

Влияние температуры на структурные превращения в нанокристаллических пленках кобальта

© Г.И. Фролов, В.С. Жигалов, В.К. Мальцев

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

E-mail: frolov@iph.krasnoyarsk.su

(Поступила в Редакцию 28 апреля 1999 г.
В окончательной редакции 12 июля 1999 г.)

В нанокристаллических пленках кобальта с помощью ядерного магнитного резонанса и вибрационного магнитометра исследовано влияние температуры отжига на структуру и магнитные свойства. Интерпретация экспериментальных данных показывает, что в исходном состоянии пленки за счет высокой степени разупорядочения как в междолинных областях, так и в наночастицах имеют аморфноподобную структуру, которая переходит в равновесное поликристаллическое состояние через формирование ряда промежуточных фаз.

В настоящее время большой интерес вызывают нанозатвердые материалы, являющиеся трехмерным аналогом мультислойных структур [1]. Они проявляют необычные физические свойства, что связано с возникновением в них новых твердотельных состояний [2]. Примером таких материалов являются нанокристаллические пленки 3d-металлов, получаемые методом импульсно-плазменного напыления [3–6]. Особенностью используемого метода напыления являются: высокая импульсная скорость конденсации ($\sim 10^5$ А/с) при длительности импульса $\sim 10^{-4}$ с и скважности импульсов $\sim 10^3$ – 10^4 , скорость охлаждения конденсата $\sim 10^8$ К/с [5]. При этих технологических условиях в вакууме 10^{-6} Торр формируются пленки, представляющие собой набор нанокристаллитов 3d-металла (размером ≤ 4 нм), окруженных углеродной "шубой" [6].

Новизна метода заключается в том, что выбрано направление предельного диспергирования кристаллической структуры, реализуемое при сверхвысоких скоростях конденсации, когда число возникающих зародышей так велико, что радиус критического зародыша совпадает с радиусом коалесценции. С другой стороны, высокая поверхностная химическая активность образовавшихся нанокристаллитов в условиях метода плазменного напыления и большая скважность импульсов приводит к тому, что конденсат захватывает большое количество атомов примеси (в основном, углерод) из остаточных газов вакуумной камеры.

Исходя из совокупности данных по магнитным и электрическим свойствам, по структурным и спектральным измерениям в пленках железа, полученных в этих технологических условиях [3,6], было сделано предположение, что центральная часть структурных наноблоков есть фаза пересыщенного раствора углерода в α -Fe; для пленок кобальта этот вопрос остается открытым. Дело в том, что в пленках Со содержание углерода больше, чем в пленках Fe (30 и 20 ат.% С соответственно), а по литературным данным известно, что увеличение содержания углерода в наногранулированных пленках кобальта при-

водит к изменению фазового состава центральной части структурного блока, а именно к переходу от ГПУ Со к соединению Со₃С [7,8]. Поэтому детализация исходной структуры нанокристаллических пленок Со необходима для интерпретации их необычных свойств.

В данной работе с помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и вибрационного магнитометра проведено исследование влияния температуры отжига на структуру и магнитные свойства пленок кобальта, полученных методом импульсно-плазменного напыления. Известно, что в магнитоупорядоченных материалах величина и распределение сверхтонкого поля на ядре пропорциональны намагниченности и несут информацию о локальном электронном и химическом окружении атома. Поэтому анализ спектров ЯМР позволяет детализировать структуру исследуемых образцов.

Толщина пленок, напыленных на стеклянные и кремниевые подложки, составляла 50–100 нм. Образцы подвергались многоступенчатому отжигу в вакууме 10^{-5} Торр в течение одного часа для каждой фиксированной температуры ($T_{ан}$). Спектры ЯМР снимались методом спинового эха при комнатной температуре. Использовалась стандартная двухимпульсная методика.

На рис. 1, а приведен спектр ЯМР для пленки в исходном состоянии. Видно, что линия ЯМР представляет собой размытый пик с центром на частоте $f \sim 190$ МГц и шириной ~ 50 МГц. При нагревании образца до $T_{ан} = 400$ – 500 К наблюдается сильное изменение спектра. Резонансный пик смещается в область более высоких частот, его максимум находится на $f = 215$ МГц. При $T_{ан} \sim 400$ К спектр имеет длинный "хвост" на левом краю линии (рис. 1, б). Этот "хвост" содержит несколько пиков, причем положение и количество пиков изменяется от образца к образцу и зависит от содержания углерода.

При дальнейшем увеличении температуры отжига форма пика видоизменяется: вместо симметричного размытого пика (рис. 1, с) возникает узкий пик на $f = 213$ МГц и "платформа" в диапазоне частот 214–221 МГц (рис. 1, д). При $T_{ан} = 700$ К пик ста-

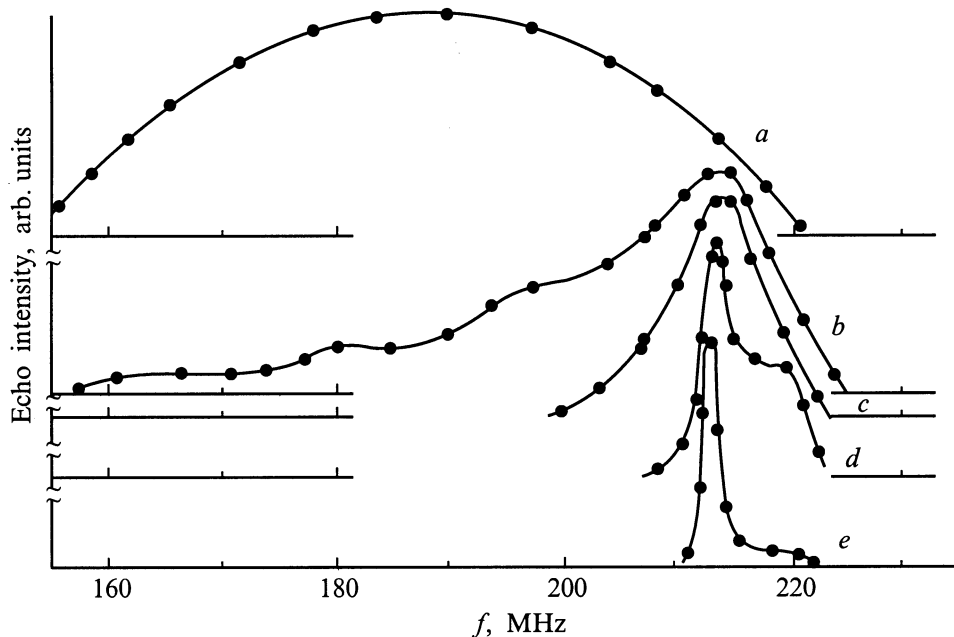


Рис. 1. Спектры ядерного магнитного резонанса для пленки кобальта, полученных импульсно-плазменным напылением. *a* — исходное состояние, *b-e* — после отжига при температурах $T_{an} = 400, 500, 600$ и 700 К соответственно.

новится еще более узким при сохранении резонансной частоты, амплитуда платформы уменьшается (рис. 1, *e*).

На рис. 2 представлена зависимость намагниченности (I_s) нанокристаллической пленки Co от температуры отжига. В исходном состоянии намагниченность составляет ~ 850 G, что значительно меньше намагниченности массивного кобальта. При отжиге до $T_{an} \leq 550$ K наблюдается дальнейшее уменьшение I_s , а при $T_{an} \geq 600$ K намагниченность возрастает практически до значения, характерного для массивного Co.

Проанализируем экспериментальные результаты, представленные на рис. 1 и 2. Изменение спектра ЯМР при отжиге наших пленок качественно повторяет аналогичную зависимость для аморфных сплавов Co-P [9,10]. Авторы этих работ наблюдали уширение и смещение в область низких частот линии ЯМР для аморфных кобальтовых лент и пленок. Снижение частоты ЯМР и соответственно уменьшение сверхтонкого поля на ядрах Co связывается с переносом электронов от ионов фосфора к ионам кобальта. Наши образцы, как показывают рентгеноструктурные исследования, состоят из нанокристаллитов размером меньше 4 nm и, согласно данным оже-спектроскопии, содержат до 30 at.% C. Можно предположить, что весьма уширенная форма спектра ЯМР в исходных исследуемых пленках свидетельствует о высокой степени структурного разупорядочения, которая определяется не только межзеренными графитоподобными областями и высоким отношением поверхностных атомов Co к объемным, но и отсутствием порядка среди ионов углерода, растворенных в наночастицах кобальта. Последнее предположение подтверждается наличием сателлитов

в спектре ЯМР после первичного отжига. Число сателлитов может соответствовать количеству ионов углерода, находящихся в ближайшем окружении каждого атома кобальта. Такой разброс атомных конфигураций обуславливает форму спектра исходных пленок, сходную со спектром для аморфных материалов Co-P.

Подобное необычное сочетание аморфности и нанокристалличности описано в работе [11]. Авторы исследовали микроструктуру гранулированных пленок, полученных совместным распылением Co и C, в зависимости от концентрации углерода и температуры подложки. Они

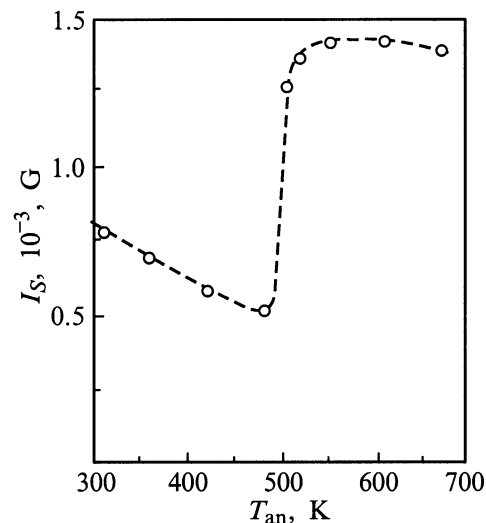


Рис. 2. Зависимость намагниченности (I_s) нанокристаллической пленки Co от температуры отжига T_{an} .

обнаружили, что их образцы, содержащие 27 at.% C, состоят из наночастиц Co диаметром ~ 5 nm, разделенных углеродными прослойками. Однако авторам не удалось определить структуру наночастиц даже при использовании высокоразрешающей электронной микроскопии и они интерпретируют ее как аморфноподобную.

При нагревании пленок до $T_{an} = 400\text{--}500$ K, очевидно, происходит вытеснение углерода из наночастиц Co и резонансный пик смещается в область более высоких частот (рис. 1, *b, c*). На этих же частотах наблюдается сигнал ЯМР в поликристаллических пленках Co-P [10] и при комнатной температуре он представляет собой суперпозицию двух резонансных линий, одна из которых связана с ГЦК фазой, а другая с ГПУ фазой Co ($f_1 = 213$ и $f_2 = 221$ MHz соответственно). Длинный хвост на левом краю линии ЯМР после первого отжига (рис. 1, *b*) может быть связан с тем, что вытеснение углерода из наночастиц Co из-за невысокой температуры не было полным.

Образование магнитных фаз ГПУ и ГЦК Co (рис. 1, *c*), казалось бы, должно привести к увеличению намагниченности в образцах, а мы наблюдаем уменьшение I_s по сравнению с исходным значением почти в 1.5 раза (рис. 2). Для объяснения такого противоречия вновь обратимся к работе [11], где показано, что в гранулированных пленках Co, напыленных совместно с углеродом при температуре подложки $T = 470$ K, образуются наночастицы, содержащие смесь фаз $\text{Co}_2\text{C} + \text{ГПУ Co}$. Авторы считают, что $T = 470$ K является как раз температурой формирования карбидного соединения. Поскольку фаза Co_2C не проявляет магнитных свойств при комнатной температуре, то ее образование должно приводить к уменьшению интегральной намагниченности.

При $T_{an} > 600$ K форма кривой ЯМР видоизменяется в пределах того же частотного диапазона, на ней появляется узкий пик и широкий пологий участок, которые связаны с хорошо ориентированной ГЦК фазой и сильно разупорядоченной ГПУ фазой кобальта. Согласно данным работы [11], при $T = 620$ K фаза Co_2C разлагается на ГПУ Co и графитоподобный углерод. Это должно приводить к увеличению намагниченности образцов, что мы и наблюдаем на рис. 2.

Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к увеличению вклада ГЦК фазы за счет уменьшения содержания ГПУ Co (рис. 1, *e*), при этом намагниченность практически не меняется.

Таким образом, использование метода ЯМР для исследования структуры нанокристаллических пленок кобальта показало, что в исходном состоянии наши образцы состоят из наночастиц Co с внедренными в них атомами углерода. Отжиг при $T_{an} > 550$ K приводит к формированию смеси ГПУ и ГЦК Co. При дальнейшем повышении температуры отжига наблюдается переход к состоянию с высоким содержанием ГЦК фазы. Необычное поведение температурной зависимости намагниченности связано с формированием немагнитной фазы карбида Co при $T_{an} = 400\text{--}500$ K и ее разложением при $T_{an} > 550$ K.

Список литературы

- [1] R.W. Siegel. Phys. today **10**, 64 (1993).
- [2] J.P. Perez, V. Dupuis, J. Tuaille, A. Perez, V. Paillard, P. Melinon, M. Thomas, B. Barbara, B. Bouchet-Fabre. J. Magn. Mater. **145**, 1–2, 74 (1995).
- [3] Г.И. Фролов, В.С. Жигалов, С.М. Жарков, И.Р. Яруллин. ФТТ **36**, 4, 970 (1994).
- [4] Г.И. Фролов, В.С. Жигалов, А.И. Польский, В.Г. Поздняков. ФТТ **38**, 4, 1208 (1996).
- [5] В.С. Жигалов, Г.И. Фролов, Л.И. Квеглис. ФТТ **40**, 11, 2074 (1998).
- [6] S.G. Ovchinnikov, V.A. Belyaev, I.S. Edelman, G.I. Frolov. Micron/submicron technologies for magnetic structures. Препринт № 776Ф. Красноярск (1997).
- [7] Y.Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, N. Fujimoto, S. Yamamuro, K. Wakoh, K. Sumiyama, K. Suzuki, A. Kasuya, Y. Nishina, J. Appl. Phys. **75**, 1, 134 (1993).
- [8] Y. Yosida, S. Shida, T. Ohsuna, N. Shiraga. J. Appl. Phys. **76**, 8, 4533 (1994).
- [9] K. Ray, J. Durand, J.I. Budnick, S. Skalski. J. Appl. Phys. **49**, 3, 1671 (1978).
- [10] В.К. Мальцев, Г.И. Фиш, В.И. Цифринович. ФММ **52**, 2, 439 (1981).
- [11] J.J. Delaunay, T. Hayashi, M. Tonita, S. Hirono. J. Appl. Phys. **82**, 5, 2200 (1997).