

Твердофазный синтез твердых растворов в Cu/Ni(001) эпитаксиальных нанопленках

В. Г. Мягков¹⁾, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко*, В. С. Жигалов

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 20 августа 2008 г.

Твердофазный синтез твердых растворов в эпитаксиальных Cu/Ni(001) двухслойных пленочных системах состава 3Cu:1Ni, 1Cu:1Ni и 1Cu:3Ni исследован методами рентгеновской дифракции. Намагниченность насыщения и константа магнитокристаллографической анизотропии никеля изменяются в соответствии с формированием твердого раствора. Температура инициирования твердых растворов равна ~350 °С и не зависит от соотношения толщин слоев Ni и Cu. Предполагается, что твердофазный синтез твердых растворов связан с атомным переносом атомов Cu в эпитаксиальный слой Ni(001). Основывается, что твердофазный синтез в Cu/Ni двухслойных нанопленках и мультислоях определен спиновым распадом в системе Cu–Ni.

PACS: 66.30.Pa, 81.15.Nr, 81.20.Ka, 81.30.Vx

Введение. Пленочные системы Cu/Ni обладают множеством уникальных свойств, включающих сильную перпендикулярную анизотропию [см. 1 и ссылки там], обменное взаимодействие, микроволновое гигантское магнитосопротивление [2] и аномальный спин-переориентационный фазовый переход [3]. Магнитные измерения показывают, что мультислой Cu/Ni не всегда являются типичными ферромагнетиками, а могут находиться в состоянии спинового стекла, и эффект сплавления Cu и Ni на интерфейсах играет существенную роль в формировании этих свойств [4]. Атомное перемешивание и формирование соединений слоев на интерфейсе играют критическую роль в разрушении многих эффектов в тонкопленочных системах. Например, диффузия Ni в Cu ведет к необратимой деградации гигантского магнитосопротивления в NiCo/Cu [5], NiFe/Cu [6, 7], NiFe/Cu/NiFe [8] и Co/Cu/NiFe [9] мультислоях при повышенных температурах. Предполагается, что перемешивание на границе раздела ультратонкого слоя Ni с Cu является причиной сильного уменьшения магнитного момента пленок Ni/Cu(001) [10, 11]. Противоречивые результаты сообщаются о возможном перемешивании на Ni/Cu-интерфейсе. С одной стороны, исследование с повышением температуры методами рентгеновской фотоэлектронной дифракции [12] и оже-электронной спектроскопии [10] в пленках Ni/Cu(001) доказывает возможность поверхностного сплавления в (0–200 °С) температурном интерва-

ле. С другой стороны, изучения методами сканирующей электронной микроскопии не предполагают перемешивания на Ni/Cu интерфейсе до температуры 450 К [13]. Условия стабильности Ni/Cu пленочных систем с повышением температуры остаются не ясными. Это, прежде всего, связано с отсутствием на данный момент общих знаний о механизмах химического взаимодействия на наноуровне, ответственных за перемешивание и формирование соединений на границе раздела пленочных реагентов.

В данной работе приводятся результаты твердофазного синтеза Cu_xNi_{1-x} твердых растворов в эпитаксиальных Cu/Ni(001) нанопленках. Перемешивание на Ni/Cu интерфейсе стартует при температуре ~350 °С и не зависит от соотношения толщин слоев в образце. Возможные механизмы синтеза обсуждаются. Показано, что низкотемпературный синтез твердых растворов в Cu/Ni(001) нанопленках связан с существованием спиновым распадом в системе Ni–Cu.

Образцы и методика эксперимента. Исходные Cu/Ni(001) пленочные структуры изготовлялись методом термического испарения на монокристаллическую подложку MgO(001) в вакууме 10^{-6} торр. В экспериментах использовались образцы, в которых толщины слоев брались с 3Cu:1Ni, 1Cu:1Ni, 1Cu:3Ni атомным отношением. Общая толщина Cu/Ni(001) пленочных структур не превосходила 250 нм. С целью получения эпитаксиального Ni(001) слоя осаждение никеля велось при температуре ~250 °С. Слой меди осаждался при ком-

¹⁾e-mail: miagkov@iph.krasn.ru

натной температуре и выростал поликристаллическим. Сильное дифракционное отражение (002)Ni подтверждает формирование эпитаксиального Ni(001) слоя, и слабые отражения от Cu указывают на образование поликристаллического слоя меди (см. ниже рис.2). Эти образцы имели константу магнитокристаллографической анизотропии $K_1 = -6.0 \cdot 10^4$ эрг/см³ (на объем пленки Ni), характерную для монокристаллов никеля. Легкие оси пленки Ni совпадали с направлениями [110] и [1-10] подложки MgO(001), что указывает на существование ориентационных соотношений [100], (001)Ni || [100], (001)MgO при эпитаксиальном росте никеля на поверхности MgO(001). Эти два фактора показывают кристаллическое совершенство исходных Ni(001)слоев, полученных в данных технологических условиях. Аналогичным образом пленки Ni(001) эпитаксиально растут на поверхности MgO(001) в ультравысоком вакууме [14].

Полученные образцы подвергали последовательным отжигам от 250 до 800 °C через 50 °C и выдержке при каждой температуре 30 мин. Для идентификации образующихся фаз проводились рентгеноструктурные исследования на дифрактометре ДРОН-4-07 (CuK_α-излучение). Рентгеноспектральный флуоресцентный метод использовался для определения химического состава и толщины пленок. Измерения магнитной кристаллографической анизотропии K_1 и намагниченности насыщения M_S по методике, предложенной в работе [15], проводились методом крутящих моментов с максимальным магнитным полем 18 кЭ. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Экспериментальные результаты. Для образцов 3Cu:1Ni (a), 1Cu:1Ni (b), 1Cu:3Ni (c) на рис.1 приведены изменения нормализованной величины константы магнитокристаллографической анизотропии никеля $K_1^{Ni}(T_S)$ и нормализованной намагниченности насыщения $M_S^{Ni}(T_S)$ от T_S температуры отжига. Для всех образцов до температуры 300 °C значения K_1^{Ni} и M_S^{Ni} не зависят от T_S , что доказывает отсутствие перемешивания и формирования соединений на границе раздела никеля с медью. При температуре в районе 350 °C все образцы показывают уменьшение значения K_1^{Ni} и M_S^{Ni} монокристаллического Ni(001) слоя. Никель не имеет до температуры 800 °C структурных превращений. Поэтому любое уменьшение константы магнитокристаллографической анизотропии никеля $K_1^{Ni}(T_S)$ и намагниченности насыщения $M_S^{Ni}(T_S)$ двухслойной Cu/Ni(001) пленки от температуры отжига T_S связано с твердофазным синтезом между слоями Ni и Cu. Поэ-

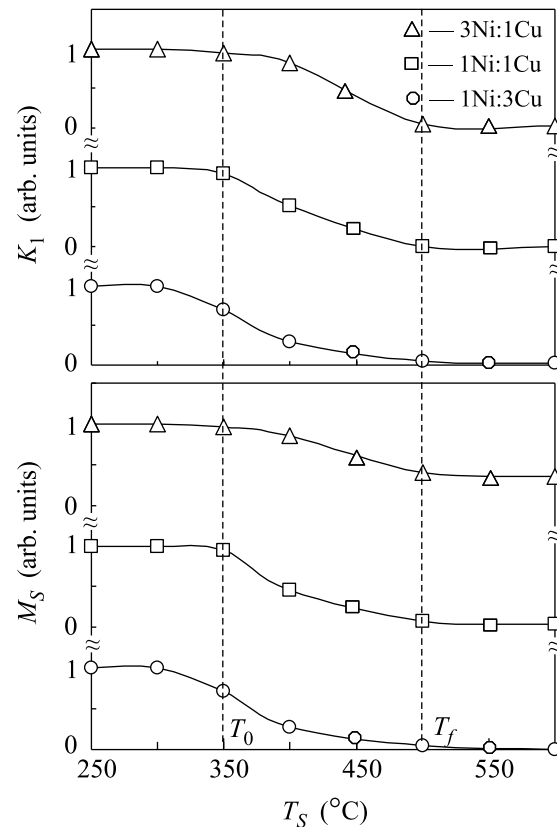


Рис.1. Зависимости нормализованной намагниченности насыщения M_S^{Ni} (a) и нормализованной величины константы магнитокристаллографической анизотропии никеля K_1^{Ni} (b) Cu/Ni(001) пленочных образцов состава 3Cu:1Ni, 1Cu:1Ni, 1Cu:3Ni от T_S – температуры отжига. Пунктирными линиями обозначены соответственно, температура инициирования $T_0 \sim 350$ °C и температура окончания $T_f \sim 500$ °C твердофазной реакции

тому температура $T_0 \sim 350$ °C является температурой инициирования синтеза. При температурах выше $T_f \sim 500$ °C значения K_1^{Ni} и M_S^{Ni} принимают нулевое значение для образцов с атомным отношением 3Cu:1Ni (a), 1Cu:1Ni (b) и имеют постоянное значение для 1Cu:3Ni (c) пленок. Это предполагает полное перемешивание слоев Ni и Cu при этой температуре и окончание синтеза.

На рис.2 приведены эволюции (002)Ni и (002)Cu пиков в Cu/Ni(001) двухслойных пленках для 3Cu:1Ni (a), 1Cu:1Ni (b), 1Cu:3Ni (c) составов в процессе отжига до 800 °C. Дифракционные картины при температуре старта синтеза $T_0 \sim 350$ °C для всех трех составов лишь незначительно отличаются от исходных образцов и показывают формирование отражения, расположенного между (002)Ni и (002)Cu пиками. При температуре

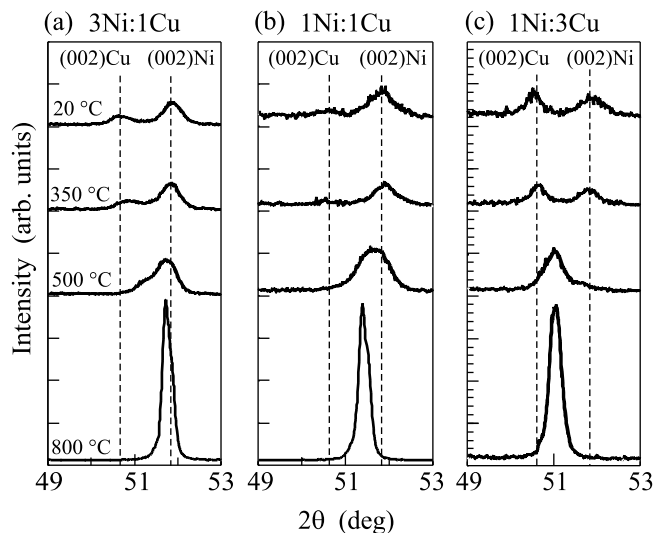


Рис.2. Дифрактограммы эпитаксиальной Cu/Ni(001) пленочной системы состава 3Cu:1Ni, 1Cu:1Ni, 1Cu:3Ni от температуры отжига

$T_f \sim 500^\circ\text{C}$ окончания синтеза дифракционные картины радикально меняются. Пики (002)Ni и (002)Cu исчезают, и формируются новые сильные промежуточные отражения, зависящие от состава (рис.2). С увеличением температуры отжига до 800°C эти отражения сильно растут, что указывает на структурное совершенство продуктов синтеза. Формирование промежуточного отражения между пиками (002)Ni и (002)Cu указывает, что продуктами твердофазной реакции между Ni и Cu являются ГЦК твердые $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}$ растворы, в которых концентрация определена атомным отношением слоев исходных Cu/Ni(001) пленочных структур. Это предполагает, что прореагировавшие Cu/Ni(001) образцы состава 3Cu:1Ni, 1Cu:1Ni, 1Cu:3Ni содержат, соответственно, твердые $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{25}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{75}$ растворы, а дифрактограммы показывают пики (002) $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{25}$, (002) $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$, (002) $\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{75}$ (рис.2). Сильные и единственные (002) $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{25}$, (002) $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$, (002) $\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{75}$ отражения предполагают ориентированный рост этих пленок на поверхности (001)MgO: (001) $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{25} \parallel (001)\text{MgO}$, (001) $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50} \parallel (001)\text{MgO}$, (001) $\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{75} \parallel (001)\text{MgO}$. Дальнейшие отжижки до 800°C не приводят к появлению новых фаз. Это означает, что в пленочной Cu/Ni системе формируется Cu/Ni \rightarrow ($\sim 350^\circ\text{C}$) $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}$ фазовая последовательность. Приведенные выше аргументы допускают следующий сценарий развития твердофазного синтеза твердых растворов в эпитаксиальных Cu/Ni(001) двухслойных пленках. До температуры $T_0 \sim 350^\circ\text{C}$ Cu/Ni интерфейс

остается острым. Однако выше температуры иницирования синтеза T_0 пленочная Cu/Ni(001) система переходит в возбужденное состояние, в результате которого атомы Cu мигрируют в эпитаксиальный Ni(001) слой, вступают в твердофазную реакцию с Ni и формируют твердый раствор. Такой сценарий предполагает твердофазный эпитаксиальный рост твердого раствора на поверхности MgO(001) с соблюдением ориентационных соотношений $[100], (001)\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x} \parallel [100], (001)\text{MgO}$. Параметры решеток сплавов $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}$, определенные из (002) $\text{Cu}_{75}\text{Ni}_{25}$, (002) $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$, (002) $\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{75}$ отражений уменьшаются с увеличением содержания никеля (рис.3) и в пределах экспериментальной

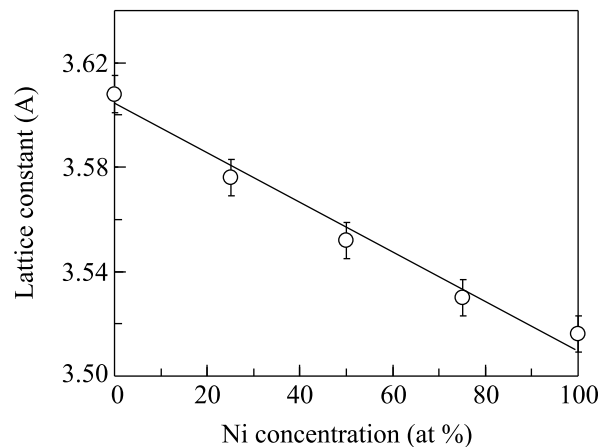


Рис.3. Зависимость постоянной решетки твердого раствора $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}$ от состава

точности удовлетворяют правилу Vegarda. Магнитные измерения показывают, что только образцы сплава $\text{Cu}_{25}\text{Ni}_{75}$ остаются ферромагнитными после реакции, и эти пленки имеют первую константу магнитокристаллографической анизотропии, близкую к нулю при комнатной температуре (рис.1).

Обсуждение результатов. Исключительной особенностью твердофазного синтеза в тонких пленках является формирование на границе раздела с повышением температуры при температуре T_0 (температура иницирования) только одной фазы (первая фаза), хотя по диаграмме состояния их может быть несколько. Далее с повышением температуры отжига могут образовываться и другие фазы с образованием фазовой последовательности. Различные модели, объясняющие зарождение первой фазы и формирование фазовой последовательности предлагаются в [16, 17 и ссылки там]. Однако в настоящее время нет общей модели, предсказывающей первую фазу, фазо-

вую последовательность и их температуру инициирования для всего многообразия бинарных систем.

Тонкие двухслойные металлические пленки и мультислои можно рассматривать как сплавы с искусственно созданной вдоль нормали одномерной наноструктурой. Поэтому с увеличением температуры процессы перемешивания и фазообразования в таких системах так же, как в сплавах, должны следовать диаграмме фазового равновесия. В работах [18–25] 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 инициирования T_0 первой фазы совпадает с температурой T_K ($T_0 = T_K$).

Это предположение выполняется для многих структурных превращений. В частности, перемешивание в Al/Ge тонких пленках начинается при температуре эвтектики в Al–Ge системе [18]. Твердофазные реакции в S/Fe [19], Cu/Au [20], Se/Cu [21] стартуют при температурах структурных фазовых переходов (металл – диэлектрик, порядок – беспорядок, суперионного перехода), которые имеют минимальную температуру среди других структурных фазовых превращений в Fe–S, Cu–Au, Se–Cu системах, соответственно. Мартенситные превращения относятся к бездиффузионным структурным превращениям. Однако низкотемпературные твердофазные реакции в Ni/Ti, Au/Cd, Al/Ni в двухслойных пленках стартуют при температурах A_S обратного мартенситного перехода NiTi [22, 23], AuCd [22, 24], AlNi [22, 25] фазах.

Предлагаемое правило первой фазы ставит во взаимно-однозначное соответствие температуру инициирования T_0 первой фазы с температурой структурного превращения T_K , имеющего минимальную температуру в данной бинарной системе. Поэтому, если низкотемпературная часть диаграммы состояния хорошо установлена, то по ней можно предсказать температуру инициирования реакции и первую фазу в соответствующих двухслойных нанопленках и мультислоях. И наоборот, изучение твердофазных реакций в двухслойных нанопленках позволяет уточнять диаграмму состояния данной бинарной системы.

Высокотемпературная часть Cu–Ni диаграммы фазового равновесия хорошо определена и экспериментально показано, что медь и никель обладают неограниченной растворимостью в твердом состоянии и формируют непрерывный ряд твердых растворов на основе ГЦК решетки от чистого никеля до

чистой меди [26]. При низких температурах гомогенный твердый раствор испытывает спинодальный распад. Термодинамические вычисления предсказывают разрыв смешиваемости при температуре ниже $T_{SPIN} = 600$ К [26–28]. Из-за низкой диффузионной подвижности при этих температурах прямые экспериментальные доказательства распада и точные измерения спинодальной температуры крайне затруднены. Используя нейтронное облучение для увеличения атомной подвижности, была определена температура когерентной спинодали $T_{SPIN} = 525$ К для состава Ni-41 ат. % Cu [28]. Близкое значение когерентной спинодальной температуры $T_{SPIN} = 590$ К имеет Ni-30 ат. % Cu сплав [29].

Фазовая диаграмма Ni–Cu имеет только спинодальный распад и не имеет других твердофазных превращений. На основании вышеприведенного правила первой фазы атомное перемешивание на Cu/Ni интерфейсе должно стартовать при когерентной спинодальной температуре ($T_0 = T_{SPIN}$), и прореагировавшие образцы должны содержать ГЦК твердые Cu_xNi_{1-x} растворы. Другими словами, ГЦК твердый Cu_xNi_{1-x} раствор является первой (и единственной) фазой, формирующейся на Cu/Ni интерфейсе при температуре спинодального распада. Действительно, близкие экспериментальные значения T_0 , T_{SPIN} предполагают существования равенства $T_0 = T_{SPIN}$. Этот результат и формирование твердых растворов в прореагировавших образцах ясно показывают, что фазообразование в пленочных Cu/Ni структурах следует вышеприведенному правилу первой фазы. Так как температура инициирования T_0 одинакова для образцов 3Cu : 1Ni, 1Cu : 1Ni, 1Cu : 3Ni, то следствием этого является независимость температуры когерентной спинодали T_{SPIN} от состава. На основании этого, мы предполагаем, что фазовая Ni–Cu диаграмма содержит когерентную спинодаль, температура которой от 25 до 75 ат. % Ni не зависит от состава ($T_{SPIN} \sim 350$ °C). Этот вывод не согласуется с результатами термодинамических вычислений, представленными в современной диаграмме фазового равновесия, где граница растворимости имеет максимальную температуру 354.5 °C при составе Cu-67 ат % Ni [26].

Пороговый характер является важной особенностью твердофазного синтеза в нанопленках. В частности, для образцов Cu/Ni атомный обмен до температуры 300 °C отсутствует. Низкий коэффициент диффузии до температуры 350 °C $D < 10^{-20}$ см²/с [30] не создает атомного переноса через Cu/Ni интерфейс за характерное время 30 мин отжига $d \sim (D \cdot t)^{1/2} = 10^{-8}$ см ~ 0 . Однако коэффициент

диффузии резко возрастает на 6–7 порядков при переходе выше температуры инициирования $T_0 \sim 350^\circ\text{C}$ $D = d^2/t \sim 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$. Этот результат противоречит аррениусовской зависимости коэффициента диффузии от температуры. Это означает, что химическое взаимодействие между атомами Cu и Ni, которое отсутствовало до температуры инициирования $T_0 \sim 350^\circ\text{C}$, резко возрастает при переходе через температуру T_0 . Под действием химического взаимодействия возникает направленный быстрый атомный перенос атомов Cu в слой Ni(001) и эпитаксиальный рост твердых растворов.

Выводы. Изучено фазообразование в эпитаксиальных Cu/Ni(001) нанопленках состава 3Cu:1Ni, 1Cu:1Ni, 1Cu:3Ni с увеличением температуры отжига до 800°C . Для всех образцов атомное перемещение и формирование твердого раствора начинается при температуре инициирования $T_0 \sim 350^\circ\text{C}$ и заканчивается полностью при $T_f \sim 500^\circ\text{C}$. Формирование эпитаксиального твердого раствора предполагает, что механизм твердофазного синтеза включает миграцию атомов Cu в слой Ni(001) без изменения ориентационных соотношений с подложкой MgO(001). Анализ твердофазных реакций в нанопленках позволяет полагать, что твердофазный синтез твердого раствора на интерфейсе Cu/Ni определен спиноподобным распадом в системе Cu–Ni. При этом температура T_{SPIN} когерентной спиноподобности совпадает с температурой инициирования $T_{\text{SPIN}} = T_0 \sim 350^\circ\text{C}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 07-03-00190).

1. C. A. Vaz, J. A. C. Bland, and G. Lauhoff, Rep. Prog. Phys. **71**, 056501 (2008).
2. B. K. Kuanr, S. Gokhale, M. Vedpathak et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **33**, 34 (2000).
3. M. Farle, W. Platow, A. N. Anisimov et al., Phys. Rev. B **56**, 5100 (1997).
4. W. Abdul-Razzaq, J. Appl. Phys. **67**, 4907 (1990).
5. Y. Anl, J. Liu, Y. Ma, and R. Ji, J. Phys. D: Appl. Phys. **41**, 035001 (2008).
6. M. Hecker, D. Tietjen, and C. M. Schneider, Appl. Phys. Lett. **91**, 7203 (2002).

7. C. B. Ene, G. Schmitz, R. Kirchheim et al., Surf. Interface Anal. **39**, 227 (2007).
8. W. Bruckner, S. Baunack, M. Hecker et al., Appl. Phys. Lett. **77**, 358 (2000).
9. J. Schleiwies, G. Schmitz, S. Heitmann et al., Appl. Phys. Lett. **78**, 3439 (2001).
10. P. Srivastava, F. Wilhelm, A. Ney, et al., Phys. Rev. B **58**, 5701 (1998).
11. A. Meunier, B. Gilles, and M. Verdier, Appl. Surf. Sci. **212-213**, 171 (2003).
12. B. Hermnas, M. Karolewski, H. Tillborg et al., Surf. Sci. **302**, 64 (1994).
13. J. Shen, J. Giergiel, and J. Kirschner, Phys. Rev. B **52**, 8454 (1995).
14. Z. Zhang, R. A. Lukaszew, C. Cionca et al., J. Vac. Sci. Technol. A **22**, 1868 (2004).
15. S. Chikazumi, J. Appl. Phys. **32**, S81 (1961).
16. R. Pretorius, C. C. Theron, A. Vantomme et al., Crit. Rev. Solid. State Mater. Sci. **24**, 1 (1999).
17. T. Laurila and J. Molarius, Crit. Rev. Solid. State Mater. Sci. **28**, 185 (2003).
18. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко, ЖЭТФ **115**, 1756 (1999).
19. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, В. С. Жигалов и др., ДАН **371**, 763 (2000).
20. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, В. С. Жигалов и др., Письма в ЖЭТФ **71**, 268 (2000).
21. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко, ДАН **390**, 35 (2003).
22. Л. Е. Быкова, В. Г. Мягков, Г. Н. Бондаренко, Химия в интересах устойчивого развития **13**, 137 (2005).
23. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Л. А. Ли и др., ДАН **382**, 463 (2002).
24. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко, ДАН **388**, 46 (2000).
25. V. G. Myagkov, L. E. Bykova, S. M. Zharkov, and G. V. Bondarenko, Solid State Phenomena **138**, 377 (2008).
26. T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd Ed., ASM, Metals Park, OH, 1990.
27. D. G. Kim and W. K. Choo, Scripta Metall. **19**, 1415 (1985).
28. S. Mey, Z. Metallkde **78**, 502 (1987).
29. V. M. Lopez Hirata, and K.-I. Hirano, J. Mater. Sci. **31**, 1703 (1996).
30. T. Tsakalakos, Thin Solid Films **86**, 79 (1981).