



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C23C 14/35 (2019.05); B82B 3/00 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2019103854, 12.02.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
12.02.2019

Дата регистрации:  
21.01.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.02.2019

(45) Опубликовано: 21.01.2020 Бюл. № 3

Адрес для переписки:

660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50,  
стр. 38, ИФ СО РАН, отдел патентной и  
изобретательской работы

(72) Автор(ы):

Павлова Александра Николаевна (RU),  
Жигалов Виктор Степанович (RU),  
Мягков Виктор Григорьевич (RU),  
Быкова Людмила Евгеньевна (RU),  
Мацынин Алексей Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
научное учреждение "Федеральный  
исследовательский центр "Красноярский  
научный центр Сибирского отделения  
Российской академии наук" (ФИЦ КНЦ СО  
РАН, КНЦ СО РАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: БОРОДИНА А.О.,  
Высокоанизотропные фазы в системе пленок  
CoPt: синтез, магнитные свойства. Молодежь.  
Общество. Современная наука, техника и  
инновации. 2017, N 16, реферат. RU 2661160 C1,  
12.07.2018. RU 2522956 C2, 20.07.2014. EP 696027  
B1, 07.02.1996. JP 4097059 B2, 04.06.2008.

(54) Способ получения композиционного высокоанизотропного материала CoPt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с вращательной анизотропией

(57) Реферат:

Изобретение относится к области технологических процессов, связанных с получением высокоанизотропных композиционных материалов с помощью твердотельных реакций по методу алюмотермии и формированию в них магнитной вращательной анизотропии. Получаемый материал может быть использован в качестве элементов спинтроники и микроэлектроники. Способ получения композиционного высокоанизотропного материала CoPt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с вращательной анизотропией характеризуется тем, что на монокристаллическую подложку осаждают магнетронным распылением в вакууме 10<sup>-6</sup> Торр

при температуре 250°C слой платины, затем на слой платины термическим осаждением в вакууме 10<sup>-6</sup> Торр наносят слой кобальта при комнатной температуре, проводят вакуумный отжиг полученной двухслойной пленки при температуре 400°C в течение 90 минут с обеспечением формирования магнито жесткой фазы L1<sub>0</sub>-CoPt (111), которую подвергают окислению на воздухе при температуре 550°C в течение 3 часов, затем на поверхность полученной Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+Pt пленки термическим осаждением наносят слой алюминия в вакууме 10<sup>-6</sup> Торр при комнатной температуре и проводят отжиг полученной пленочной

структуры Al/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+Pt в вакууме 10<sup>-6</sup> Торр в температурном интервале от 350 до 650°C с шагом 100°C и выдержкой при каждой температуре в течение 40 минут. Получают с помощью твердофазных реакций пленки CoPt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеющие намагниченность ~700 emu/cm<sup>3</sup>,

коэрцитивную силу 5 кЭ и обладающие магнитной вращательной анизотропией  $L_{\text{rot}}=7 \cdot 10^5$  emu/cm<sup>3</sup>, позволяющей произвольно устанавливать легкую ось намагничивания в любом направлении относительно плоскости пленки с помощью магнитного поля величиной более значения коэрцитивной силы. 1 ил., 1 пр.

R U 2 7 1 1 7 0 0 C 1

R U 2 7 1 1 7 0 0 C 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C23C 14/35* (2006.01)  
*B82B 3/00* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*C23C 14/35 (2019.05); B82B 3/00 (2019.05)*

(21)(22) Application: **2019103854, 12.02.2019**

(24) Effective date for property rights:  
**12.02.2019**

Registration date:  
**21.01.2020**

Priority:

(22) Date of filing: **12.02.2019**

(45) Date of publication: **21.01.2020 Bull. № 3**

Mail address:

**660036, g. Krasnoyarsk, ul. Akademgorodok, 50,  
str. 38, IF SO RAN, otdel patentnoj i  
izobretatelskoj raboty**

(72) Inventor(s):

**Pavlova Aleksandra Nikolaevna (RU),  
Zhigalov Viktor Stepanovich (RU),  
Myagkov Viktor Grigorevich (RU),  
Bykova Lyudmila Evgenevna (RU),  
Matsynin Aleksej Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe  
nauchnoe uchrezhdenie "Federalnyj  
issledovatel'skij tsentr "Krasnoyarskij nauchnyj  
tsentr Sibirskogo otdeleniya Rossijskoj akademii  
nauk" (FITS KNTS SO RAN, KNTS SO RAN)  
(RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING COMPOSITE HIGH-ANISOTROPIC MATERIAL COPT- $Al_2O_3$  WITH ROTATIONAL ANISOTROPY**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to technological processes related to production of high-anisotropic composite materials by means of solid-state reactions by aluminothermy method and formation of magnetic rotational anisotropy in them. Obtained material can be used as elements of spintronics and microelectronics. Method for producing composite high-anisotropic CoPt- $Al_2O_3$  material with rotational anisotropy is characterized by that on a monocrystalline substrate is deposited by magnetron sputtering in vacuum of  $10^{-6}$  Torr at temperature of 250 °C platinum layer, then on platinum layer by thermal deposition in vacuum  $10^{-6}$  Torr is applied a layer of cobalt at room temperature, method includes vacuum annealing of the obtained two-layer film at temperature 400 °C for 90 minutes to form magnetically rigid phase  $L1_0$ -CoPt (111), which is subjected to oxidation in air at temperature of 550 °C for 3 hours, then on produced

surface of  $Co_3O_4+Pt$  film by thermal deposition aluminum layer is applied in vacuum  $10^{-6}$  Torr at room temperature and annealing the obtained film structure of  $Al/Co_3O_4+Pt$  in vacuum  $10^{-6}$  Torr in temperature range from 350 to 650 °C with pitch 100 °C and holding at each temperature for 40 minutes. CoPt- $Al_2O_3$  film is obtained using solid-phase reactions, having a magnetization  $\sim 700$  emu/cm<sup>3</sup>, coercive force of 5 kOe and having magnetic rotational anisotropy  $L_{tot}=7 \cdot 10^5$  emu/cm<sup>3</sup>, allowing arbitrary installation of light axis of magnetization in any direction relative to plane of film using magnetic field value greater than value of coercive force.

EFFECT: disclosed is a method of producing composite high-anisotropic material CoPt- $Al_2O_3$  with rotational anisotropy.

1 cl, 1 dwg, 1 ex

RU 2 711 700 C1

RU 2 711 700 C1

Изобретение относится к области технологических процессов, связанных с получением высокоанизотропных композиционных материалов с помощью твердотельных реакций по методу алюмотермии и формированию в них пространственной магнитной вращательной анизотропии, легкую ось которой можно вращать в магнитных полях, превышающих коэрцитивную силу, как в плоскости, так и перпендикулярно плоскости образца. Получаемый материал может быть использован в качестве элементов спинтроники и микроустройств с настраиваемой легкой осью.

Известен способ изготовления магнитного носителя информации, который выполнен из диэлектрической подложки с нанесенной на нее аморфной ферритмагнитной пленкой [патент RU 2074574 А1, МПК С23С 14/14, G11С 11/14, опубл. 27.06.1996]. Пленка содержит диспрозий, кобальт и висмут в соотношениях компонентов, мас. %: Dy - 40-47, Bi - 1,5-5, Co - остальное.

Недостатками данного способа получения магнитного носителя информации заключается в том, что аморфные ферритмагнитные пленки DyCoBi пленки распыляют на диэлектрическую (стеклянную) подложку при вакууме  $3 \cdot 10^{-4}$  Па. В полученной пленочной системе выбранное соотношение компонентов пленок позволяет добиться лишь появления перпендикулярной магнитной анизотропии, а также невысокая намагниченность ( $M_s$ ) от 80 до 150 Гс.

Известен магнитный носитель информации для магнитооптических запоминающих устройств, представляющий собой аморфную пленку, полученную методом ионоплазменного напыления на диэлектрическую подложку с заданным соотношением компонентов с защитным слоем из монооксида кремния. [Гафнер А.Е. Подпалый Е.А. Сухомлин В.Т. Смолов В.С. ФММ, 1987, 64, (3), 492.]

Недостатки данного носителя заключаются в следующем: низкие значения коэрцитивной силы ( $H_c$  0,3-0,9 кЭ), связанные с относительно малым значением константы анизотропии ( $K_u$ ), определяющие минимальный размер устойчивого домена, необходимость записи информации в точке компенсации ( $T_k$ ), которая предусматривает жесткую стабилизацию температуры в процессе записи. Также недостатком является то, что в таких носителях, полученных данным методом, наблюдается только перпендикулярная магнитная анизотропия  $K_u$  ( $2-4 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup>).

Наиболее близким аналогом, принятым за прототип, является получение высокоанизотропных фаз в системе CoPt [Бородина, А.О. Высокоанизотропные фазы в системе пленок CoPt: синтез, магнитные свойства // Молодежь. Общество. Современная наука, техника и инновации, №16, Год: 2017, Стр: 271-274], в котором высокоанизотропные пленочные структуры получены последовательным термическим осаждением слоя Co с кубической кристаллической решеткой и Pt(111) из мишени, распыляемой с использованием методики магнетронного распыления на монокристаллическую подложку MgO(001) в вакууме  $10^{-6}$  Торр. Показано, что при температуре отжига  $T=500^\circ\text{C}$  двухслойных структур с атомным соотношением реагентов 1Co:1Pt формируется эпитаксиальная кубическая фаза  $\text{CoPt}_3$  ( $L1_2$ ), и при дальнейшем отжиге при  $T=850^\circ\text{C}$  формируется вторая фаза CoPt ( $L1_0$ ) с тетрагональным искажением. Полученная пленка была высококоэрцитивной, но обладала только «перпендикулярной» анизотропией (перпендикулярно плоскости пленки), обусловленной обменным взаимодействием двух сформированных упорядоченных фаз CoPt(111) и CoPt<sub>3</sub>(111).

Задачей, на решение которой направлено изобретение, является разработка способа получения CoPt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пленок, обладающих высокоанизотропными и

высококоэрцитивными свойствами.

Техническим результатом данного изобретения является разработка технологии получения с помощью твердофазных реакций пленочных образцов  $\text{CoPt-Al}_2\text{O}_3$ , которые имеют намагниченность  $\sim 700 \text{ emu/cm}^3$ , коэрцитивную силу 5 кОе, обладают магнитной вращательной анизотропией ( $L_{\text{Tot}} - 7 \cdot 10^5 \text{ emu/cm}^3$ ), позволяющей произвольно устанавливать легкую ось намагничивания в любом направлении относительно плоскости пленки с помощью магнитного поля величиной более значения коэрцитивной силы.

Технический результат достигается тем, что способ получения композиционного высокоанизотропного материала  $\text{CoPt-Al}_2\text{O}_3$  с вращательной анизотропией, характеризующийся тем, что на монокристаллическую подложку осаждают магнетронным распылением в вакууме  $10^{-6}$  Торр при температуре  $250^\circ\text{C}$  слой платины, затем на слой платины термическим осаждением в вакууме  $10^{-6}$  Торр наносят слой кобальта при комнатной температуре, проводят вакуумный отжиг полученной двухслойной пленки при температуре  $400^\circ\text{C}$  в течении 90 минут с обеспечения формирования магнито жесткой фазы  $L1_0\text{-CoPt}(111)$ , которую подвергают окислению на воздухе при температуре  $550^\circ\text{C}$  в течении 3 ч, затем на поверхность полученной  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{+Pt}$  пленки термическим осаждением наносят слой алюминия в вакууме  $10^{-6}$  Торр при комнатной температуре и проводят отжиг полученной пленочной структуры  $\text{Al/Co}_3\text{O}_4\text{+Pt}$  в вакууме  $10^{-6}$  Торр в температурном интервале от  $350$  до  $650^\circ\text{C}$  с шагом  $100^\circ\text{C}$  и выдержкой при каждой температуре в течении 40 минут.

Сопоставительный анализ с прототипом позволяет сделать вывод, что заявляемое изобретение отличается от известного тем, что после формирования высокоанизотропной магнито жесткой фазы  $L1_0\text{-CoPt}(111)$  пленочный образец подвергается окислению на воздухе и затем наносят слой  $\text{Al}$ , достаточный для полного восстановления окисленного кобальта и отжигают полученный пленочный образец  $\text{Al/Co}_3\text{O}_4\text{+Pt}$  в вакууме  $10^{-6}$  Торр в температурном интервале от  $350$  до  $650^\circ\text{C}$  с шагом  $100^\circ\text{C}$  и выдержкой при каждой температуре в течении 40 минут.

Признаки, отличающие заявляемое решение от прототипа, обеспечивают заявляемому техническому решению соответствие критерию «новизна».

Признаки, отличающие заявляемое решение от прототипа не выявлены при изучении других известных технических решений в данной области техники и, следовательно, обеспечивают ему соответствие критерию «изобретательский уровень».

Изобретение поясняется фигурой, на которой представлены кривые крутящего момента в пленочных образцах  $\text{CoPt-Al}_2\text{O}_3$  после вакуумного отжига при  $650^\circ\text{C}$ . Кривые получены при вращении магнитного поля  $H=10 \text{ кЭ}$  на  $360^\circ$  (прямой и обратный ход): 1 - в плоскости пленки -  $L_{\parallel}(\phi)$ , 2 - перпендикулярно к плоскости пленки -  $L_{\perp}(\phi)$ .

Сущность изобретения заключается в проведении твердофазной реакции по методу алюмотермии и получении высокоанизотропных пленок  $\text{CoPt-Al}_2\text{O}_3$ , содержащих ферромагнитные пространственно-изотропные кластеры  $\text{CoPt}$  со средним размером 25-45 нм, вложенные в непроводящую  $\text{Al}_2\text{O}_3$  матрицу.

Пример осуществления

В пленочном состоянии магнитный наноккомпозит  $\text{CoPt-Al}_2\text{O}_3$  получают в следующей

технологической последовательности:

1. Получение высококоэрцитивных ферромагнитных  $L1_0$ -CoPt(111) пленок:

а) Подготовка подложки: монокристаллическую подложку очищают с помощью водных растворов и перекиси водорода, высушивают в парах изопропилового спирта.

б) При высоком вакууме нагревают подложку до температуры  $250^\circ\text{C}$  для обезгаживания и лучшей адгезии пленки с подложкой.

в) Осаждают слой платины толщиной  $\sim 50$  nm в вакууме  $10^{-6}$  Torr на подложку MgO (001) при температуре  $250^\circ\text{C}$ , с помощью магнетронного распыления, при этом пленка платины конденсируется плоскостью (111) относительно поверхности подложки.

г) На слой платины термическим осаждением в вакууме  $10^{-6}$  Torr наносят слой кобальта толщиной  $\sim 70$  nm при комнатной температуре - для предотвращения реакции между слоями (выбранные толщины реагирующих слоев Co ( $\sim 70$  nm) и Pt ( $\sim 50$  nm) обеспечивают попадание в эквиатомный состав). Толщина напыляемой структуры контролируется с помощью кварцемера.

д) Полученные двухслойные образцы Co/Pt подвергаются вакуумному отжигу при температуре  $400^\circ\text{C}$  и выдержкой 90 минут, при которой происходит формирование магнито жесткой фазы  $L1_0$ -CoPt(111), которая формируется в Co/Pt(111)-структуре за счет твердофазных реакций на базе Pt(111)-слоя.

2. Получение нанокомпозитных CoPt- $\text{Al}_2\text{O}_3$  пленок, включает:

а) Окисление CoPt пленок на воздухе при температуре  $\sim 550^\circ\text{C}$  в течение трех часов, в результате которого образуется пленочная структура  $\text{Co}_3\text{O}_4$ +Pt, содержащая Pt нанокластеры диспергированные в  $\text{Co}_3\text{O}_4$  матрицу.

б) Термическое осаждение слоя алюминия толщиной  $\sim 140$  nm в вакууме  $10^{-6}$  Torr на поверхность  $\text{Co}_3\text{O}_4$ +Pt пленки. Для предотвращения неконтролируемой реакции между слоями осаждение алюминия производится при комнатной температуре. В результате образуется исходная пленочная структура Al/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ +Pt.

в) Отжиг Al/ $\text{Co}_3\text{O}_4$ +Pt пленочных образцов в вакууме  $10^{-6}$  Torr в температурном интервале от  $350$  до  $650^\circ\text{C}$  с шагом  $100^\circ\text{C}$  и выдержкой при каждой температуре в течение 40 минут. В результате происходит восстановление кобальта из окисла  $\text{Co}_3\text{O}_4$  с образованием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и CoPt фаз.

Поперечные срезы изготавливали с помощью однолучевой системы фокусируемого ионного пучка (FIB, Hitachi FB2100). Толщины реагирующих слоев определялись рентгеноспектральным флуоресцентным анализом. Намагниченность насыщения  $M_S$  и коэрцитивная сила  $H_C$  измерялась на вибрационном магнетометре в магнитных полях до 20 кОе. Измерения кривых крутящих моментов проведены на крутильном магнетометре с максимальным магнитным полем 17 кОе. Фазовый состав исследовался методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием излучения  $\text{CuK}_\alpha$  (длина волны 0.15418 nm). Структурные исследования исходных и синтезированных пленок проводили методами просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Hitachi HT7700, оснащенным энергодисперсионным спектрометром Bruker X-Flash 6T/60, при ускоряющем напряжении 100 kV.

Изучение магнитной вращательной анизотропии в композитных пленках CoPt- $\text{Al}_2\text{O}_3$  было проведено с помощью измерения кривых крутящего момента (ККМ в магнитном поле  $\sim 10$  кЭ в плоскости пленки ( $L_{\parallel}(\phi)$ ) и перпендикулярно ей ( $L_{\perp}(\phi)$ ) при разных

температурах отжига. Полученные образцы имели следующие магнитные характеристики: намагниченность -700 Гс, коэрцитивную силу 5 кЭ и обладали магнитной вращательной анизотропией  $L_{\text{tot}}=7 \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup>.

5 Полученные нанокompозитные высокоанизотропные CoPt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> пленки, содержащие ферромагнитные пространственно-изотропные кластеры CoPt со средним размером 25-45 нм, вложенные в непроводящую Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> матрицу, могут быть использованы в современных элементах спинтроники и микроэлектроники, а также для магнитных сред записи информации. Это связано с тем, что представленный материал обладает  
10 высокоанизотропными свойствами и возможностью получения магнитной вращательной анизотропии (анизотропией, наводимой магнитным полем), относительно плоскости подложки в любом направлении и перпендикулярно к ней. Данный материал может быть использован для разработки компьютерной памяти, процессоров и других элементов, построенных на совершенно новых принципах, отличных от принципов  
15 построения современной электроники, где единицей информации является не электрический заряд, а электрон (электроны) со строго определенным спином.

В образцах, полученных данным методом, электросопротивление по отношению к слоистой исходной структуре Co(111)/Pt(111) вырастает более, чем на три порядка.

20 (57) Формула изобретения

Способ получения композиционного высокоанизотропного материала CoPt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с вращательной анизотропией, характеризующийся тем, что на монокристаллическую подложку осаждают магнетронным распылением в вакууме 10<sup>-6</sup> Торр при температуре 250°C слой платины, затем на слой платины термическим осаждением в вакууме 10<sup>-6</sup>  
25 Торр наносят слой кобальта при комнатной температуре, проводят вакуумный отжиг полученной двухслойной пленки при температуре 400°C в течение 90 минут с обеспечением формирования магнито жесткой фазы L1<sub>0</sub>-CoPt(111), которую подвергают окислению на воздухе при температуре 550°C в течение 3 часов, затем на поверхность  
30 полученной Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+Pt пленки термическим осаждением наносят слой алюминия в вакууме 10<sup>-6</sup> Торр при комнатной температуре и проводят отжиг полученной пленочной структуры Al/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+Pt в вакууме 10<sup>-6</sup> Торр в температурном интервале от 350 до 650°C с шагом 100°C и выдержкой при каждой температуре в течение 40 минут.

35

40

45

