

Микроструктура и свойства наногранулированных пленок Co–Sm–O

© Г.И. Фролов, В.С. Жигалов, С.М. Жарков, А.И. Польский, В.В. Киргизов

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

E-mail: zharkov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 9 апреля 2003 г.)

В пленках сплава Co–Sm–O, полученных методом импульсно-плазменного распыления, исследовано влияние отжига на структуру и физические свойства. В исходном состоянии пленки демонстрируют суперпарамагнитное поведение, что связано с малым размером магнитных наночастиц, окруженных диэлектрическими прослойками оксида самария. При отжиге наблюдаемая перестройка структуры приводит к формированию в образцах разнообразных магнитных свойств (от магнитомягких до магнито жестких).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-16052) и 6-го конкурса-экспертизы 1999 года научных проектов молодых ученых РАН (грант № 56).

В последнее время в фокусе внимания специалистов по материаловедению находятся композиты с нанокристаллической структурой. Уменьшение размеров кристаллитов до нанометрового масштаба (1–50 nm) приводит к появлению у твердого тела широкого спектра новых свойств, востребованных современной техникой. При этом параметры этих материалов определяются как внутренними свойствами наночастиц, так и эффектами взаимодействия между ними. Магнитные сплавы с нанокристаллической структурой используются для получения магнитомягких и магнито жестких материалов [1,2] и сред-носителей для устройств магнитной памяти [3,4].

Большинство магнитомягких материалов с нанокристаллической структурой получают при кристаллизации аморфных образцов [1]. Комбинации высокой магнитной проницаемости, большой намагниченности и высокой температуры Кюри вызывают повышенный интерес к изучению и использованию этих материалов. Однако указанные сплавы имеют высокую электропроводность, что ограничивает возможности их применения в ВЧ- и СВЧ-устройствах. Интересное решение этой проблемы предложено в работе [5]. Авторы методом магнетронного распыления получили пленки сплава Fe–Sm–O, которые, кроме хороших магнитомягких свойств, имели высокое электросопротивление, что было обусловлено особенностями микроструктуры образцов.

В развитие этого подхода нами были исследованы пленки, полученные импульсно-плазменным распылением (ИПР) мишени SmCo₅ в исходном вакууме $\sim 10^{-6}$ Торр [6]. Особенностью этой методики является высокая импульсная скорость конденсации $\sim 10^4$ nm/s при длительности импульса $\sim 10^4$ s и со скоростью охлаждения конденсатов $\sim 10^7$ K/s. Поскольку необходимым условием получения нанокристаллического состояния в системе является резкое переохлаждение пара, наша технология оказалась эффективным методом.

Были получены пленки толщиной 50–75 nm на подложках из покровного стекла, NaCl и аморфного сапфира. Как показали данные рентгеновского флуоресцентно-

го анализа, изменение концентрации Sm от образца к образцу было в пределах 13–17 at%. На полученных пленках были проведены исследования микроструктуры и фазового состава (методами просвечивающей электронной микроскопии, дифракции электронов и рентгеновского излучения), а также магнитных свойств (коэрцитивная сила, намагниченность) и электросопротивления. На пленках, осажденных на NaCl и аморфном сапфире, исследовано влияние термоотжига (до температуры отжига $T_{\text{анн}} \approx 780^\circ\text{C}$) на их структуру и свойства.

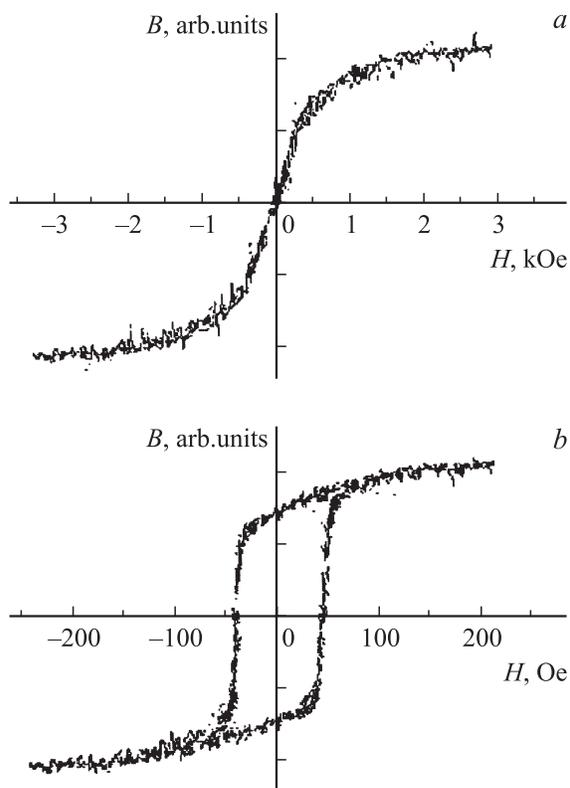


Рис. 1. Форма петель гистерезиса нанокристаллических пленок Co–Sm–O: при комнатной температуре (a), при температуре жидкого азота (b). Температура блокировки $T_B \cong 81$ K.

На рис. 1 представлены характерные формы петли гистерезиса. При комнатной температуре наблюдается безгистерезисный ход кривой перемагничивания, при $T = 77$ К петля раскрывается и имеет $H_C \cong 50$ Ое. Такое температурное поведение петли гистерезиса характерно для суперпарамагнетика. Измеренная температура блокировки (температура перехода в суперпарамагнитное состояние) $T_B \cong 81$ К. Полученный результат является неожиданным, так как даже нанокристаллические пленки Co и Fe с размером зерна менее 4 nm, полученные как методом ИПР [6,7], так и методом осаждения кластерного пучка [8], и имеющие меньшую константу анизотропии, чем сплавы Sm–Co, показывают чисто ферромагнитное поведение. Для объяснения наблюдаемого эффекта возникла необходимость исследования структуры полученных образцов.

1. Структура пленок в исходном состоянии

Микроструктура и фазовый состав исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов на электронном микроскопе ПРЭМ-200 (при ускоряющем напряжении 100 kV). Для этих исследований пленки толщиной $d \approx 50$ nm напылялись на подложки NaCl. В дальнейшем пленки отделялись от подложки в воде и высаживались на электронно-микроскопические просмотровые сеточки.

На электронограмме (рис. 2), полученной от пленки в исходном состоянии, наблюдаются два диффузно-размытых гало, обладающих практически одинаковой интенсивностью. Атомные межплоскостные расстояния, соответствующие этим дифракционным рефлексам, составляют: ≈ 2.97 Å, ≈ 2.00 Å. Наиболее вероятно, что рефлекс с центром тяжести ≈ 2.97 Å соответствует фазе Sm₂O₃, это гексагональная модификация Sm₂O₃ (JCPDS

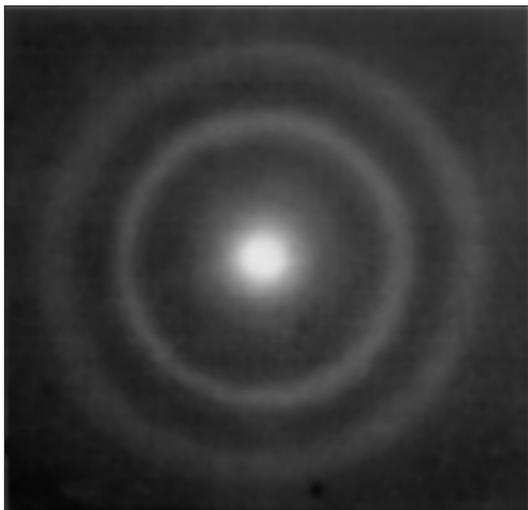


Рис. 2. Электронограмма пленки Co–Sm–O в исходном состоянии.

card № 19–1114) с параметрами решетки: $a = 3.86$, $c = 6.17$ Å [9]. В то же время появление другого рефлекса, ≈ 2.00 Å, может объясняться присутствием, прежде всего, фаз ГПУ или ГЦК-Co, а также растворами углерода в кобальте [6,10].

Для получения дополнительной информации об исходной структуре пленок проведены рентгеновские исследования, которые показали, что в исходном состоянии также наблюдаются аналогичные рефлексы, и по одному из них был рассчитан средний размер кристаллитов. Если допустить, что уширение дифракционного рефлекса на рентгенограмме вызвано только размерным эффектом, то размер кристаллитов может быть рассчитан по формуле Шерера [11]

$$\Delta 2\theta(\text{rad}) = \lambda / (D \cos \theta_0),$$

где $\Delta 2\theta$ — ширина дифракционного пика (rad); λ — длина волны рентгеновского излучения (Å); θ_0 — угол дифракции (deg); D — размер кристаллитов, составляющих образец. Для исследованного образца: $\Delta 2\theta \approx 7^\circ$, $\theta_0 = 30^\circ$, $\lambda = 1.54181$ Å. Таким образом, для пленок в исходном состоянии размер кристаллитов составляет ≈ 15 Å, что свидетельствует о том, что пленки обладают нанокристаллической структурой.

2. Изменение структуры пленок при отжиге

Пленки, высаженные на сеточки, подвергались отжигу. Каждый отжиг длительностью 30 min с шагом в 25 градусов проводился в вакууме 10^{-5} Torr вплоть до температуры $T_{\text{ann}} = 780^\circ\text{C}$.

Электронно-микроскопические исследования показали, что при отжиге пленок при температурах $T_{\text{ann}} \leq 400^\circ\text{C}$ появляются уплотненные бесформенные области размером 0.5–1 μ, однако картины дифракции электронов, полученные от таких пленок, не отличаются от исходного состояния (рис. 2). Следовательно, при отжиге до 400°C включительно не происходит реального увеличения размера частиц или каких-либо структурных перестроек.

После отжига при $T_{\text{ann}} > 400^\circ\text{C}$ на электронограмме наблюдаются поликристаллические кольца (рис. 3, a). Расшифровка данной электронограммы, представленная в таблице, показывает, что пленка содержит несколько фаз. Прежде всего, это оксид самария — Sm₂O₃ — с кубической структурой (JCPDS card № 15-0813) с параметром решетки $a = 10.927$ Å [9]. На электронограмме наблюдаются абсолютно все рефлексы, обладающие большей и средней интенсивностью, характерные для этой структуры. Следует отметить, что данная модификация оксида Sm₂O₃ отличается от той, которая предполагалась в исходном состоянии (гексагональная модификация). На основе анализа интенсивности рефлексов $d_{\text{hkl}} = 2.063, 1.779, 1.260$ и 1.062 Å сделан вывод, что в пленке также присутствует ГЦК фаза кобальта

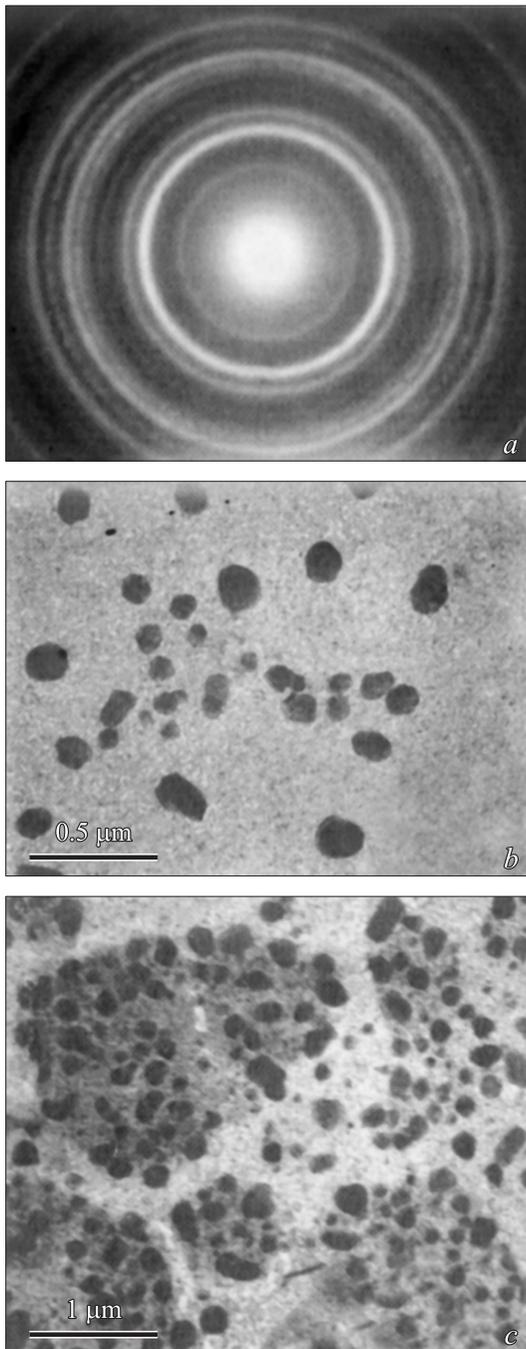


Рис. 3. Данные электронно-микроскопического анализа пленок Co–Sm–O, подвергнутых разным температурным отжигам: электронограмма (а) и микроструктура (b) с пленки после отжига $T_{\text{ann}} = 480^\circ\text{C}$; микроструктура пленки после отжига в 700°C (с).

(β -Co) и не исключено присутствие небольшого количества гексагональной (α -Co) фазы кобальта ($d_{\text{hkl}} = 1.910$ и 1.149 \AA). Микроструктура данной пленки показана на рис. 3, b и представляет собой более плотные и крупные частицы оксида самария (размером $50\text{--}200 \text{ nm}$) на фоне мелких частиц кобальта (размером $10\text{--}20 \text{ nm}$).

При дальнейших отжигам, вплоть до $T_{\text{ann}} = 780^\circ\text{C}$, никаких изменений атомной структуры не наблюдается. Происходит увеличение числа структурных образований оксида самария на единицу площади и незначительное увеличение их размеров ($70\text{--}250 \text{ nm}$) при практически неизменных размерах частиц кобальта (рис. 3, с).

Таким образом, можно считать, что структура пленок в исходном состоянии представляет собой частицы фаз кобальта (с размером порядка 1.5 nm), разделенные прослойками оксида самария. В процессе отжига происходит укрупнение частиц кобальта (до $10\text{--}20 \text{ nm}$), а также структурная перестройка гексагональной фазы оксида самария в кубическую, при этом максимальный размер частиц Sm_2O увеличивается до 250 nm .

3. Влияние отжига на электрические и магнитные свойства

На рис. 4 показаны зависимости удельного электро-сопротивления, коэрцитивной силы и намагниченности насыщения в исследованных образцах от температуры отжига. Все измерения проведены при комнатной температуре. В исходном состоянии удельное электро-сопротивление (ρ) пленок Sm–Co–O (рис. 4, a) соответствует $5 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, что примерно на 4 порядка выше значений, характерных для металлических пленочных образцов ($\sim 5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$), находящихся в поликристаллическом состоянии. Это подтверждает наше предположение, что металлические частицы разделены диэлектрическими прослойками, в качестве которых выступают оксиды самария. При увеличении T_{ann} размеры металлических частиц растут, что приводит к уменьшению ρ . При $T_{\text{ann}} \geq 600^\circ\text{C}$ наблюдается резкое падение удельного электро-сопротивления почти на 3 порядка по сравнению с исходным состоянием. Это может быть связано с изменением фазового состава образцов, но в большей степени с изменением микроструктуры, которое заключается в образовании крупных частиц оксида самария за счет их быстрого роста, а следовательно, в разрушении разделяющих диэлектрических прослоек, в результате чего металлические зерна образуют между собой гальванический контакт.

При изменении температуры отжига коэрцитивная сила ведет себя весьма сложным образом (рис. 4, b). На кривой зависимости можно выделить три участка с различной величиной H_C . Характерные для данных участков формы петли гистерезиса показаны на рис. 5. На первом участке петля не раскрывается, такое поведение говорит о суперпарамагнитном состоянии образцов (рис. 5, a). На втором участке с температурным интервалом отжигов ($T_{\text{ann}} = 300\text{--}400^\circ\text{C}$) петля раскрывается и имеет малые значения $H_C = 0.1\text{--}2 \text{ Oe}$ (рис. 5, b), при этом поле одноосной анизотропии составляет величину $H_K = 5 \text{ Oe}$. Раскрытие петли гистерезиса связано с увеличением размера наночастиц кобальта. Наконец, на третьем участке $T_{\text{ann}} \geq 400^\circ\text{C}$ наблюдается две особенности

Данные электронографического анализа пленки Co–Sm–O, отожженной в вакууме при $T_{\text{ann}} = 500^\circ\text{C}$ (электронограмма на рис. 3, а).

Пленка Co–Sm–O (эксперимент)			Sm ₂ O ₃ (JCPDS 15-0813) <i>Ia3</i> $a = 10.927 \text{ \AA}$			α -Co (JCPDS 05-0727) <i>P6₃/mmc</i> $a = 2.5031 \text{ \AA}, c = 4.0605 \text{ \AA}$			β -Co (JCPDS 15-0806) <i>Fm3m</i> $a = 3.5447 \text{ \AA}$		
№	$d, \text{ \AA}$	I (rel)	$d, \text{ \AA}$	Int.	hkl	$d, \text{ \AA}$	Int.	hkl	$d, \text{ \AA}$	Int.	hkl
1	4.493	s.	4.460	12	211						
2	3.184	v.s.	3.155	100	222						
3	2.750	s.	2.731	35	400						
4	2.357	w.	2.330	4	332						
5	2.161	w.	2.143	8	431	2.165	20	100			
6	2.063	av.				2.023	60	002	2.047	100	11
7	1.939	s.	1.932	40	440	1.910	100	101			
8	1.779	av.	1.772	6	611				1.772	40	200
9	1.656	s.	1.647	30	622						
10	1.584	w.	1.578	8	444						
11	1.498	w.	1.487	2	721	1.480	1	102			
12	1.365	v.w.	1.366	4	800						
13	1.260	s.	1.254	6	662	1.252	80	110	1.253	25	220
14	1.120	av.	1.115	6	844	1.149	80	103			
15	1.061	av.	1.071	4	1020	1.066	80	112	1.069	30	311

Примечание. В таблице приведены экспериментально определенные атомные межплоскостные расстояния d и относительные интенсивности I, rel дифракционных рефлексов (v.s. — очень сильный; s — сильный; av. — средний; w. — слабый; v.w. — очень слабый). Также приведены табличные данные для Sm₂O₃, α -Co, β -Co [9].

в поведении H_C : в начале величина коэрцитивной силы увеличивается скачком до 250 Ое, а в результате второго скачка ее величина достигает ~ 450 Ое. Электронно-микроскопический анализ показал (рис. 3, б), что при $T_{\text{ann}} \geq 400^\circ\text{C}$ происходит переход нанокристаллической структуры в поликристаллическую, при этом размер частиц кобальта увеличивается практически на порядок. Такой переход, как правило, сопровождается увеличением H_C .

Отметим, что во всем исследуемом диапазоне температур отжига наблюдается увеличение намагниченности насыщения (J_S) практически в 3 раза (рис. 4, с). Возможно, что причина этого явления лежит не только в структурных, но и в фазовых превращениях в пленках под воздействием температуры отжига. Предыдущие наши исследования, проведенные на нанокристаллических пленках Co [6,10,12], полученные по этой же технологической схеме, показали, что образцы содержат некоторое число растворенного углерода, а также метастабильные фазы Co₃C и Co₂C, которые при комнатной температуре не являются ферромагнетиками. Распад карбидных фаз и тем самым увеличение намагниченности насыщения приходится на те же температуры [10], при которых наблюдаются первые две особенности (250 и 400°С) поведения J_S в наших пленках. Скачок J_S в температурном диапазоне 600–700°С происходит в результате образования единого поля из поликристаллического кобальта с включениями Sm₂O₃. Эта структурная перестройка сопровождается эффектами, отмеченными ранее — уменьшением ρ почти на 3 порядка и увеличением H_C .

В заключение рассмотрим некоторые особенности суперпарамагнитного состояния исследованных пленок в исходном состоянии. Несмотря на то что наночастицы 3d-металлов размером $D < 9$ nm при комнатной температуре, согласно [13], должны находиться в суперпарамагнитном состоянии, многочисленные эксперименты показывают наличие ферромагнитного порядка в наногранулированных пленках с большим содержанием магнитной фазы даже при размерах частиц меньше 5 nm [6,8,14,15]. Это связывается как с эффектами обменного и диполь-дипольного взаимодействий между частицами, так и с блокировкой их магнитного состояния большой наведенной анизотропией. В наногранулированных образцах такая анизотропия определяется сложной структурой наночастиц, содержащих в центре ядро из 3d-металла, окруженного пассивационной оболочкой из оксидов или карбидов металла [16,17].

Наблюдаемое суперпарамагнитное состояние в наших пленках может быть связано, с одной стороны, с уменьшением размера частиц ($D \approx 1.5$ nm), а с другой стороны, с увеличением вклада немагнитной фазы (Sm₂O₃) в объеме межзеренных границ, что приводит к уменьшению обменного взаимодействия между частицами.

Чтобы оценить роль диполь-дипольного взаимодействия, были получены кривые намагничивания образцов при $T = 300$ К в двух направлениях приложенного магнитного поля (рис. 6), которые свидетельствуют о влиянии анизотропии формы. Из полученных данных по кривым намагничивания можно оценить размагничивающие факторы в плоскости пленки (N_{\parallel}) и по нормали к

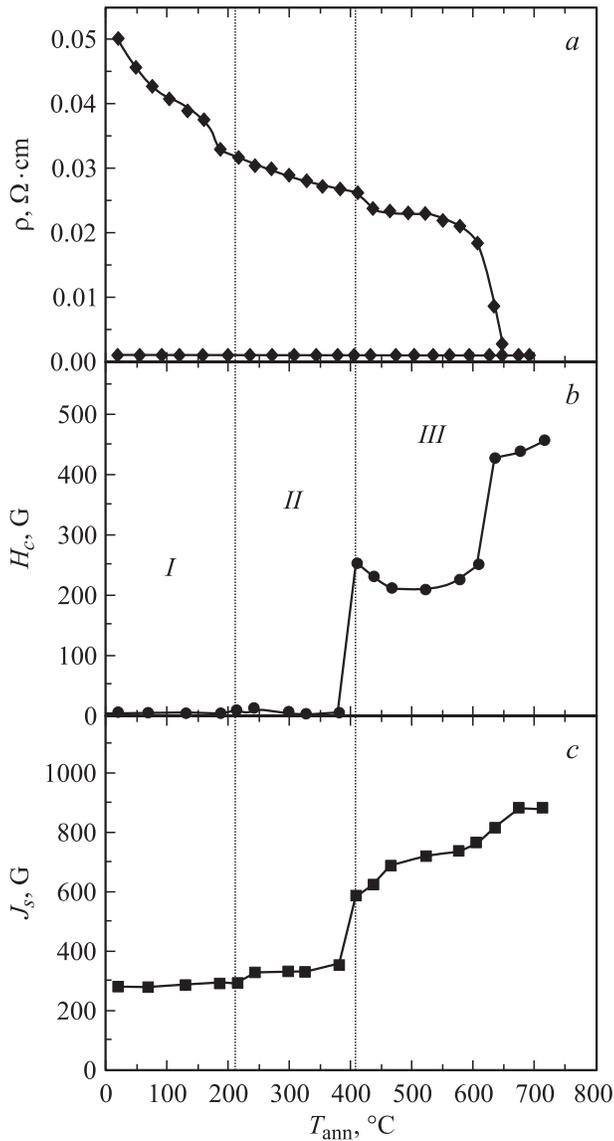


Рис. 4. Зависимости удельного электросопротивления (a), коэрцитивной силы (b) и намагниченности насыщения (c) от температуры отжига.

ней (N_{\perp}). В поле, перпендикулярном плоскости образца (кривая *b* на рис. 6), насыщение наступает в поле $H_{S\perp} \approx 3.8$ kOe. Поскольку намагниченность насыщения в пленках в исходном состоянии $J_s \approx 300$ G (рис. 4, c), $N_{\perp} = H_{S\perp}/J_s = 3.8 \cdot 10^3/3 \cdot 10^2 \approx 4\pi$ и соответственно $N_{\parallel} \approx 0$. Таким образом, можно утверждать, что магнитный момент в наших образцах лежит в плоскости пленки. В то же время требуется достаточно большое поле для достижения насыщения в плоскости пленки ($H_{S\parallel} \approx 1$ kOe), что говорит о большой анизотропии разупорядоченных суперпарамагнитных частиц Co.

Немонотонный вид зависимостей удельного электросопротивления, коэрцитивной силы и намагниченности насыщения от температуры отжига отражает сложный характер перестройки структуры исследованных пленок.

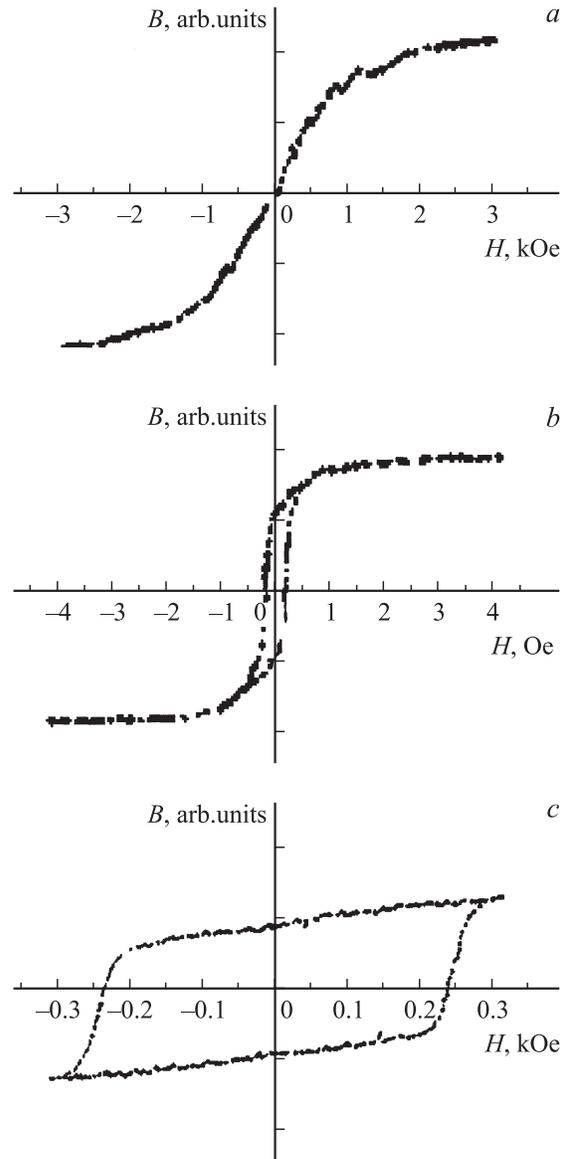


Рис. 5. Характерные формы петель гистерезиса для пленок Co–Sm–O: в исходном состоянии (a) и после отжига при $T_{\text{ann}} = 300^\circ\text{C}$ (b), при $T_{\text{ann}} = 480^\circ\text{C}$ (c).

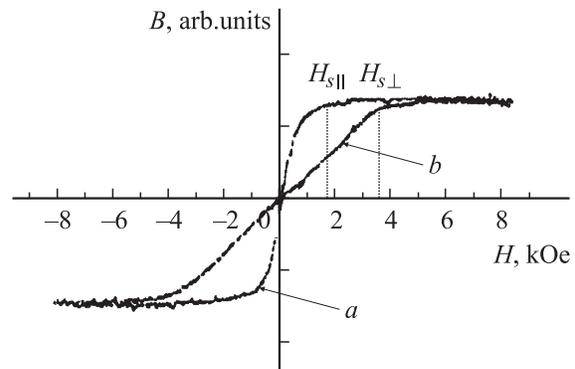


Рис. 6. Кривые намагничивания в исходном состоянии при температуре $T = 300$ K в магнитном поле, приложенном в плоскости пленки (a) и в направлении, нормальном к ней (b).

Но все полученные данные, как структурные, так и магнитные, подтверждают тот факт, что в пленках не наблюдается формирование фаз SmCo_5 , так как высокая химическая активность частиц Sm при используемом вакууме 10^{-6} Торр приводит к их окислению.

Полученные пленки сплава Co–Sm–O представляют интерес для изучения явления суперпарамагнетизма в образцах с большим содержанием магнитной фазы, а также для практических применений в качестве магнитомягких (с большим электросопротивлением) и магнитожестких материалов.

Список литературы

- [1] G. Herzer. *Scrip. Met. Mat.* **33**, 10/11, 1741 (1995).
- [2] M.E. McHenry, L.E. Laughlin. *Acta mater.* **1**, 223 (2000).
- [3] M.H. Kryder, W. Messner, L.K. Garley. *J. Appl. Phys.* **79**, 8, 4485 (1996).
- [4] Г.И. Фролов. *ЖТФ* **71**, 12, 50 (2001).
- [5] T.S. Yoon, Y. Li, W.S. Cho, C-O. Kim. *J. Magn. Magn. Mater.* **237**, 288 (2001).
- [6] В.С. Жигалов, Г.И. Фролов, Л.И. Квеглис. *ФТТ* **40**, 11, 2074 (1998).
- [7] Г.И. Фролов, В.С. Жигалов, Л.И. Квеглис, С.М. Жарков, О.А. Баюков, А.Л. Басько. *ФММ* **88**, 2, 85 (1999).
- [8] J.P. Perez, V. Dupuis, J. Tuillon, A. Perez, V. Paillard, P. Melinon, M. Treilleux, L. Thomas, B. Barbara, B. Bouchet-Fabre. *J. Magn. Magn. Mater.* **145**, 1–2, 74 (1995).
- [9] Powder Diffraction File, JCPDS International Center for Diffraction Data. Swarthmore, PA, USA. Inorganic, card number: 15-0813 (Sm_2O_3), 19-1114 (Sm_2O_3), 05-0727 ($\alpha\text{-Co}$), 15-0806 ($\beta\text{-Co}$).
- [10] Г.И. Фролов, В.С. Жигалов, В.К. Мальцев. *ФТТ* **42**, 2, 326 (2000).
- [11] А. Гинье. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. Физматгиз, М. (1961).
- [12] Р.С. Исаков, С.В. Столяр, Л.А. Чеканова, Е.М. Артемьев, В.С. Жигалов. *Письма в ЖЭТФ* **72**, 6, 457 (2000).
- [13] C.P. Been, J.D. Levingston. *J. Appl. Phys.* **30**, 120S (1959).
- [14] J. Tuillon, V. Dupuis, P. Melionon, B. Prevel, M. Treilleux, A. Perez, M. Pellarin, J.L. Vialle, M. Broyer. *Philos. Magazin* **A76**, 493 (1997).
- [15] Г.И. Фролов, О.А. Баюков, В.С. Жигалов, Л.И. Квеглис, В.Г. Мягков. *Письма в ЖЭТФ* **61**, 1, 61 (1995).
- [16] J.P. Chen, C.M. Sornsen, K.J. Klabunde, G.C. Hadjipanayis. *Phys. Rev. B* **51**, 11 527 (1995).
- [17] S.T. Woods, J.R. Kirtley, Shouheng Sun, R.H. Koch. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 137 205 (2001).