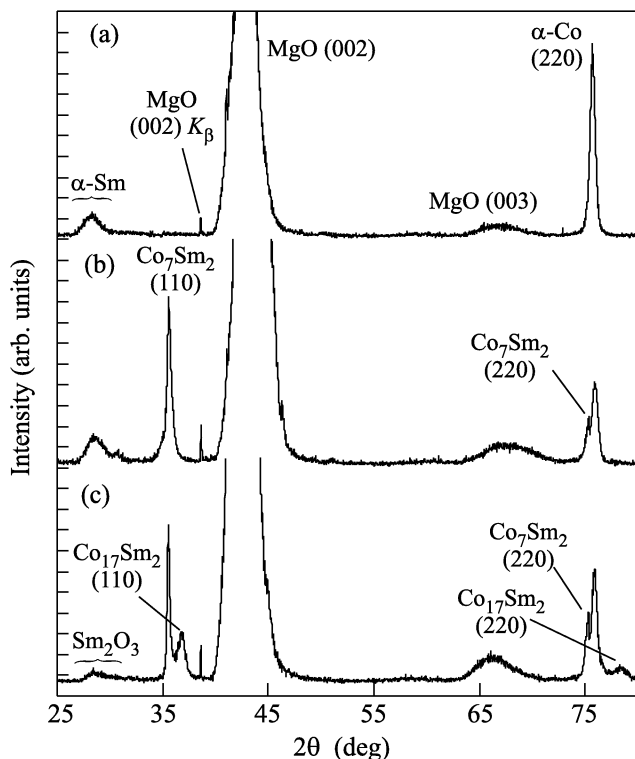


Рис.1. Рентгеновские спектры для пленочной структуры Co-Sm до (a) и после отжигов при температурах 350 °C (b) и 500 °C (c)

слойной пленочной структуры в исходном состоянии и после отжигов при температурах 350 и 500 °C. Дифракционные отражения от исходного  $\text{Co}/\text{Sm}/\text{Co}(110)/\text{MgO}(001)$  образца, представленные на рис.1a, 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  $\varphi$  с наклоном образца на угол  $\chi$ , 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  $\varphi$  между последовательными отражениями от пленки Co составляет  $90^\circ$ , из чего можно заключить, что кристаллиты этой пленки имеют ГПУ решетку с двумя взаимно-перпендикулярными ориентациями оси [001] в плоскости подложки. Сдвиг угла  $\varphi$  между отражениями (113) MgO и (112) Co составляет  $45^\circ$ , что указывает на эпитаксиальную сонаправленность оси [001] кристаллитов пленки с осями [100] и [010] подложки. Это соответствует двум эпитаксиальным соотношениям:

$$\begin{aligned} \alpha\text{-Co}(110)[100] \parallel \text{MgO}(001)[100], \\ \alpha\text{-Co}(110)[100] \parallel \text{MgO}(001)[010]. \end{aligned} \quad (1)$$

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/см<sup>3</sup>, 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/см<sup>3</sup> (рис.3b). Это подтверждает эпитаксиальный рост  $\text{Co}_7\text{Sm}_2$  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  $\varphi$  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:

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

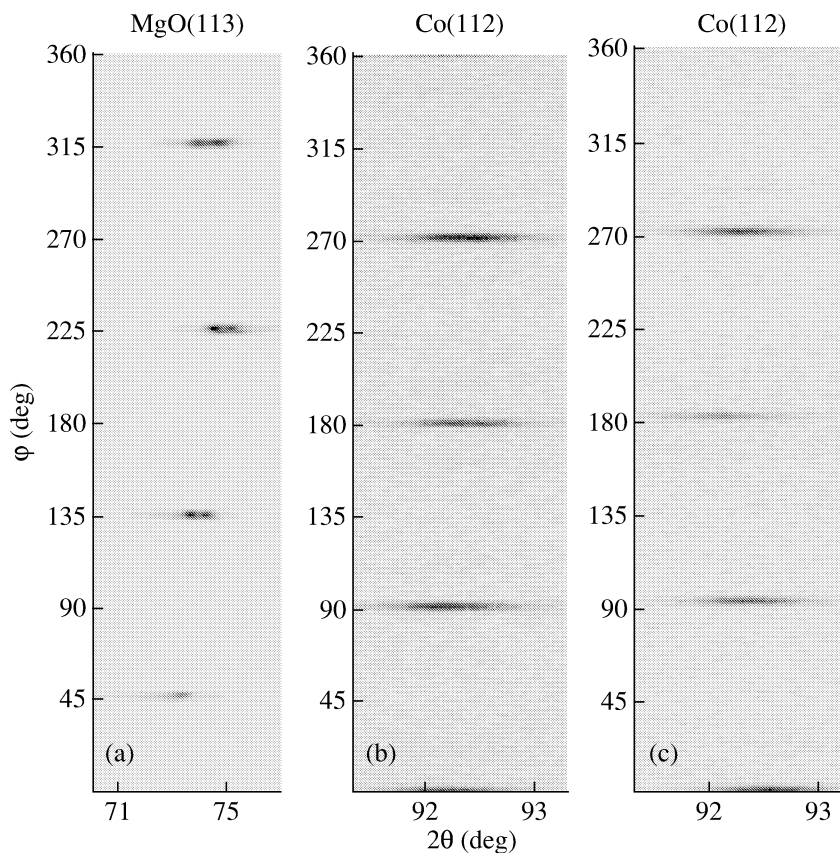


Рис.2. Результаты асимметричного  $\varphi$ -сканирования отражения (113) от подложки MgO (a) и (112) от пленок  $\alpha$ -Co (b), (c) и остаточного кобальта после обжига при температурах 350 °С. Темные пятна соответствуют дифракционным отражениям, зарегистрированным при соответствующем угле  $\varphi$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

В дифракционной картине от пленки, отожженной при 500 °С, кроме рефлексов  $\text{Co}_7\text{Sm}_2$ , 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  $\text{Co}_5\text{Sm}$ ,  $\text{Co}_{17}\text{Sm}_2$ ,  $\text{Co}_7\text{Sm}_2$  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 °С, что указывает на отсутствие перемешивания и формирования соединений на Sm/Co интерфейсе. При температуре 300 °С значение  $M_S$  начинает резко уменьшаться, достигая минимального значения при 400 °С (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 °С новой высокоанизотропной фазы  $\text{Co}_7\text{Sm}_2$ , что подтверждено рентгеновскими исследованиями (см. рис.1б).

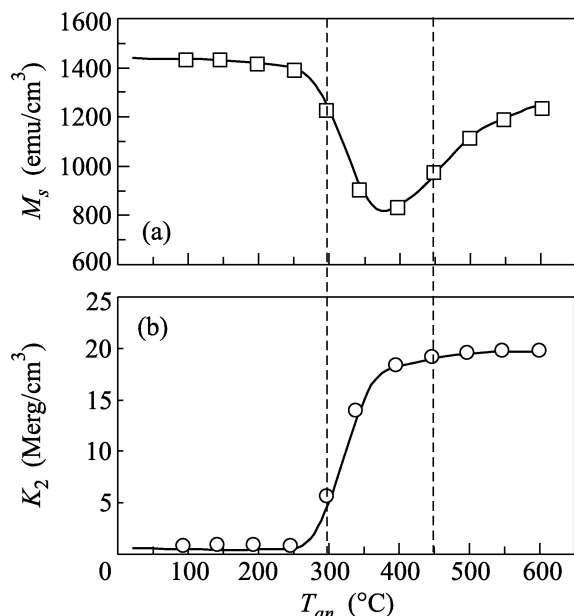


Рис.3. Модификация магнитных свойств: (а) – намагниченности насыщения и (б) – эффективной константы анизотропии в зависимости от температуры отжига

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, NiFe<sub>3</sub> 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  $T_0^1$  ( $\sim 300$  °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  $\sim 450$  °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, осаждавая 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  $\text{Co}_7\text{Sm}_2$  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  $\text{Co}_7\text{Sm}_2$  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  $\text{Co}_7\text{Sm}_2$  и  $\text{Co}_{17}\text{Sm}_2$  фаз, при этом синтезированные фазы  $\text{Co-Sm}$  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).