

Формирование тетраэдрически плотноупакованных структур в нанокристаллических пленках Tb–Fe и Co–Pd

© Л.И. Квеглис, С.М. Жарков, Г.В. Бондаренко, В.Ю. Яковчук, Е.П. Попёл

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

E-mail: jarkov@iph.krasnoyarsk.su

(Поступила в Редакцию 10 августа 2001 г.)

Проведены структурные исследования нанокристаллических пленок Tb₃₀Fe₇₀ и Co₅₀Pd₅₀, обладающих большими значениями магнитной анизотропии перпендикулярной плоскости пленки ($K_{\perp} \sim 10^6$ erg/cm³). Пленки исследованы методами дифракции электронов и просвечивающей электронной микроскопии. Кристаллизация всех исследованных пленок проходила взрывным путем с формированием дендритных структур из исходного нанокристаллического состояния. Показано, что после кристаллизации атомная структура пленок Tb–Fe и Co–Pd является тетраэдрически плотноупакованной, не имеющей аналогов для данных материалов в равновесном состоянии. На основании анализа изгибных контуров на электронно-микроскопических изображениях сделаны оценки внутренних напряжений в исследованных пленках. Предположено, что большие значения константы перпендикулярной магнитной анизотропии определяются анизотропией магнитострикции, обусловленной особенностями структурного строения пленок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-17358), INTAS (грант N 00-100), 6-го конкурса-экспертизы 1999 г. научных проектов молодых ученых РАН (грант № 56) и Красноярского краевого фонда науки.

Одним из направлений, использующих уникальные магнитные свойства нанокристаллических материалов для практических применений, является создание материалов-носителей для магнитной и термомагнитной записи информации. Плотность информации является важнейшим параметром для материалов-носителей памяти. Магнитные материалы, обладающие магнитной анизотропией перпендикулярной плоскости — это материалы будущего. Получение материалов с перпендикулярной магнитной анизотропией (ПМА) обеспечивает плотность записи, существенно большую, чем в случае использования материалов с анизотропией в плоскости пленки. На материалах с ПМА возможно достижение плотности записи информации до 10^{12} bit/cm².

В настоящее время известно достаточно много материалов, обладающих большими значениями константы энергии ПМА. В основном это материалы, полученные на основе сплавов редкая земля–переходной металл (РЗМ–ПМ): Dy–Co, Tb–Fe и др.; и сплавов 3d-металлов: Co–Pd, Co–Cr и др. [1–6]. Однако, несмотря на широкомасштабные исследования материалов-носителей для магнитной и термомагнитной записи, вопрос о природе формирования ПМА до сих пор остается открытым. Причина этого в том, что сам факт существования ПМА и величина энергии ПМА зависят от многих условий. Существует несколько основных моделей формирования ПМА в пленках [7]: 1) парное атомное упорядочение; 2) столбчатая структура; 3) кристаллографическая анизотропия; 4) поверхностная анизотропия; 5) обменная анизотропия; 6) анизотропия магнитострикции. В работе [8] предложена еще одна модель — фрактальной структуры, сформированной перпендикулярно плоскости пленки. Роль каждой модели в формировании

величины ПМА зависит от материала и технологии получения образцов.

Ранее нами было показано, что пленки Dy–Co, обладающие большими значениями ПМА ($K_{\perp} \sim 10^5$ erg/cm³), в исходном состоянии состоят из кластеров (размером 10–15 Å) со структурой, близкой к тетраэдрически плотноупакованной структуре типа CaCu₅ [9]. Сплав SmCo₅, обладающий такой же структурой, известен как материал с наибольшим значением кристаллографической магнитной анизотропии $K_1 \sim 10^8$ erg/cm³ [10].

Известно, что сплавы РЗМ–ПМ являются одними из наиболее сильных магнитострикционных материалов в природе [10]. Однако имеющихся сведений о роли анизотропии магнитострикции в формировании ПМА в нанокристаллических пленках сплавов переходных металлов явно недостаточно. Это связано с трудностью оценки величины магнитострикции и ее вклада в формирование ПМА на основе экспериментальных данных. Возможны два пути формирования напряжений в пленке: 1) наведенные подложкой или мультислойми; 2) внутренние напряжения, обусловленные особенностями атомной структуры. В работе [2] исследованы мультислойные пленки Co/Pd. Рассмотрены различные механизмы формирования ПМА и сделан вывод о том, что определяющую роль играет анизотропия магнитострикции, обусловленная несоответствием параметров решеток Co и Pd. В работе [11] авторы полагают, что большое значение ПМА в пленках Tb–Fe ($K_{\perp} = 2 \cdot 10^7$ erg/cm³) обеспечивается за счет анизотропии магнитострикции, возникающей из-за различия коэффициентов теплового расширения пленки и подложки.

В наших предыдущих работах [12,13] исследованы пленки Co–Pd с $K_{\perp} \sim 10^6 \text{ erg/cm}^3$. Причина формирования такой большой ПМА связывается с самоорганизацией кристаллических модулей, которая сводится к объединению модульных сборок по общим правилам. При этом происходит неидеальное заполнение трехмерного пространства. Угол несоответствия между гранями соседних модульныхборок, содержащих тетраэдры и октаэдры, может составлять несколько градусов. Как следствие этого в материале создаются большие напряжения, которые частично снимаются сдвигами и поворотами модульныхборок, разрывами и трещинами в материале. Учитывая, что сплавы Co–Pd также обладают большой магнитострикцией, предполагается, что анизотропия магнитострикции вносит существенный вклад в формирование больших значений константы ПМА. Однако полностью описать структуру пленок Co–Pd не удалось. Задача данной работы — выявить структуру пленок Tb–Fe и Co–Pd, обладающих большими значениями константы ПМА, и оценить роль анизотропии магнитострикции в формировании ПМА.

1. Методы получения и исследования образцов

В данной работе представлены результаты исследований структуры нанокристаллических пленок: Tb–Fe (Tb — 30 at.%, Fe — 70 at.%) и Co–Pd (Co — 50 at.%, Pd — 50 at.%), обладающих большими значениями ПМА [12,13]. Исследованы пленки в исходном состоянии, а также подвергнутые отжигу в вакууме. Пленки получены методами термического распыления-взрыва в вакууме 10^{-5} Торг и магнетронного распыления в вакууме 10^{-6} Торг на различные подложки (стекло, кристаллический и аморфный кремний, плавленый кварц, NaCl, MgO, LiF). Микроструктуру и фазовый состав пленок исследовали с помощью просвечивающих электронных микроскопов ПРЭМ-200, JEM-100С. Химический состав пленок контролировали методом рентгеновского флуоресцентного анализа (РФСА). Константу ПМА K_{\perp} определяли методом крутящих моментов при комнатной температуре в полях с напряженностью до 17 кОе.

2. Результаты исследований

В исходном состоянии пленки Tb–Fe и Co–Pd обладали ПМА с $K_{\perp} \sim 10^5 \text{ erg/cm}^3$. Электронограммы, полученные от этих пленок, представляли собой диффузное тело. Электронно-микроскопические исследования показали, что пленки состоят из частиц размером $\approx 20\text{--}30 \text{ \AA}$. Обнаружено, что под воздействием электронного пучка в просвечивающем электронном микроскопе либо в процессе отжига в вакууме 10^{-5} Торг при температуре отжига $T_{\text{ann}} = 260\text{--}300^\circ\text{C}$ в пленках проходила дендритная кристаллизация. При этом величина константы ПМА возрастала до $\approx 5 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$.

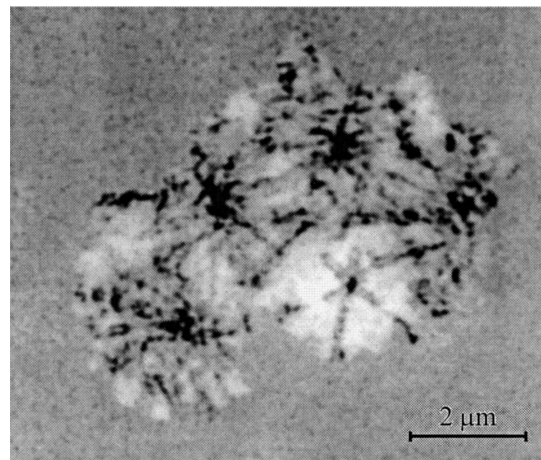


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение пленки Tb–Fe, иллюстрирующее начало дендритной кристаллизации.

Скорость движения фронта кристаллизации, определенная визуально при электронно-микроскопических исследованиях, составляла до 1 см/с. После дендритной кристаллизации не наблюдалось укрупнения размера частиц, составляющих пленку, по сравнению с исходным состоянием. Подобные эффекты наблюдались ранее на пленках CoPd [12].

На рис. 1 приведено электронно-микроскопическое изображение, иллюстрирующее начало дендритной кристаллизации в пленке Tb–Fe. На закристаллизовавшемся участке отчетливо наблюдаются изгибные экстинкционные контуры. При дальнейшем отжиге вся пленка покрывается непрерывной сетью пересекающихся изгибных контуров (см. работу [13] для пленок Co–Pd). Электронограмма, полученная от закристаллизовавшегося участка пленки Tb–Fe (рис. 2, а), расшифровывается как ориентация $[0\bar{1}1]$ известной структуры TbFe₂ ($Fd\bar{3}m$) с параметром решетки $a = 7.10 \text{ \AA}$. Электронограмма (рис. 2, б), полученная с закристаллизовавшихся участков пленки Co–Pd, содержит наборы точечных рефлексов, которые не соответствуют ни одной из известных структур сплавов Co–Pd. Дифракционные рефлексы, наблюдаемые на электронограмме, соответствуют межплоскостным расстояниям, характерным для атомных плоскостей типа (111) и (620) кубической гранецентрированной (ГЦК) структуры с параметром решетки $a = 3.75 \text{ \AA}$. Подобный набор рефлексов можно наблюдать на электронограмме при ориентации ГЦК решетки с осью зоны [134]. Однако на рис. 2, б наблюдаются сверхструктурные для ГЦК решетки CoPd рефлексы — $(3/2 \ 1/2 \ 0)$, (310) , $(9/2 \ 3/2 \ 0)$. При этом интенсивности указанных выше сверхструктурных рефлексов намного превышают интенсивность структурного рефлекса (620). Следует особо отметить, что угол на электронограмме (рис. 2, б) между векторами типа [111] составляет $\approx 54^\circ$, в то время как в кубической решетке этот угол должен быть равен 70.5° . Попытка расшифровать данную электронограмму в рамках гексагональной плот-

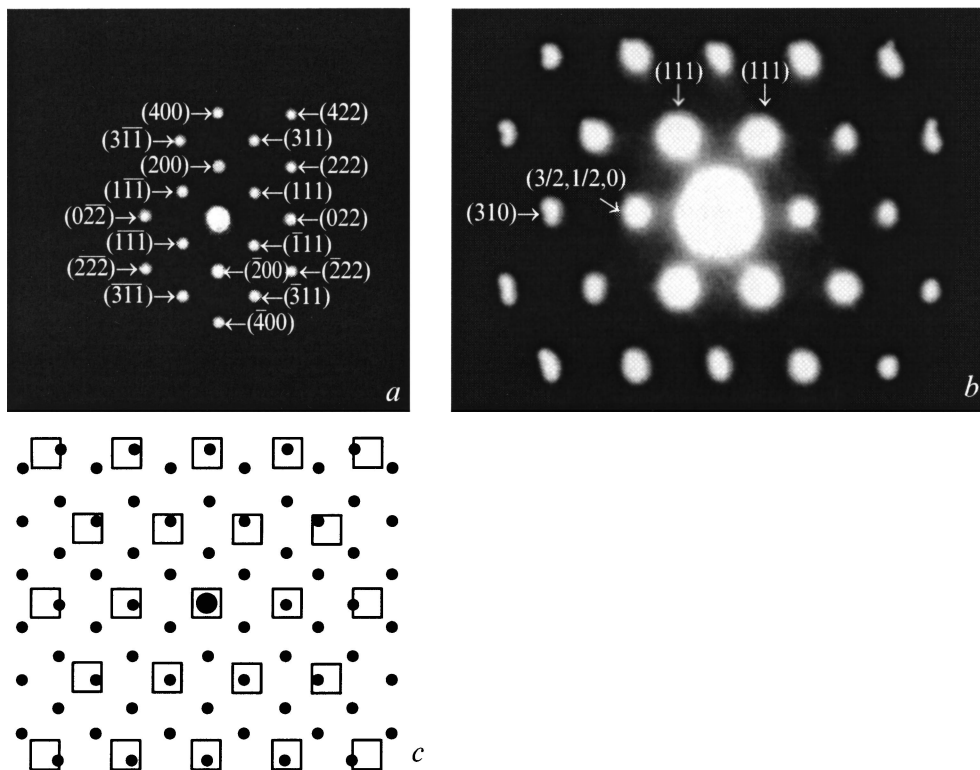


Рис. 2. Электронограммы, полученные от пленок Tb–Fe (*a*) и Co–Pd (*b*) после дендритной кристаллизации. Схематическое изображение (*c*) наложенных друг на друга электронограмм (*a*, *b*). Точками показаны рефлексы TbFe₂, квадратами — рефлексы CoPd.

ноупакованной (ГПУ) структуры показала, что такая структура должна обладать соотношением $c/a \approx 2.18$, что для металлических ГПУ структур является нехарактерным [13].

При сравнении электронограмм, полученных от пленок Tb–Fe и Co–Pd (рис. 2, *a*, *b*), видно, что они почти совпадают по направлениям векторов обратных решеток. На рис. 2, *c* приведены наложенные друг на друга схематические изображения этих электронограмм. Видно, что рефлексы типа (111) CoPd накладываются на рефлексы типа (311) TbFe₂, а сверхструктурные для ГЦК структуры рефлексы типа (3/2 1/2 0) CoPd накладываются на рефлексы типа (220) TbFe₂.

После отжига при $T_{\text{ann}} > 300^\circ\text{C}$ дендритная структура в пленках Tb–Fe, Co–Pd начинала разрушаться. Электронограммы, полученные с разрушающихся дендритов в пленках Tb–Fe и Co–Pd, приведены на рис. 3, *a*, *b*. Эти электронограммы также имеют нестандартный вид. Наблюдаются группы рефлексов, которые по межплоскостным расстояниям соответствуют атомным плоскостям типа (111) и (200) *Fd3m* структуры TbFe₂ с параметром решетки $a = 7.10 \text{ \AA}$ (рис. 3, *a*) и ГЦК структуры CoPd с параметром решетки $a = 3.75 \text{ \AA}$ (рис. 3, *b*). Однако векторы типа [111] и [200] в обеих структурах расположены почти параллельно друг другу, что в принципе невозможно в случае монокристалла с кубической решеткой.

После отжига при $T_{\text{ann}} \geq 400\text{--}450^\circ\text{C}$ структура исследованных пленок релаксирует к равновесному состоянию. Пленки обладают мелкокристаллической структурой и формируют поликристаллические кольца на электронограммах. Электронограммы соответствуют в случае пленок Tb–Fe — фазе TbFe₂ с *Fd3m* структурой (параметр решетки $a = 7.10 \text{ \AA}$) и в случае пленок Co–Pd — ГЦК структуре (параметр решетки $a = 3.75 \text{ \AA}$). Величина константы ПМА таких пленок составляет $\sim 10^4\text{--}10^5 \text{ erg/cm}^3$.

3. Обсуждение результатов

На основании проведенных исследований магнитных свойств пленок Tb–Fe и анализа полученных картин дифракции электронов установлено, что в исходном нанокристаллическом состоянии $K_{\perp} \approx 2 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$. После дендритной кристаллизации из исходного нанокристаллического состояния пленки обладают максимальной константой ПМА ($K_{\perp} \approx 5 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$) и имеют структуру TbFe₂, которая соответствует фазе Лавеса (тип MgCu₂) [10]. Различные политипы семейства фаз Лавеса относятся к группе франк-касперовских тетраэдрически плотноупакованных структур [14]. В случае структуры типа TbFe₂ из тетраэдров формируются взаимопроницающие франк-касперовские многогранники с

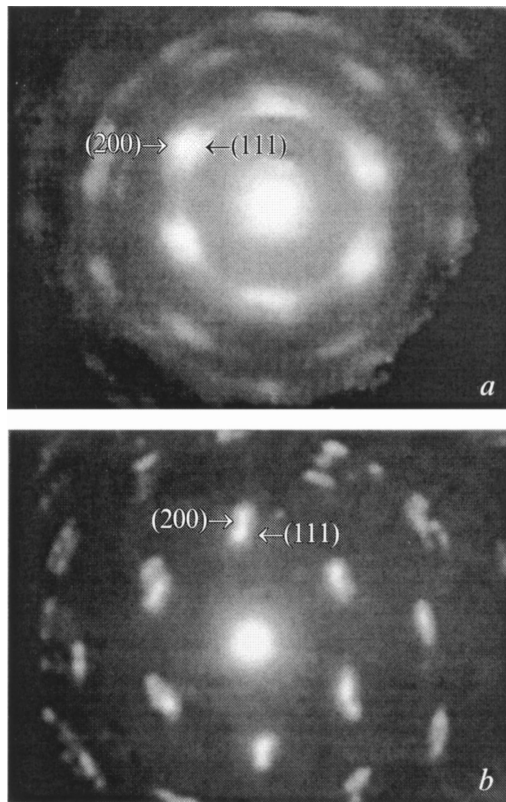


Рис. 3. Электронограммы, полученные от пленок Tb–Fe (*a*) и Co–Pd (*b*) после отжига в вакууме при $T_{\text{ann}} > 300^\circ\text{C}$.

координационными числами 12 и 16. В свою очередь многогранники состоят из плотноупакованных тетраэдров. Известно что, материалы, описываемые франк-касперовскими многогранниками имеют склонность к сжатию элементарной ячейки до 30% [14].

В случае исследованных пленок Co–Pd можно предположить, что структура пленок после дендритной кристаллизации (рис. 2, *b*) может быть описана по аналогии со структурой TbFe₂ с помощью плотноупакованных тетраэдров. Структура в исследованных пленках Co–Pd, по-видимому, формируется по типу фаз Лавеса, однако в отличие от последних она является атомно-неупорядоченной и неидеальной. При этом в пределах одной пленки закон упаковки тетраэдров может меняться, соблюдается только основное правило упаковки — тетраэдры грань к грани подстраиваются друг к другу, обеспечивая максимальную локальную плотность [15]. По-видимому, следует предполагать наличие больших внутренних напряжений в пленочных материалах с подобными структурами.

Электронограмма, полученная от пленки Tb–Fe после отжига при $T_{\text{ann}} > 300^\circ\text{C}$ (рис. 3, *a*), подобна электронограмме, полученной от пленки Co–Pd после отжига при $T_{\text{ann}} = 320^\circ\text{C}$ (рис. 3, *b*). Геометрию таких электронограмм невозможно объяснить как в рамках одного монокристалла, так и с помощью наложения электронограмм от кристаллитов с разной ориентацией. В работе [13]

нами предложена схема расшифровки подобных электронограмм с помощью модульных сборок, состоящих из тетраэдров, собранных по типу спирали Бурдейка. В дальнейшем такие модульные сборки перколяционным образом заполняют пространство, в результате формируется структура с большими внутренними напряжениями. Об этом свидетельствует наличие изгибных контуров на электронно-микроскопических изображениях (рис. 1 для пленки Tb–Fe и работу [13] для пленки Co–Pd).

Анализ изгибных контуров, проведенный по методике, описанной в [16], показал, что величины упругих напряжений в исследованных пленках составляют как минимум $\sim 10^{11}$ N/m². Если считать, что напряжения в пленке не превышают предела упругости, то они могут обеспечить константу ПМА $\sim 10^6$ erg/cm³. Однако электронно-микроскопические темнопольные исследования показывают, что в пленках имеет место пластическое течение, проявляющееся в виде ротационных эффектов — поворотов областей пленки размером $\sim 1\mu$. Следовательно, напряжения, возникающие при формировании дендритной структуры, значительно превышают предел упругости и могут обеспечивать за счет магнотриксционных эффектов существенно больший вклад в ПМА.

Таким образом, в настоящей работе показано, что структура исследованных пленок (Tb–Fe, Co–Pd), обладающих большими значениями константы ПМА, является тетраэдрически плотноупакованной. В процессе дендритной кристаллизации из исходного нанокристаллического состояния структура пленок формируется по типу фаз Лавеса, после разрушения дендритной структуры — по типу спирали Бурдейка. За счет особенностей дендритного роста в пленках возникают большие внутренние напряжения, обеспечивающие определяющий вклад анизотропии магнотриксции в величину ПМА. Следует особо отметить, что эти напряжения обусловлены особенностями структурного строения пленок и не зависят от влияния подложки.

Авторы благодарны В.Н. Матвееву (ИПТМ РАН) за предоставленные для исследования образцы, полученные методом магнетронного распыления.

Список литературы

- [1] Y. Ochiai, S. Hashimoto, K. Aso. IEEE Transactions on Magnetics **25**, 5, 3755 (1989).
- [2] H.J.G. Draaisma, W.J.M. de Jonge, F.J.A. den Broeder. J. Magn. Mater. **66**, 3, 351 (1987).
- [3] P.F. Carcia. J. Appl. Phys. **63**, 10, 5066 (1988).
- [4] V.H. Harris, K.D. Aylesworth, B.N. Das, W.T. Elam, N.C. Koon. Phys. Rev. Lett. **69**, 13, 1939 (1992).
- [5] T. Miyazaki, K. Hayashi, S. Yamaguchi, M. Takahashi, A. Yoshihara, T. Shimamori, T. Wakiyama. J. Magn. Mater. **75**, 3, 243 (1988).
- [6] T. Tarahashi, A. Yoshihara, T. Shimamori. J. Magn. Mater. **75**, 3, 252 (1988).
- [7] У.М. Майклджен. ТИИЭР **74**, 11, 112 (1986).

- [8] H.J. Leamy, A.G. Dirks. *J. Appl. Phys.* **50**, 4, 2871 (1979).
- [9] А.С. Авилов, Л.И. Вершинина-Квеглис, С.В. Орехов и др. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **55**, 8, 1609 (1991).
- [10] К. Тейлор. *Интерметаллические соединения редкоземельных металлов.* Мир, М. (1974). 224 с. [K.N.R. Taylor. *Intermetallic rare-earth compounds. Advances in Physics* **20**, 551 (1971)].
- [11] H. Kobayashi, T. Ono, A. Tsushima, T. Suzuki. *Appl. Phys. Lett.* **43**, 4, 389 (1983).
- [12] Л.И. Вершинина-Квеглис, В.С. Жигалов, И.В. Староверова. *ФТТ* **33**, 5, 1409 (1991).
- [13] Л.И. Квеглис, С.М. Жарков, И.В. Староверова. *ФТТ* **43**, 8, 1482 (2001).
- [14] У. Пирсон. *Кристаллохимия и физика металлов и сплавов.* Мир, М. (1977). [W.B. Pearson. *The crystal chemistry and physics of metals and alloys.* Wiley-Interscience, a division of John Wiley and Sons, Inc., N.Y.–London–Sydney–Toronto (1972)].
- [15] Н.А. Бульёнков, Д.Л. Тытик. *Изв. АН. Сер. хим.* **1**, 1 (2001).
- [16] I.E. Bolotov, V.Yu. Kolosov. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **69**, 85 (1982).