

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в эпитаксиальных Pt/Co/MgO(001) тонких пленках

© В.Г. Мягков, Л.А. Ли, Л.Е. Быкова, И.А. Турпанов, П.Д. Ким, Г.В. Бондаренко, Г.Н. Бондаренко*

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

* Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук,
660036 Красноярск, Россия

E-mail: kim@post.krascience.rssi.ru
kim@iph.krasnoyarsk.su

(Поступила в Редакцию 9 июля 1999 г.)

Показано, что самораспространяющийся высокотемпературный синтез инициируется при температурах 770–820 К в двухслойных и мультислойных Pt/Co(001) тонких пленках. После синтеза в двухслойных пленочных образцах неупорядоченная PtCo(001) фаза эпитаксиально растет на межфазной границе слоев кобальта и платины. В мультислойных Pt/Co(001) тонких пленках после самораспространяющегося высокотемпературного синтеза неупорядоченная PtCo(001) фаза также образуется на поверхности (001)MgO. Дальнейший отжиг в течение 4 часов при температуре 870 К вызывает переход неупорядоченной PtCo(001) фазы в упорядоченную. Быстрый температурный отжиг при температуре 1000 К мультислоев Pt/Co(001) приводит к появлению CoPt₃ фазы. Магнитные характеристики меняются соответственно структурным превращениям в Pt/Co пленочных образцах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-03-32184).

В последние годы интенсивное исследование в Pt/Co мультислойных пленках связано с возможным использованием их в качестве сред для высокоплотной магнитооптической записи [1–7]. Pt/Co мультислои, осажденные на стеклянные подложки, имеют текстуру (111) и большую перпендикулярную анизотропию, природа которой остается неясной. В эпитаксиальных Pt/Co/MgO(001) мультислойных пленках легкая ось может располагаться перпендикулярно [8] или в плоскости пленки [9,10], или же образовывать угол с плоскостью образца [11]. В процессе отжига [8,12] или ионного облучения [13] Pt/Co мультислойные пленки сильно меняют свои структурные и магнитные свойства. Так, мультислои Pt/Co/MgO(001) при отжиге 475–675°C в течение 14 часов превращаются в упорядоченную тетрагональную фазу CoPt с осью *c*, перпендикулярной поверхности образца [8,12].

Однако при анализе результатов термообработок и действия ионного облучения не учитывается возможность инициирования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) между слоями кобальта и платины. В отличие от порошков, где СВС достаточно хорошо изучен [14], СВС в тонких пленках только начал исследоваться [15,16]. При быстрых скоростях нагрева (>20 К/с) двухслойных пленочных образцов выше температуры инициирования T_0 СВС в тонких слоях происходит в виде волны поверхностного горения. Скорость фронта СВС при температурах, близких к температуре инициирования T_0 , равна $\sim (0.2–0.5)10^{-2}$ м/с, поэтому распространение фронта можно наблюдать визуально. Температура фронта значительно выше температуры другой части пленки, поэтому основной массоперенос

и образование продуктов реакции происходит исключительно на фронте СВС. В результате быстрого охлаждения позади фронта в продуктах реакции могут образовываться, кроме равновесных соединений, метастабильные, квазикристаллические и аморфные фазы [15–17].

Цель настоящей работы — исследование СВС и его влияния на структурные и магнитные свойства эпитаксиальных двухслойных и мультислойных пленок Pt/Co/MgO(001).

1. Образцы и методика эксперимента

Двухслойные и мультислойные Pt/Co пленочные образцы получали ионно-плазменным распылением на стеклянные подложки и на свежесколотые поверхности MgO(001). Общая толщина кобальта была 30–50 нм и платины 50–70 нм, в экспериментах их соотношение бралось близким к атомному отношению 1:1. Существенную роль на характер распространения СВС оказывают теплофизические характеристики и толщина подложек. Для уменьшения теплоотвода в подложку их толщина бралась минимально возможной. В экспериментах использовались стеклянные подложки толщиной 0.18 мм и подложки MgO толщиной 0.35–0.40 мм. Двухслойные Pt/Co пленочные образцы получались последовательным напылением на подложки сначала пленки кобальта при температуре 550 К и затем слоя платины при температуре 300 К. Эпитаксиальные мультислои Pt/Co осаждались при температуре 550 К на подложки MgO(001) и содержали от 60 до 90 пар слоев кобальта и платины. Толщина кобальта и платины в паре находились в пределах 0.40–0.44 нм для Co и 0.51–0.55 нм для Pt.

Фазовый состав определялся на приборе Дрон-4-07 (K_{α} -излучение). Рентгеноспектральный флуоресцентный метод анализа был использован для определения химического состава и толщины пленок. Магнитные свойства образцов исследовались на вибрационном и крутильном магнитометрах. Константа двухосной анизотропии определялась как $2I_{\max}$, где I_{\max} — максимальное значение крутящего момента на единицу объема образца. Иницирование СВС производилось помещением полученных образцов на вольфрамовый нагреватель, создающий однородное температурное поле в плоскости образца. Нагрев производился в вакууме $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ Па со скоростью не менее 20 К/с до температуры иницирования T_0 СВС и последующим охлаждением со скоростью ~ 10 К/с.

2. Экспериментальные данные и обсуждение результатов

СВС на двухслойных пленках Pt/Co, осажденных на стеклянные подложки, иницировался при температуре $T_0 = 770$ – 820 К, и распространение фронта СВС наблюдалось визуально (рис. 1). Визуальный анализ показал, что СВС проходил по всей толщине образца.

Автоволновое движение фронта СВС, изображенное на рис. 1, является типичным для двухслойных пленочных образцов [15,16]. В работах [15,16] приводится температурный профиль фронта СВС и объясняется механизм его автоволнового распространения. Однако в двухслойных и мультислойных пленках Pt/Co, осажденных на подложки MgO(001), не наблюдалось визуального движения фронта СВС. Это может быть связано с тем, что даже для толщины подложки MgO ~ 0.35 мм теплоотдача от фронта в подложку является значительной. Вследствие этого температура фронта падает и волна

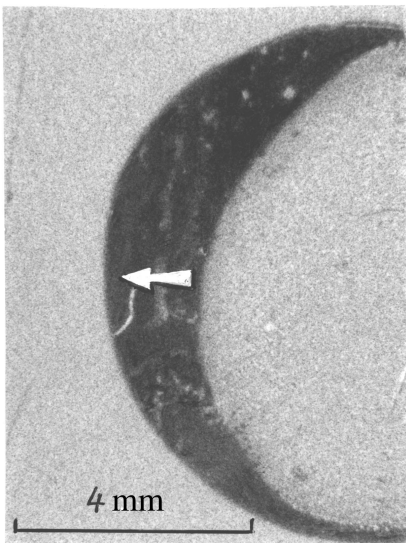


Рис. 1. Снимок СВС в 50 nm Pt/40 nm Co пленке на стеклянной подложке толщиной 0.18 mm. Стрелкой показано направление распространения фронта СВС.

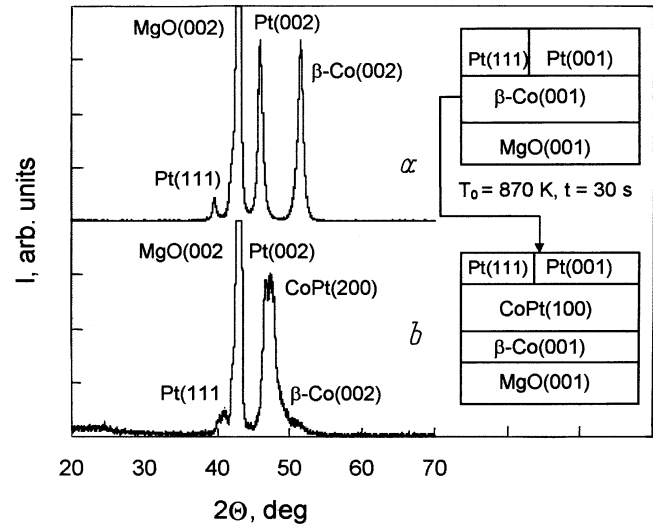


Рис. 2. Дифрактограммы и схематические диаграммы фазового состава и ориентации фаз в 50 nm Pt/40 nm Co/MgO(001) в двухслойном пленочном образце: *a* — исходного образца, *b* — после цикла СВС.

СВС захватывает лишь тонкий граничный слой между платиной и кобальтом, который не видно визуально. Альтернативное объяснение заключается в том, что СВС при достижении температуры иницирования T_0 идет не в виде волны поверхностного горения, а проходит по всей поверхности раздела фаз. Поэтому цикл СВС заключался в нагреве двухслойных и мультислойных Pt/Co/MgO(001) пленочных образцов со скоростью более 20 К/с до температуры 870 К, которая превышала температуру иницирования T_0 . Затем образцы выдерживались при этой температуре в течение 30 с с последующим охлаждением со скоростью ~ 10 К/с. Этого времени достаточно для распространения фронта СВС по всему образцу, включая время индукции.

Термообработка, аналогичная описанному выше циклу СВС, часто используется в тонких пленках и называется быстрым температурным отжигом [18]. Этот отжиг также применялся при исследовании Fe/Pt наномасштабных мультислоев [19].

Дифрактограммы двухслойных Pt/Co/MgO(001) образцов до иницирования СВС показывают, что пленка β -Co выростала с ориентацией (001) на поверхности (001) MgO при температуре подложки $T_s = 470$ К. Верхний слой платины, который осаждался на (001) β -Co при температуре $T_s = 300$ К, выростал с преимущественной ориентацией (001), однако также присутствует незначительное количество ориентации (111) (рис. 2, *a*). Магнитные измерения намагниченности насыщения I_s и первой константы магнитокристаллической анизотропии K_1 этих образцов (на единицу объема пленки кобальта) имеют значения, которые соответствуют значениям I_s и K_1 β -Co.

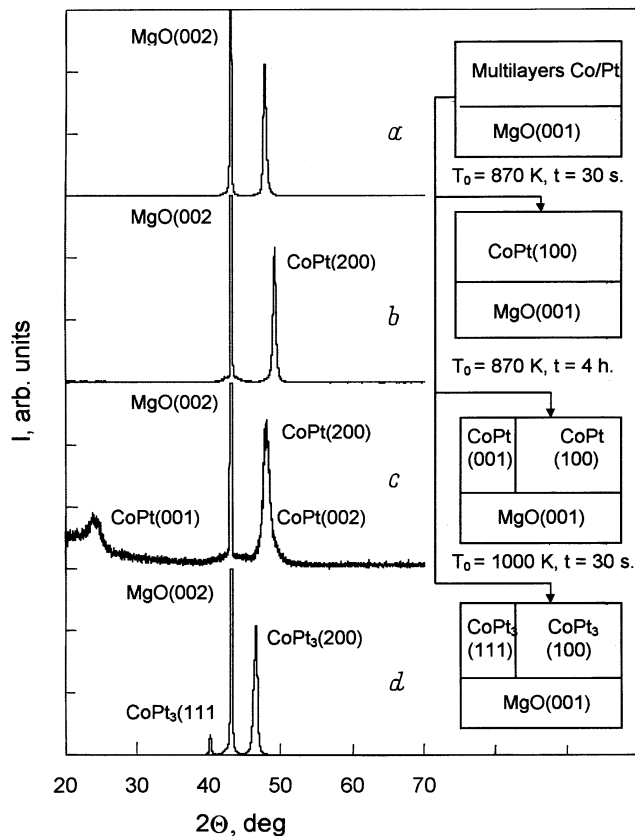


Рис. 3. Дифрактограммы и схематические диаграммы фазового состава и ориентации фаз в (5.3 nm Pt/4.2 nm Co) 90/MgO(001) в мультислойном пленочном образце: *a* — исходного образца, *b* — после цикла СВС, *c* — после отжига при температуре 870 K в течение 4 часов, *d* — после отжига при температуре 1000 K в течение 30 секунд.

Анализ дифрактограмм и магнитных измерений показывает, что пленка β -Co с подложкой MgO составляла эпитаксиальные соотношения (001), $[100]Co \parallel (001)$, $[100]MgO$, которые наблюдались в работе [20]. После цикла СВС дифрактограммы показывают в продуктах реакции, кроме остаточных слоев кобальта и платины, когерентно ориентированный по плоскости (001) слой неупорядоченной CoPt фазы. Магнитные измерения показывают, что синтез между слоями кобальта и платины идет не по всей толщине пленочного образца, а захватывает глубину не более 25–30 nm (рис. 2, *b*). Значения двухосной анизотропии в плоскости образца после цикла СВС возрастают в 1.5–2 раза, и легкие оси не меняют своих направлений.

Несоответствие параметров решетки β -Co и CoPt фаз будет минимальным, если неупорядоченная CoPt фаза растет эпитаксиально и образует с матричной фазой β -Co ориентационные соотношения (100), $[100]CoPt \parallel (100)$, $[100]Co$. Это предполагает, что неупорядоченная CoPt фаза, так же как и фаза β -Co, обладает отрицательной магнитокристаллографической анизотропией. Схожие эпитаксиальные соотно-

шения наблюдаются при СВС в двухслойных пленках Al/Fe/MgO(001) [21]. По-видимому, быстрые скорости охлаждения не позволяют формироваться равновесной тетрагональной упорядоченной CoPt фазе.

Дифрактограммы мультислойных пленок Pt/Co/MgO(001) до цикла СВС показывают пик, соответствующий параметру решетки, промежуточному между параметрами решеток кобальта и платины (рис. 3, *a*). Отсутствие высокоугловых и низкоугловых сателлитных отражений предполагает частичное перемешивание слоев кобальта и платины. Магнитные измерения показывают, что легкие оси мультислоев Pt/Co/MgO(001) не лежат в плоскости пленки, а совпадают с направлениями типа $[111]MgO$. Кривые крутящих моментов, снятые в плоскостях (100), (010), (001), (110), $(\bar{1}\bar{1}0)MgO$, показывают, что магнитокристаллическая анизотропия мультислойных пленок Pt/Co/MgO(001) хорошо описывается константой $K_1 = 1 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$, которая значительно превышает анизотропию формы образца $2\pi I_s^2$ ($K_1 \gg 2\pi I_s^2$). Измеренное значение намагниченности насыщения $I_s = 200\text{--}220 \text{ emu/cm}^3$ этих образцов удовлетворяет этому равенству. Это дает основание считать, что данные мультислои не являются суперпозицией слоев кобальта и платины, а представляют собой слабо модулированную фазу, состоящую из взаимно проникающих слоев кобальта и платины.

После цикла СВС дифракционный пик смещается и становится соответствующим отражению от (200) неупорядоченной фазы CoPt (рис. 3, *b*). Магнитные свойства после СВС радикально изменяются. Плоскость пленки становится легкой плоскостью намагничивания. Легкие оси в плоскости пленки не меняют своих направлений, однако двухосная анизотропия в плоскости пленки и намагниченность насыщения увеличиваются соответственно до значений, равных $2I_{\text{max}} = (2.5\text{--}2.0)10^6 \text{ erg/cm}^3$ и $I_s = 560\text{--}580 \text{ emu/cm}^3$. Из сказанного выше следует, что неупорядоченная CoPt фаза растет эпитаксиально на поверхности (001)MgO, так же как при росте в двухслойных пленках Pt/Co, с ориентационными соотношениями (100), $[100]CoPt \parallel (100)$, $[100]MgO$ и имеет первую константу магнитокристаллической анизотропии $K_1 = -(2.5\text{--}2.0)10^6 \text{ erg/cm}^3$.

В экспериментах также использовался температурный отжиг мультислойных пленок Pt/Co/MgO(001) при температуре 870 K в течение 4 часов. После отжига легкие оси намагничивания не лежали в плоскости пленки, а составляли с ней угол 10–15 градусов. Двухосная магнитная анизотропия в плоскости образца сохраняла направления осей легкого намагничивания. Однако магнитная анизотропия и коэрцитивная сила вдоль легкого направления резко возрастали и становились равными соответственно $(10\text{--}12)10^6 \text{ erg/cm}^3$ и 10 kOe. Такие большие значения магнитной анизотропии и коэрцитивной силы соответствуют появлению тетрагональной упорядоченной CoPt фазы [8,12]. Дифракционные данные это подтверждают. Дифрактограммы этих образцов содержат

отражения (002) и сверхструктурные отражения (001) от кристаллитов упорядоченной тетрагональной CoPt фазы, ориентированной осью c , перпендикулярной плоскости пленки (рис. 3, c). Присутствие рефлексов CoPt(200) предполагает, что кристаллиты тетрагональной CoPt фазы упорядочиваются осью c вдоль трех взаимно перпендикулярных осей MgO. Энергия магнитокристаллической анизотропии E_K тетрагонального кристалла на единицу объема образца без учета анизотропии в базисной плоскости запишется: $E_K = E_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta$, где θ — угол между намагниченностью I_s и осью c . Предполагая, что кристаллиты упорядоченной CoPt фазы равномерно растут осью c вдоль трех взаимно перпендикулярных осей MgO, энергия магнитокристаллической анизотропии такой пленочной системы запишется как $E_K = E_0 + 1/6 K_2 (\sin^2 2\psi \sin^4 \psi \sin^2 2\phi)$, где ϕ — угол между проекцией намагниченности I_s на плоскость пленки и осью [100]MgO, ψ — угол между I_s и нормалью к пленке. Кривая крутящих моментов $L = -dE_K/d\phi$ в плоскости образца ($\psi = \pi/2$) имеет максимальное значение $2I_{\max} = K_2/3$, экспериментальная величина которого равна $(1.0-1.2)10^7 \text{ erg/cm}^3$. Это дает значение второй константы магнитокристаллической анизотропии $K_2 = (3.0-3.6)10^7 \text{ erg/cm}^3$ упорядоченной PtCo фазы. Упорядоченная фаза CoPt массивного сплава имеет значение $K_1 = 5 \cdot 10^7$ [22] и $K_1 + K_2 = 2 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$ [23]. Определенное значение второй константы магнитокристаллической анизотропии $K_2 = (3.6-4.2)10^7 \text{ erg/cm}^3$ упорядоченной PtCo фазы на пленках не согласуется по знаку со значением K_2 массивных образцов.

Если цикл СВС производить в мультислойных пленках Pt/Co/MgO(001) при температуре 1000 К, то магнитные измерения показывают отсутствие анизотропии в плоскости образца. В данном случае образцы имеют маленькую намагниченность насыщения ($\sim 100 \text{ emu/cm}^3$) с легкой плоскостью, совпадающей с плоскостью пленки. Дифрактограммы показывают формирование в образцах кристаллитов только CoPt₃ фазы с преимущественной ориентацией плоскости (001), параллельной плоскости (001)MgO. Также присутствует незначительное количество CoPt₃ фазы с ориентацией плоскости (111), параллельной плоскости (001)MgO (рис. 3, d). Упорядоченная фаза CoPt₃ неферромагнитна при комнатной температуре, а неупорядоченная — имеет намагниченность, равную 500 emu/сс. [24]. Из этого следует, что образующаяся в процессе синтеза фаза CoPt₃ имеет большую степень упорядоченности. Последовательности формирования фаз с увеличением температуры отжига, аналогичные последовательности Pt/Co \Rightarrow CoPt \Rightarrow CoPt₃, часто наблюдаются в твердофазных реакциях. Как указано выше, мультислойные пленки Pt/Co/MgO(001) и CoPt фаза, возникающая после термообработки, имеют большую отрицательную константу магнитокристаллической анизотропии K_1 . Поэтому в мультислойных пленках Pt/Co, имеющих текстуру (111), легкая ось будет перпендикулярна поверхности образца и константа перпендикулярной анизотропии будет в основном опре-

деляться значением константы магнитокристаллической анизотропии K_1 . Также важно отметить, что температура инициирования СВС $T_0 = 770-820 \text{ К}$ в пленочных образцах Pt/Co совпадает с температурой упорядочения CoPt сплава [25]. Это дает основание предположить, что химические механизмы синтеза и упорядочения связаны. FePt фаза образуется в результате отжига в Fe/Pt мультислойных [8,12,19,26]. Поэтому следует ожидать, что СВС должен инициироваться в двухслойных и мультислойных пленочных образцах Fe/Pt с образованием в продуктах реакции FePt фазы.

Таким образом, в двухслойных пленках Pt/Co, осажденных на стеклянные подложки, СВС в виде волны поверхностного горения иницируется между слоями кобальта и платины при температурах $T_0 = 770-820 \text{ К}$ и для пленок с общей толщиной до 100 nm идет по всей толщине. В тех же образцах на подложках MgO СВС захватывает толщину 20–30 nm межфазной границы между кобальтом и платиной. После цикла СВС при температурах $T_0 = 770-820 \text{ К}$ в продуктах реакции образуется слой неупорядоченной CoPt фазы, которая растет эпитаксиально на поверхностях кобальта и платины. В результате отжига при температуре 870 К в течение 4 часов происходит переход неупорядоченной CoPt фазы в упорядоченную. Предполагается, что кристаллиты упорядоченной тетрагональной CoPt фазы растут равномерно с осями c , совпадающими с кристаллографическими направлениями типа [100]MgO. Последнее дает возможность определить значение константы $K_2 = (3.0-3.6)10^7 \text{ erg/cm}^3$ в выражении энергии магнитокристаллической анизотропии для упорядоченной тетрагональной CoPt фазы. Цикл СВС в мультислойных пленках Pt/Co/MgO (001) при температуре 1000 К приводит к появлению CoPt₃ фазы, которая растет с преимущественной ориентацией (100) на поверхности (100)MgO.

Список литературы

- [1] F.P. Carcia, A.D. Meinhaldt, A. Suna. Appl. Phys. Lett. **47**, 178 (1985).
- [2] F.P. Carcia. J. Appl. Phys. **63**, 5066 (1988).
- [3] Y. Ochiai, S. Hashimoto, K. Aso. IEEE Trans. Magn. **25**, 3755 (1989).
- [4] W.B. Zeper, F.J.A.M. Greidanus, F.P. Carcia. IEEE Trans. Magn. **25**, 3764 (1989).
- [5] S. Sumi, K. Tanase, Y. Teragaki, K. Torazawa, S. Tsunashima, S. Uchiyama. Jpn. Appl. Phys. **31**, 3328 (1992).
- [6] W.B. Zeper, H.W. van Kesteren, B.A.J. Jacobs, J.H.M. Spruit, F.P. Carcia. J. Appl. Phys. **70**, 2264 (1991).
- [7] F.P. Carcia, D. Coulman, R.S. McLean, M. Reilly. J. Magn. Mater. **164**, 411 (1996).
- [8] B.M. Lairson, M.R. Visokay, R. Sinclair, B.M. Clemens. J. Magn. Mater. **126**, 577 (1993).
- [9] C.H. Lee, R.F.C. Farrow, C.H. Lin, E.E. Marinero. Phys. Rev. **B42**, 11 384 (1990).
- [10] C.L. Canedy, X.W. Li, G. Xiao. J. Appl. Phys. **81**, 5363 (1997).

- [11] R.L. Stamps, L. Louail, M. Hehn, M. Gester, K. Ounadjela. *J. Appl. Phys.* **81**, 4751 (1997).
- [12] B.M. Lairson, B.M. Clemens. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1438 (1993).
- [13] C. Chappert, H. Bernas, J. Ferre, V. Kotler, J.-P. Jamet, Y. Chen, E. Cambril, T. Devolder, F. Rousseaux, V. Mathet, H. Launois. *Science* **280**, 1919 (1998).
- [14] А.Г. Мержанов. *Физическая химия / Под ред. Колотыркина. Химия, М.* (1983). С. 6.
- [15] В.Г. Мягков, Л.Е. Быкова. *ДАН* **354**, 777 (1997).
- [16] В.Г. Мягков, В.С. Жигалов, Л.Е. Быкова, В.К. Мальцев. *ЖТФ* **68**, 58 (1998).
- [17] В.Г. Мягков, Л.Е. Быкова, Г.Н. Бондаренко. *Письма в ЖЭТФ* **168**, 121 (1998).
- [18] R. Singh. *J. Appl. Phys.* **63**, R59 (1988).
- [19] J.P. Liu, C.P. Lio, Y. Liu, D.J. Sellmyer. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 483 (1998).
- [20] В.Г. Пынько, А.С. Комалов, М.А. Овсянников, С.Г. Русова, Э.Ж.-Р. Людвик. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **31**, 485 (1967).
- [21] В.Г. Мягков, Л.Е. Быкова, Г.Н. Бондаренко. *ДАН* **368**, 615 (1999).
- [22] P. Brissonne, A.U. Ablanchard, H. Bartholin. *IEEE. Trans. Magn.* **2**, 479 (1966).
- [23] R.A. McCurrie, P. Gaund. *Phil. Mag.* **13**, 567 (1966).
- [24] T. Taoka, K. Yasukochi, R. Honda, I. Oyama. *J. Phys. Soc. Jap.* **14**, 888 (1959).
- [25] K. Barmak, R.A. Ristau, K.R. Coffey, M. Parker, J.K. Howard. *J. Appl. Phys.* **79**, 5330 (1996).
- [26] B.M. Lairson, M.R. Visokay, R. Sinclair, B.M. Clemens. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 639 (1993).