

Всероссийской научно-технической конференции "Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы" / Под ред. В.Е.Редькина, С.А.Подлесного. Красноярск: ИПЦ КГТУ. – 2003. – С. 233-234.

16. Халяпин Д.Л., Ким Дж., Столяр С.В., Турпанов И.А., Ким П.Д., Ким И. Многослойная плотноупакованная структура 4Н в тонких пленках сплавов $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{87}$. // IV национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов РСНЭ – 2003: Тез. докл. – М., 2003. – С. 287.

17. Khalyapin D.L., Kim J., Stolyar S.V., Turpanov I.A., Kim P.D., Kim I. Formation of 4H-closely packed structure in thin films of metastable nanocrystalline $\text{Co}_{13}\text{Cu}_{87}$ alloy // Solid State Com. – 2003. – Vol. 128. – P. 209–212.

18. Khalyapin D.L., Kim P.D., Iskhakov R.S., Kim J., Turpanov I.A., Karpenko M.M., Maltsev V.K. Magnetic and magnetoresistant properties of Co-Cu granular alloys prepared by magnetron sputtering // Евро-азиатский симпозиум "прогресс в магнетизме": Тез. докл. – Красноярск, 2004. – С. 309.

Подписано в печать 6.06.2005 г.
Формат 60×84.16 Усл.п.л. 1,2.
Тираж 60 экз. Заказ №

Отпечатано в типографии
Института Физики СО РАН
660036 г. Красноярск, Академгородок.

На правах рукописи

Халяпин Дмитрий Леонидович

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПЛЕНОК
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ КОБАЛЬТ-МЕДЬ,
ФОРМИРУЕМЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ
НАПЫЛЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ**

01.04.11- физика магнитных явлений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск – 2005

Работа выполнена в Институте физики им. Л.В.Киренского СО РАН и Красноярском государственном университете

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Ким П.Д.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор Вальков В.В.

кандидат физико-математических наук, доцент Артемьев Е.М.

Ведущая организация: Уральский государственный университет г. Екатеринбург

Защита состоится “ _____ ” _____ 2005 года в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 003.055.02 при Институте физики им. Л.В.Киренского СО РАН по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, Институт физики СО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики им. Л.В.Киренского СО РАН.

Автореферат разослан “ _____ ” _____ 2005 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

С.С. Аплеснин

– С. 97-98.

5. Ким П.Д., Халяпин Д.Л., Турпанов И.А., Ли Л.А., Бетенькова А.Я., Быкова Л.Е. Магнитосопротивление мультислойных поликристаллических и эпитаксиальных монокристаллических пленок Co/Cu. // Труды XVII международной школы-семинара "Новые магнитные материалы микроэлектроники". – М., 2000. – С. 635-637.

6. Ким П.Д., Халяпин Д.Л., Турпанов И.А., Ли Л.А., Бетенькова А.Я., Кан С.В. Аномальная температурная зависимость магнитосопротивления в мультислойных Co/Cu // ФТТ. – 2000. – Т. 42, Вып. 9. – С. 1641-1643.

7. Ким П.Д., Халяпин Д.Л., Турпанов И.А. Температурные зависимости магнитосопротивления мультислойных пленок Co/Cu / Юбилейный сборник научных статей "Теория и эксперимент в современной физике" / КГУ, Красноярск. – 2000. – С. 122-126.

8. Халяпин Д.Л. Магнитные и магниторезистивные свойства мультислойных пленок Co/Cu. // Конференция молодых ученых Красноярского научного центра СО РАН: Тез. докл. – Красноярск, 2001. – С. 89-91.

9. Ким П.Д., Турпанов И.А., Халяпин Д.Л., Исаева Т.Н., Бетенькова А.Я., Ли Л.А., Карпенко М.М., Бондаренко Г.В. Обменное взаимодействие в мультислойных монокристаллических пленках Co/Cu // Байкальская международная научно – практическая конференция "Магнитные материалы": Тез. докл. – Иркутск, 2001. – С. 43.

10. Kim P.D., Turpanov I.A., Khalyapin D.L., Betenkova A.Ya., Li L.A., Kim K.H., Kim J. Structural properties of multilayer single-crystal films Co/Cu // VI двусторонний Российско-германский симпозиум "Advanced materials with collective electronic phenomena": Тез. докл. – Новосибирск, 2002. – С. 77.

11. Kim P.D., Turpanov I.A., Khalyapin D.L., Betenkova A.Ya., Li L.A., Kim K.H., Kim J. Magnetoresistant properties of heterogeneous $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}$ films // VI двусторонний Российско-германский симпозиум "Advanced materials with collective electronic phenomena": Тез. докл. – Новосибирск, 2002. – С. 78.

12. Халяпин Д.Л., Ким П.Д., Турпанов И.А., Бетенькова А.Я. Магнитные свойства метастабильных сплавов CoCu. // II Байкальская международная конференция "Магнитные материалы ": Тез. докл. – Иркутск, 2003. – С. 162-163.

13. Халяпин Д.Л., Ким Дж., Столяр С.В., Турпанов И.А., Ким П.Д., Ким И. Многослойная плотноупакованная структура 4Н в тонких пленках сплавов CoCu. // Междисциплинарный международный симпозиум "Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах O M A – 2003": Тез. докл. – Сочи, 2003. – С. 353-355.

14. Kim P.D., Kim J., Kim K.H., Turpanov I.A., Li L.A., Mahlaev A.M., Lee Y.H., Khalyapin D.L. Observations of domain structure of Co/Cu/Co sandwiches with wedge-shaped Cu spacer via magneto-optical Kerr effect // J. Magn. Magn. Mater. – 2003. – Vol. 258-259. – P. 326-328.

15. Халяпин Д.Л., Ким П.Д., Турпанов И.А., Бетенькова А.Я., Ким Д., Ким И. Особенности структуры и магнитных свойств пленок метастабильных сплавов CoCu, приготовленных магнетронным распылением // Материалы

подложку. Установлено, что исследованные конденсаты представляют собой пространственно и химически неоднородные сплавы Co-Cu.

2. Показано, что в магнитном отношении данные сплавы в исследованной области концентраций Co: $x=5\div 50$ ат.% многофазны; основными фазами являются парамагнитная фаза (обусловленная наличием отдельных атомов и сверхмалых кластеров Co, распределенных в матрице меди); магнито жесткая фаза, представляющая собой гранулы чистого (либо с незначительным содержанием меди) кобальта и имеющая высокие значения магнитной анизотропии; магнитомягкая фаза, идентифицированная как сплав Co_xCu_{100-x} с $x=24\div 34$ ат.%. Изучен характер образования магнитных фаз в зависимости от технологических параметров – эффективной толщины последовательно напыляемых слоев Co и Cu.

3. Обнаружение пересыщенного твердого раствора Co_xCu_{100-x} с $x=24\div 34$ ат.% является достаточно необычным и интересным результатом, поскольку при использовании технологии магнетронного распыления, как правило, получают системы с сегрегированными компонентами. Установлен метастабильный характер данного сплава.

4. Обнаружены максимумы на температурных зависимостях магнитосопротивления образцов. Установлена связь температуры максимума магнитосопротивления с температурой Кюри твердого раствора Co_xCu_{100-x} .

5. Показано, что в метастабильных сплавах Co-Cu наряду с тенденцией к химическому расслоению наблюдается тенденция к структурному упорядочиванию: внешнее воздействие с малой энергетикой, например, бомбардировка низкоэнергетическими ионами, инициирует оба этих процесса. Примером структурного упорядочивания является образование в областях с высокой концентрацией кобальта 4Н-структуры, впервые обнаруженной в системе сплавов Co(Cu) в данной работе.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Халяпин Д.Л. Гигантское магнитосопротивление в мультислойных и спин-вентильных структурах / Вестник КГТУ: Сборник научных статей аспирантов и студентов. / Под. ред. С.Г.Овчинникова. Красноярск: Изд-во КГТУ.– 1997. – Вып. 9. – С. 65-70.

2. Халяпин Д.Л. Аномальная зависимость магнитосопротивления и осцилляции температуры Кюри в мультислойных пленках Co/Cu. // Региональная научно-практическая конференция "Ставеровские чтения": Тез. докл. – Красноярск, 1998. – С. 52.

3. Khalyapin D. L., Kim P. D., Jeong Y.H., Turpanov I. A. Anomalous temperature dependence of magnetoresistance and magnetic properties of Co/Cu spatio-modulated heterogeneous thin films // Moscow International Symposium on Magnetism: Тез. докл. – М., 1999. – С. 184.

4. Халяпин Д.Л., Ким П.Д., Турпанов И.А. Магниторезистивные свойства мультислойных пленок Co/Cu со сверхтонкими слоями Co. // Труды межрегиональной конференции с международным участием "Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы". – Красноярск, 1999.

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ. В последние годы в физике растет объем исследований, связанных с изучением вещества в наноразмерном состоянии, а также с разработкой и активным внедрением в производство т.н. нанотехнологий. Поскольку пленочные технологии предоставляют обширные возможности по получению как сверхтонких, нанометровой толщины пленок, так и комбинированных пленочных гетероструктур с размерами структурных блоков или неоднородностей нанометрового масштаба, интерес к получению наноструктурированных объектов стимулировал небывалое развитие физики тонких пленок как в технологическом и экспериментальном плане, так и в плане фундаментального понимания явлений, наблюдаемых в пленочных наноструктурах.

Наибольший интерес к подобным материалам обусловлен открытием эффекта гигантского магнитосопротивления (ГМС) в металлических пространственно – модулированных системах, таких как мультислойные пленочные структуры (МСПС) и гранулированные пленки. Одной из наиболее интересных в этом отношении систем является система Co/Cu. Крайне низкая взаимная растворимость компонентов этой системы позволяет получать хорошо разграниченные слои или другие структуры подобного типа в пленочном исполнении. В то же время искусственно приготовленные пересыщенные твердые растворы, а также сверхтонкие слои или сверхмалые конгломераты атомов одного компонента в матрице или на поверхности другого проявляют ярко выраженные метастабильные свойства. Так, здесь можно наблюдать необычные магнитные свойства, например, состояние спинового стекла, или необычные структуры типа квазикристаллов и т.д. Все это вместе обусловило повышенный интерес к системе Co/Cu и, соответственно, огромное количество работ по пленкам Co/Cu различного состава в российской и международной научной печати.

Несмотря на известный факт, что Co и Cu не образуют устойчивых соединений, так как не смешиваются в термодинамически равновесных условиях, ряд авторов указывают на возможность взаимодиффузии на интерфейсе. Таким образом, интерфейсная область может приближаться по своим свойствам к сплаву, что ухудшает качество МСПС. При использовании технологии молекулярно – лучевой эпитаксии (МЛЭ) получение идеального интерфейса вообще практически невозможно, ширина интерфейса составляет как минимум 2 (по уточненным данным 3) атомарных слоя, или монослоя (МС). Имеются данные о возможности получения гладкого интерфейса в случае напыления пленок с высокими скоростями, но в этом случае встает вопрос о структуре самих слоев и сохранении качества МСПС в процессе роста.

В литературе, посвященной МСПС, имеется ряд работ, связанных с т.н. "гранулированными мультислойными пленками" (ГМП), представляющими собой МСПС, в которых магнитные слои выполнены не сплошными, а состоящими из отдельных гранул, распределенных в немагнитной проводящей матрице (иногда также встречается название квази-гранулированные ГМС

пленки). Подобные материалы имеют ряд преимуществ перед другими ГМС-структурами в плане улучшения низкочастотных характеристик, таких как чувствительность (величина эффекта ГМС на единицу величины приложенного поля), отсутствие гистерезиса магнитосопротивления и т.д. Таким образом, очевидны выгоды использования ГМП в качестве чувствительных датчиков слабых магнитных полей. ГМП интересны и с фундаментальной точки зрения, например, при изучении междоуслойной связи между подобными, как правило, случайно упорядоченными, гранулированными слоями. Однако задача приготовления ГМП структуры на основе относительно дешевой в производстве системы Co/Cu имеет свои трудности, связанные с формированием гранулированных слоев. Одним из возможных путей получения ГМП Co/Cu является уменьшение толщины слоя Co, приводящее при достижении определенных толщин к нарушению его сплошности. Однако, как показывает опыт, формирование мультислойной или тонкопленочной системы Co/Cu во многом определяется используемой технологией, поэтому для каждой технологии получения необходимо отдельно изучать возможности получения ГМП или МСПС с тонкими слоями.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ. Целью данной работы является изучение процесса формирования магнитных слоев в мультислойных пленках Co/Cu со сверхтонкими (~1 МС) слоями Co, полученных при использовании технологии магнетронного распыления. Действительно, конечная структура, а, следовательно, и свойства подобной системы, во многом будут определяться технологическими параметрами, изменяя которые можно получить различные системы, от сплава Co-Cu до МСПС и ГМП. Решение данной задачи связано как с фундаментальными проблемами, так и с вопросами дальнейшего совершенствования технологии получения ГМС-материалов. С одной стороны, исследование структуры и магнитных свойств подобных образцов позволит лучше понять процессы формирования магнитных Co-слоев в МСПС Co/Cu, в частности, процессы перемешивания атомов Co и Cu, возможные при использовании напылительных технологий и являющиеся вредными при производстве МСПС. С другой стороны, даже в случае формирования выраженных слоев Co толщиной ~1 МС данная система будет находиться в метастабильном, термодинамически неравновесном состоянии, и изучение данного материала, являющегося по сути сплавом Co-Cu, представляется важным для понимания условий формирования и свойств неравновесных метастабильных растворов.

Для выполнения поставленной задачи необходимо было выполнить следующие этапы работы:

- 1) Приготовить МСПС Co/Cu со сверхтонкими слоями Co и различными толщинами слоя Cu методом магнетронного распыления;
- 2) Провести структурную идентификацию полученных образцов с целью выяснения атомного упорядочения магнитных слоев и возможности описания системы как сплава, МСПС или ГМП;
- 3) Исследовать магнитные характеристики пленок полученных образцов;

Температура максимума магнитосопротивления, а, следовательно, и T_c сплава, зависящая от его состава, для образцов с $d_{Cu} > 6.8 \text{ \AA}$ меняется в пределах от комнатной и до температуры ниже 77 К. Анализ зависимости T_{max} от параметров напыления образцов показывает влияние обоих параметров – d_{Cu} и d_{Co} – на температуру максимума MR, т.е. на состав сплава: как увеличение d_{Cu} , так и уменьшение d_{Co} ведет к уменьшению T_c , а, значит, к формированию более бедного атомами Co сплава в процессе приготовления образцов. Рис. 9(а) и (б) показывают, как изменяется T_{max} при изменении d_{Cu} в случае практически постоянной эффективной толщины Co-слоя $d_{Co} = 3.1 \div 3.3 \text{ \AA}$ (а) и при изменении d_{Co} для образцов с эффективной толщиной Cu-слоя в диапазоне $d_{Cu} = 16 \div 19 \text{ \AA}$ (б).

Полученные для исследованных образцов температуры максимумов MR, а, следовательно, и температуры Кюри фазы сплава Co-Cu, имеют высокую временную стабильность, что говорит о постоянстве свойств и состава данных сплавов во времени. Измерения температурных зависимостей MR, повторенные через 1 и 2 года после первоначальных экспериментов, показали полное совпадение результатов с первоначальными. В то же время эксперименты с тепловым воздействием дают совершенно противоположный результат – уже кратковре-

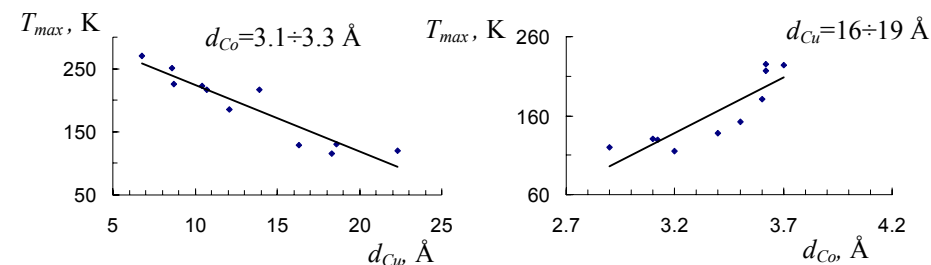


Рис. 9. а) зависимость T_{max} от эффективной толщины слоя меди d_{Cu} для $d_{Co} = 3.1 \div 3.3 \text{ \AA}$; б) зависимость T_{max} от d_{Co} для образцов с эффективной толщиной Cu-слоя в диапазоне $d_{Cu} = 16 \div 19 \text{ \AA}$.

менный низкотемпературный отжиг пленок при температуре $t = 100^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. приводит к значительному снижению величины магнитосопротивления при T_{max} (T_c), а отжиг при той же температуре в течение 1 ч. ведет к полному исчезновению эффекта. По-видимому, уже при температурах $\sim 100^\circ\text{C}$ начинаются процессы разложения сплава, приводящие к полной сегрегации атомов Co и Cu.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Прямыми структурными методами, а также на основе анализа данных магнитных измерений, проведена структурная идентификация конденсатов, приготовленных методом магнетронного ионно-плазменного распыления последовательным осаждением малых порций атомов Co и Cu на стеклянную

нескольких десятков – числа атомов и представляющих собой низкотемпературную парамагнитную фазу. В этой области толщин d_{Cu} наибольшее влияние на морфоструктуру образцов оказывает не d_{Cu} , а эффективная толщина Co-слоя. Это в наибольшей степени иллюстрирует значительное возрастание доли атомов Co, формирующих парамагнитную фазу при уменьшении d_{Co} до 2.9 Å в образце $[2.9_{Co}/17.6_{Cu}]_{120}$. Параметры всех фаз определены для всех образцов и представлены в диссертации.

Температурные зависимости магнитосопротивления, измеренные в малых полях $H < 500$ Э, показали крайне малую величину эффекта $MR \leq 3 \times 10^{-4}$ % для образцов с $d_{Cu} < 6.8$ Å в температурном диапазоне $T = 77 \div 300$ К. Начиная с образца $[3.2_{Co}/6.8_{Cu}]_{120}$ характер температурных зависимостей меняется: при определенной температуре T_{max} магнитосопротивление образца резко увеличивается и на зависимости $MR(T)$ появляется выраженный максимум. Наиболее ярко данная особенность проявляется в магнитных полях наименьшей величины, увеличение H ведет к уширению максимума и увеличению абсолютного

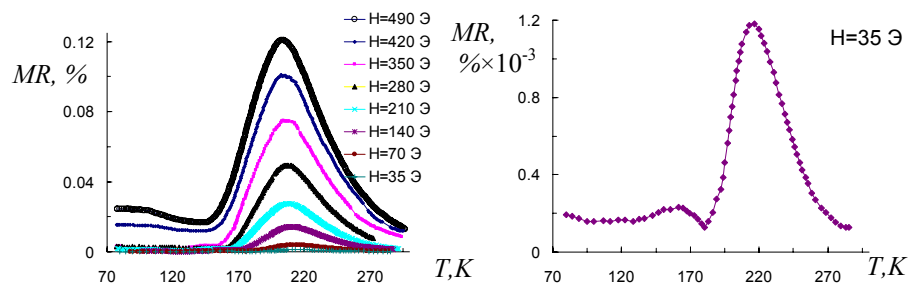


Рис. 8. Зависимость $MR(T)$ для различных значений величины поля H (а) и для $H=35$ Э (б). Образец $[3.2_{Co}/13.9_{Cu}]_{120}$.

значения величины эффекта. На рис. 8 для иллюстрации приводятся $MR(T)$ кривые образца $[3.2_{Co}/13.9_{Cu}]_{120}$, имеющего T_{max} примерно посередине исследуемого температурного диапазона. Все исследованные образцы имеют отрицательное магнитосопротивление при выбранных условиях эксперимента.

Сравнением результатов измерений $MR(T)$ зависимостей с результатами магнитных измерений было установлено хорошее совпадения температуры максимума магнитосопротивления, измеренного в малых полях $\sim 35 \div 70$ Э с температурой Кюри магнитомягкой фазы (сплава), полученной из анализа температурного хода намагниченности в поле $H=70$ Э: $T_{max} \approx T_c$. Таким образом, резкое увеличение MR можно объяснить, принимая во внимание флуктуации намагниченности и упорядочивающее действие магнитного поля (расхождение магнитной восприимчивости) в точке магнитного фазового перехода. Кроме того, при этой температуре изменяется температурный коэффициент сопротивления, что так же типично для магнитного фазового перехода.

4) Установить влияние мультислойности (периода модуляции системы) на магнитные свойства.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА диссертационной работы заключается в следующем:

1. Впервые в системе метастабильных сплавов Co-Cu получена двойная ГПУ (4H) структура. Показано, что метастабильные сплавы (твердые растворы) Co-Cu имеют тенденцию к самоорганизации (структурному упорядочению) при соответствующих энергетических условиях.
2. Показано, что в рамках используемой технологии получаемые образцы имеют многофазную структуру. Изучена связь между технологическими параметрами и фазовым составом образцов, определены магнитные и структурные характеристики данных фаз.
3. В составе образцов обнаружен метастабильный пересыщенный твердый раствор Co_xCu_{100-x} с $x=24 \div 34$ ат.% (одна из фаз). Установлена связь температурных максимумов магнитосопротивления с температурой Кюри данной фазы.
4. Разработана новая автоматизированная установка для измерения температурных зависимостей магнитосопротивления с высокой чувствительностью в температурном интервале $T=77 \div 300$ К.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ РАБОТЫ. Изучены структура и магнитные свойства пленок кобальт–медь, полученных последовательным магнетронным распылением малых порций Co и Cu, т.е. в технологических режимах, близких к используемым для получения мультислойных пленочных структур со сверхтонкими слоями Co (квази-гранулированных мультислойных пленок).

Результаты, полученные в работе, могут быть использованы:

1. для разработки технологии получения гранулированных мультислойных пленочных структур на основе кобальта и меди;
2. для дальнейшего совершенствования технологии получения материалов с ГМС на основе кобальта и меди;
3. для развития представлений о сплавообразовании в системе Co-Cu и процессах упорядочения метастабильных сплавов Co-Cu.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Результаты, изложенные в диссертации, представлялись и докладывались на следующих конференциях, симпозиумах, семинарах:

- Региональной научно-практической конференции "Ставеровские чтения", Красноярск, 1998.
- Московском международном симпозиуме по магнетизму MISM-1999, Москва.
- Межрегиональной конференции с международным участием "Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы", Красноярск, 1999.
- XVII международной школе-семинаре "Новые магнитные материалы микроэлектроники", Москва, 2000.

- Конференции молодых ученых Красноярского научного центра СО РАН, Красноярск, 2001.
- I и II Байкальских международных конференциях "Магнитные материалы", Иркутск, 2001, 2003.
- VI двустороннем Российско-Германском симпозиуме "Advanced materials with collective electronic phenomena", Новосибирск, 2002.
- Междисциплинарном международном симпозиуме "Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах О М А – 2003", Сочи, 2003.
- Всероссийской научно-технической конференции "Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы" (третьи Ставеровские чтения), Красноярск, 2003.
- IV национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов РСНЭ – 2003, Москва, 2003.
- Международной конференции Euro-Asian symposium "Trends in magnetism", Красноярск, 2004.

В целом работа докладывалась на научных семинарах кафедры технической физики Красноярского государственного университета, лаборатории магнитодинамики Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

Исследования по теме были выполнены при финансовой поддержке Фонда РФФИ (гранты 99-02-17816, 01-02-06112) и Красноярского краевого фонда науки (совместный грант РФФИ-ККФН 02-02-97704).

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА. Разработка и создание установки для автоматизированных измерений низкополевых температурных зависимостей магнитносопротивления $MR(T)$ проводилась при активном участии автора. Автором были проведены все измерения температурных зависимостей $MR(T)$ на данной установке. Автор также принимал непосредственное участие в проведении магнитных измерений на вибрационном и СКВИД-магнетометрах и в структурных исследованиях методами просвечивающей электронной микроскопии. Автором осуществлена математическая обработка результатов магнитных измерений и выполнен расчет структурных параметров системы на основе электронномикроскопических данных, а также анализ всех полученных данных, позволивший установить реальную структуру образцов.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ РАБОТЫ. Диссертация содержит введение, четыре главы, заключение и список литературы. Работа изложена на 130 страницах, включая 43 рисунка и 3 таблицы. Список литературы содержит 203 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ.

Во ВВЕДЕНИИ кратко обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель исследования и указаны задачи, решение

$T_B < T_c$ сплава. Температура Кюри T_c сплава Co_xCu_{100-x} может быть оценена из аппроксимации $M^2(T)$ на участке характерного уменьшения M зависимости $M_{H=70\text{Э}}(T)$. Определенные таким образом T_c сплава, действительно, во всех случаях оказались выше оцененных температур блокировки суперпарамагнитных частиц. Характерный "хвост" на зависимостях $M_{H=70\text{Э}}(T)$ в области температур $T > T_c$ объясняется откликом суперпарамагнитных частиц, чье поведение описывается функцией Ланжевена. Высокие значения полей анизотропии $H_a \sim 7$ кЭ, получаемые из приближения к насыщению низкотемпературных петель гистерезиса $M(H)$, также могут быть связаны с вкладом малых частиц, поскольку здесь могут играть большую роль такие эффекты как поверхностная анизотропия, напряжения (например, в случае эпитаксиальной связи с решеткой Cu) и т.д.

Таким образом, на основе анализа данных магнитных измерений складывается следующая картина морфологической структуры исследуемых образцов: при малой эффективной толщине Cu-слоя образцы представляют собой сплошную ферромагнитную (кобальтовую) пленку, медь в которой представлена,

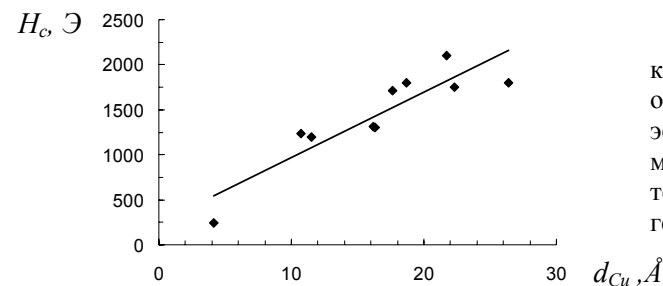


Рис. 7. Зависимость коэрцитивной силы для образцов $[d_{Co}/d_{Cu}]_{120}$ от эффективной толщины медного слоя d_{Cu} при температуре жидкого гелия.

скорее всего, в виде отдельных включений в матрицу Co и, возможно, в виде небольшого количества сплава Co(Cu). Увеличение d_{Cu} ведет к возникновению изолированных ферромагнитных областей, что проявляется как появление гистерезиса на кривых $M_{\perp}(H)$ при $d_{Cu}=4$ Å (рис. 5). Дальнейшее увеличение d_{Cu} ведет к все большей сегрегации ферромагнитных областей. Это подтверждает и характер зависимости $H_c(d_{Cu})$ (рис. 7), отражающий переход от ферромагнитной пленки с доменной структурой к системе однодоменных ферромагнитных областей, для которой H_c связана лишь с магнитной анизотропией. Наиболее полно можно описать морфологическую структуру образцов, для которых $d_{Cu} > 10$ Å. В этих образцах области (слои?) Co уже полностью изолированы друг от друга областями (слоями?) меди, а сами области Co имеют сложную морфоструктуру, состоящую из достаточно крупных кобальтовых частиц (или сплава Co(Cu) с большим содержанием Co) – суперпарамагнитной фазы, сплава Co_xCu_{100-x} с $x=24\div 34$ – низкотемпературной ферромагнитной фазы, которая связывает между собой частицы суперпарамагнитной фазы и вместе с ней ответственна за ферромагнитное состояние системы при низких температурах, и мелких кобальтовых кластеров, состоящих из малого – от одного до

типу, остаточная намагниченность уменьшается и исчезает сначала в направлении нормали пленки (при $d_{Cu}=8 \text{ \AA}$), а затем и в плоскости пленки, при $d_{Cu}=10.7 \text{ \AA}$. Все образцы с $d_{Cu}>10 \text{ \AA}$ (рис. 5(е)) имеют зависимости $M(H)$ суперпарамагнитного типа, характеризующиеся отсутствием гистерезиса и, в тоже время, достаточно высоким значением намагниченности $M \sim 200 \div 600 \text{ Гс}$ в полях $H=10 \text{ кЭ}$. Различие между полевыми зависимостями в плоскости пленки $M_{\parallel}(H)$ и по нормали к ней $M_{\perp}(H)$, по-видимому, связано с анизотропией формы магнитных гранул.

Анализ полевых зависимостей $M(H)$ для $d_{Cu}>10 \text{ \AA}$, измеренных при комнатной температуре (аппроксимация функцией Ланжевена), показал существование распределения по размерам суперпарамагнитных частиц. Определены основные размеры частиц в рамках модели бимодального распределения ($D_1 \sim 30 \text{ \AA}$ и $D_2 \sim 50 \div 60 \text{ \AA}$) и доля атомов кобальта, образующих данную (суперпарамагнитного типа) фазу, а также оценена температура блокировки этих суперпарамагнитных частиц.

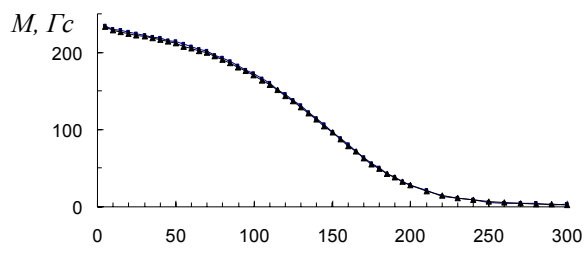


Рис. 6. ОП (■) и ОНП (▲) зависимости $M(T)$, измеренные в поле $H=70 \text{ Э}$ (СКВИД - магнетометр). Образец $[3.6_{Co}/16.2_{Cu}]_{120}$

Рис. 6 показывает типичные для образцов с $d_{Cu}>10 \text{ \AA}$ низкополевые зависимости $M(T)$, снятые в поле $H=70 \text{ Э}$ (СКВИД-магнетометр). Обращает на себя внимание практически полное совпадение ОП и ОНП зависимостей. Температурный ход намагниченности в поле $H=70 \text{ Э}$ может быть понят, если принять во внимание возможность формирования сплавов $Co-Cu$ в данной системе. Действительно, сплавы Co_xCu_{100-x} в диапазоне концентраций $24 \leq x \leq 34$ имеют температуру Кюри ниже комнатной [Childress J.R. and Chien C.L. // Phys. Rev. B. – 1991. – Vol.43. – P. 8089]. При этом низкотемпературные кривые $M(H)$, приведенные в этой работе, показывают высокие значения восприимчивости в малых полях, т.е. в поле $H=70 \text{ Э}$ намагниченность данных сплавов составляет не менее $M_S/2$. Поэтому можно считать, что температурные зависимости $M(T)$ (как ОП, так и ОНП), снятые в поле $H=70 \text{ Э}$, отражают температурный ход намагниченности насыщения данной магнитомягкой фазы. Суперпарамагнитные частицы, описанные выше, оказываются не изолированными друг от друга, а связанными посредством данной магнитомягкой фазы, и при низких температурах (ниже T_c рассматриваемого сплава Co_xCu_{100-x}) образуется ферромагнитная система. Нагрев до температур выше T_c указанного сплава ведет к потере обменной связи между частицами и их переходу в суперпарамагнитное состояние, если их

которых необходимо для выполнения работы. Указана практическая значимость данного исследования.

ГЛАВА 1. В первой главе описывается современное состояние исследования МСПС Co/Cu , а также рассматривается вопрос о возможности образования твердых растворов (сплавов) $Co-Cu$. В начале гл.1 внимание уделено тонким пленкам Co – особенностям магнитного состояния, а также изучению роста Co на Cu и Cu на Co и формированию Co/Cu интерфейса. Описываются эффекты, наблюдаемые в магнитных мультислойных и гранулированных пленочных структурах, показывается связь специфических свойств МСПС (обменная связь, ГМС) со структурным состоянием и качеством мультислойной пленки Co/Cu (кристаллографической ориентации слоев, текстуры, грубости интерфейса и т.д.). Часть первой главы посвящена сплавообразованию в системе $Co-Cu$ – возможности получения метастабильных твердых растворов $Co-Cu$ и образованию структурно-упорядоченных фаз метастабильных сплавов $Co-Cu$. В конце главы показана практическая важность гранулированных мультислойных пленок, а также указаны трудности их получения на основе системы $Co-Cu$. В целом, глава 1 обосновывает актуальность поставленной задачи и выбор методики получения образцов.

ГЛАВА 2. В данной главе описываются технологии, использованные при приготовлении образцов для исследования, а также используемые в работе экспериментальные методы. Образцы были получены методом магнетронного ионно-плазменного распыления на промышленной установке "Оратория-5", адаптированной для распыления металлических материалов. Распыление велось с двух магнетронов постоянного тока, расположенных в вакуумной камере так, что их зоны распыления не перекрывались. Подложки из покровного стекла последовательно проходили перед магнетронами, в результате осуществлялось последовательное осаждение порций атомов Co и Cu . Скорость осаждения атомов составляла $\sim 3.5 \text{ \AA}/с$, базовый вакуум $P_{баз} \approx 5 \times 10^{-6}$ Торр, рабочий - $P_{Ar} \approx 2 \times 10^{-4}$ Торр. Количество осаждаемых (за время прохождения мимо соответствующего магнетрона) атомов соответствовало эффективной толщине Co -слоя $d_{Co} \approx 3.5 \text{ \AA}$, тогда как эффективная толщина слоя Cu варьировалась в пределах $d_{Cu} \approx 3 \div 30 \text{ \AA}$ (далее в работе образцы обозначаются как $[d_{Co}(\text{ \AA})/d_{Cu}(\text{ \AA})]_n$. Под этим обозначением понимается не МСПС Co/Cu с четко определенной толщиной слоев d_{Co} и d_{Cu} . Значения d_{Co} и d_{Cu} соответствуют эффективным толщинам, связанным с количеством атомов Co (или Cu), напыленных за один акт послойного распыления, и устанавливаются на основе данных рентгенофлуоресцентного анализа, обозначая тем самым технологические параметры получения образцов, но не их реальную структуру. Выяснению реальной структуры посвящена данная диссертационная работа.). Количество циклов последовательного распыления Co и Cu для всех образцов составляло $n=120$.

Далее в этой главе описываются методики, используемые для структурной идентификации образцов (рентгеновская дифракция и методы просвечивающий электронной микроскопии – ПЭМ), определения химсостава (метод рентгеновской флуоресценции и энергодисперсионного спектрального

анализа), методы измерений магнитных характеристик образцов (ЯМР-анализ, измерения магнитных свойств на вибрационном и СКВИД-магнетометрах). Подробно описаны методика измерения температурных зависимостей магнитосопротивления в низких полях с использованием низкочастотного (квазистатического) магнитного поля и автоматизированная установка для проведения данных измерений. Также подробно описана технология ионного травления, используемая для приготовления проб для ПЭМ-исследований.

ГЛАВА 3 содержит результаты исследований полученных пленок Co-Cu структурными методами. Ввиду малой чувствительности использованных методов рентгеноструктурного анализа, связанной с малым количеством материала, основные исследования были проведены методами ПЭМ.

На рис. 1 представлены характерная для исследуемых образцов картина электронной дифракции с области $\sim 3000 \text{ \AA}$ и темнопольное изображение, построенное в дифрагировавшем луче, соответствующем кольцу максимальной интенсивности. На основе анализа результатов ПЭМ-исследований установлена ГЦК-структура образцов. Параметр решетки (определенный по положениям максимумов интенсивности дифракционных колец) для образцов с высоким содержанием меди (эффективной толщиной $d_{Cu} > 10 \text{ \AA}$) соответствует параметру решетки чистой меди, при малых значениях d_{Cu} – смещается в сторону параметра решетки кобальта. Характерный размер кристаллитов меняется от 10 \AA

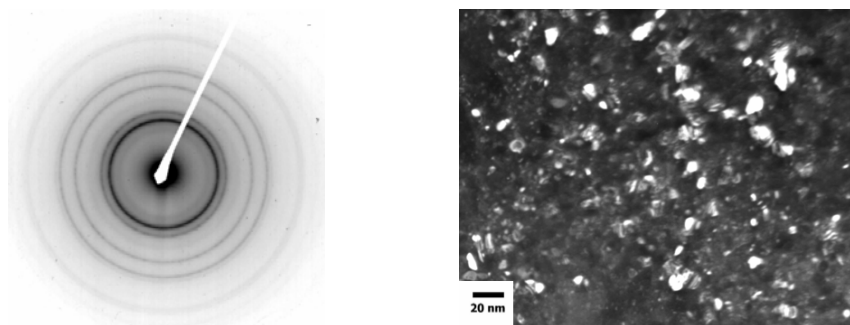


Рис. 1. Картина электронной дифракции и темнопольное изображение, полученные на образце $[3.6Co/16.2Cu]_{120}$.

15 \AA до $\sim 150 \text{ \AA}$ (см. рис. 1). Однако исследования, проведенные структурными методами, оказались недостаточными для полной структурной идентификации образцов. С одной стороны, дифракционные кольца имеют вполне определенные положения максимумов интенсивности, предполагающие существование сплава с определенной постоянной решетки, с другой – ширина колец (распределение интенсивностей), сравнивая с разницей в длинах волновых векторов для соответствующих рефлексов массивных Co и Cu (разница в параметрах решетки a_{Cu} и a_{Co} составляет $\eta=2\%$), не позволяет делать

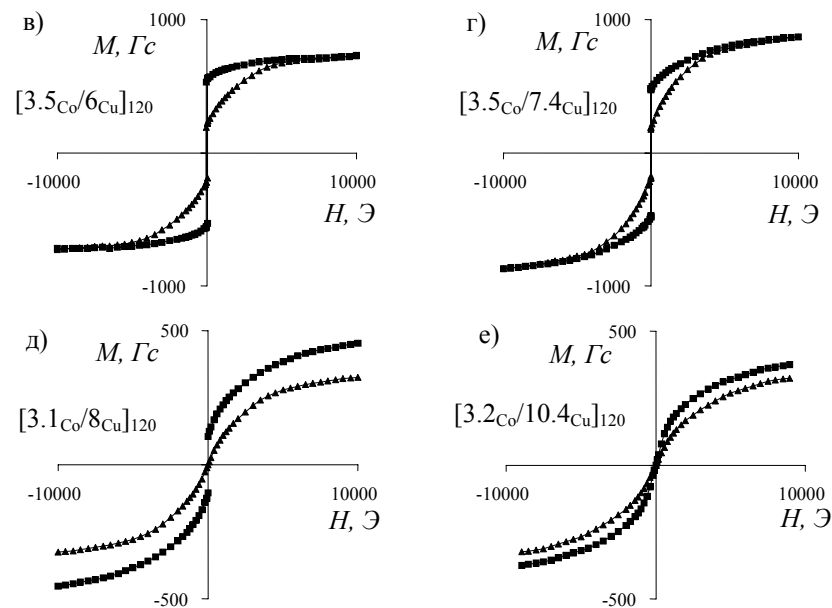


Рис. 5. Изменение характера $M(H)$ зависимостей для исследованных образцов с изменением d_{Cu} при комнатной температуре. Кривые (\blacksquare) измерены в плоскости пленки, (\blacktriangle) – в направлении нормали.

На рис. 5. показаны зависимости $M(H)$, полученные при комнатной температуре. При малых значениях эффективной толщины медной прослойки петля ферромагнитная, прямоугольная, с $H_c \sim 15 \text{ \AA}$. Намагничивание в направлении, перпендикулярном плоскости пленки, показывает влияние сильного размагничивающего поля, размагничивающий фактор образца $N \sim 4\pi$, что соответствует сплошной пленке. С увеличением d_{Cu} прямоугольность петли уменьшается, при перемагничивании по нормали к пленке возникает гистерезис с отличным от нуля значением остаточной намагниченности. Подобный характер зависимостей может быть объяснен как нарушение сплошности ферромагнитной составляющей пленочного образца и возникновение изолированных ферромагнитных областей, имеющих свой размагничивающий фактор. H_c увеличивается и для образцов $[3.5Co/4.2Cu]_{120}$ и $[3.5Co/6Cu]_{120}$ составляет $H_c \approx 40 \text{ \AA}$. Дальнейшее увеличение d_{Cu} ведет к уменьшению остаточной намагниченности в плоскости пленки $M_{r\parallel}$ и возрастанию остаточной намагниченности в направлении нормали $M_{r\perp}$, а также к уменьшению H_c . Не исключается формирование достаточно мелких (суперпарамагнитного типа) кластеров, чья полевая зависимость может быть описана функцией Ланжевена, однако для значений $d_{Cu} < 7 \text{ \AA}$ их вклад в общую намагниченность образца пренебрежимо мал. При дальнейшем увеличении d_{Cu} характер $M(H)$ зависимостей все ближе приближается к суперпарамагнитному

Рис. 3. Типичная зависимость намагниченности $M(T)$ для образцов с $d_{Cu} > 10 \text{ \AA}$, в поле $H=10 \text{ кЭ}$ (■). Дополнительные кривые показывают возможный вклад в общий сигнал низкотемпературной парамагнитной фазы (—) и суммарный вклад всех остальных магнитных фаз образца (---).

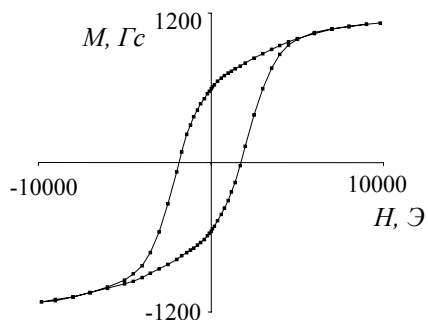
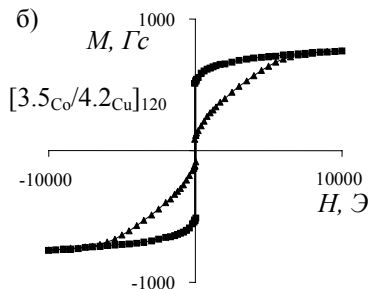
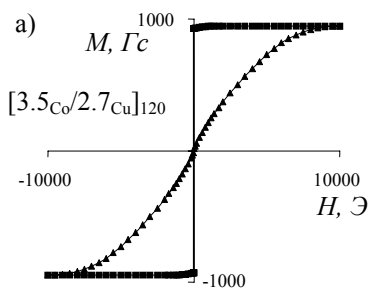


Рис. 4. Характерный вид петли гистерезиса исследованных пленок при $T=4.2 \text{ К}$. Образец [3.7Co/18.7Cu]₁₂₀.

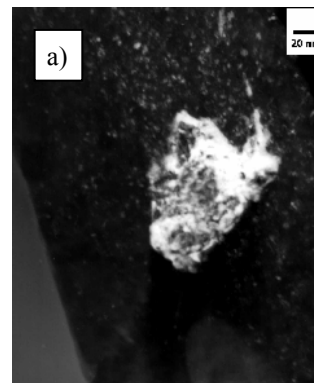
Полевые зависимости $M(H)$, полученные при температуре жидкого гелия (рис. 4), могут быть скорректированы путем вычета вклада, соответствующего парамагнитной фазе. В этом случае получают типично ферромагнитные петли гистерезиса, с намагниченностью, близкой к насыщению в полях $H=10 \text{ кЭ}$.

Таким образом, могут быть определены параметры низкотемпературного ферромагнитного состояния системы – M_S , H_C и – из анализа высокополевой части кривой (приближения к насыщению) – величины поля локальной анизотропии H_a ($H_a = 5 \div 7 \text{ кЭ}$ для исследованных образцов).



заключение об отсутствии других фаз с несколько отличными параметрами решетки, например гранул чистого кобальта. Возможно также, что кобальт, технологически напыляемый слоем с эффективной толщиной менее 2 МС , структурно организован в гранулы наименьшего размера ($\sim 10 \text{ \AA}$) и в этом случае сказывается размерный эффект, ведущий к размытию соответствующих дифракционных колец и их нивелированию на фоне более интенсивных, связанных с гранулами Cu-фазы (или фазы с большим содержанием Cu). В большей мере подобная картина может соответствовать случаю высокого содержания меди в образце (больших эффективных толщин Cu-слоя); заметное смещение максимумов интенсивности дифракционной картины в сторону центра (т.е. в сторону кобальта) для образцов с меньшим содержанием Cu свидетельствует об имеющих место процессах сплавообразования или же подстройки параметров решетки друг под друга, что, однако, не исключает и возможности существования гранул Co и Cu малого размера.

Интересные результаты получены при исследовании поперечного среза пленки, проведенного на образце [3.1Co/16.3Cu]₁₂₀. Особенности используемой технологии ионного травления ведут к значительно большему времени воздействия ионного пучка энергией $E_{ion} = 4.7 \text{ кэВ}$ на материал образца в случае подготовки пробы для изучения поперечного среза пленки ($\sim 1.5 \text{ ч}$ против $\sim 10 \text{ мин}$ в случае обычной (планарной) геометрии эксперимента). В результате длительного воздействия ионного пучка структура композита кардинальным образом изменилась: размер кристаллитов увеличился до $1000 \div 2500 \text{ \AA}$ и картины дифракции приобрели точечный характер (рис.2). Дифракционная картина, представленная на рис.2(б) расшифрована как дифракция на кристаллите, имеющем ГЦК-структуру с параметром решетки $a=3.61 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с постоянной решетки массивной Cu. Структура



кристаллита, электронная дифракция на котором представлена на рис 2(в), расшифрована как ГПУ с параметрами решетки $a=2.52$, $c=7.8$, т.е. $c/a=3.1$, что практически в 2 раза превышает соответствующее значение идеальной ГПУ структуры. Из этого можно сделать вывод, что данный кристаллит имеет двойную ГПУ (4H) структуру с последовательностью плотноупакованных слоев АВАСАВАС...

Отличия в наблюдаемой структуре поперечного среза пленки в сравнении со структурой, изученной в планарной геометрии, без сомнения связаны с особенностями технологии ионного травления. В

рассматриваемом случае подготовки образцов для исследования поперечного среза

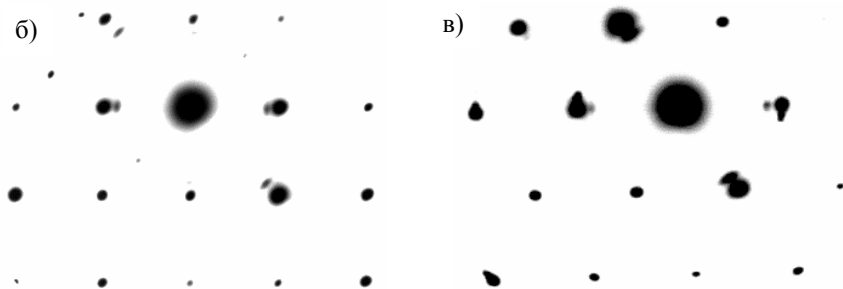


Рис. 2. Темнопольное изображение участка пленки (а), соответствующая ему дифракционная картина (б) и дифракционная картина, полученная с другого участка данной пленки (в). Поперечный срез пленки, образец $[3.1_{Co}/16.3_{Cu}]_{120}$.

пленки воздействие ионного пучка привело не только к удалению части материала, но также и к модификации его структуры, инициировав процесс рекристаллизации. В результате характерный размер кристаллитов увеличился на порядки от исходных значений. Кроме того, при этих процессах не исключается и возможность перемешивания атомов (диффузии) и протекания процессов самоорганизации.

Скорее всего, наблюдаемые на рис. 2 дифракционные картины связаны с химическим расслоением исходного образца в процессе обработки. Наиболее правдоподобно данные картины могут быть объяснены следующим образом: из исходных разориентированных гранул, возможно, различающегося состава в процессе рекристаллизации были сформированы гранулы сплава Co-Cu. Одновременно с рекристаллизацией имели место также и диффузионные процессы, преимущественно направленные на химическое расслоение системы. В работах, посвященных изучению разложения метастабильных сплавов (твердых растворов) Co-Cu, говорится о формировании областей практически чистых кобальта и меди с крайне малыми концентрациями примесей. По-видимому, в нашем случае также в результате диффузии, вызванной бомбардировкой ионами Ag, были сформированы области с преимущественным содержанием атомов Co либо Cu (малой и значительной концентрацией Co C_{Co}), оформленные в виде отдельных кристаллитов. Дифракционная картина, соответствующая ГЦК-решетке наблюдалась с гранулы сплава Cu(Co), имеющего низкую концентрацию кобальта (преимущественное содержание атомов Cu). Напротив, возникновение 4Н-структуры связывается с областью значительной концентрации атомов Co C_{Co} . Процессы диффузии, вызванные бомбардировкой ионами Ag, привели к формированию перенасыщенного твердого раствора Co(Cu), в результате чего свободная энергия системы повысилась, т.к. сплавы Co(Cu) обладают положительной энтальпией смешения. В этом случае формирование двойной ГПУ 4Н-структуры может рассматриваться как способ понижения термодинамического потенциала G перенасыщенного твердого раствора: $G(\text{ГЦК}) > G(\text{двойная ГПУ})$. Следует отметить, что сплавы на основе Co характеризуются низкой энергией дефектов

упаковки, что является причиной наблюдаемой в этих сплавах тенденции к формированию многослойных решеток. Отметим также, что образование двойной ГПУ структуры ранее было обнаружено в случае чистого Co при высоких температурах и давлениях.

Процесс рекристаллизации, вызванный длительным облучением образца низкоэнергетическими ионами Ag, по-видимому, связан с изначальной метастабильностью образца, а именно с его нанокристаллической структурой. При малых размерах кристаллитов в системе имеется избыток энергии, связанный с большой долей поверхностных атомов (по отношению к объемным) и обусловленной этим поверхностной энергией. Бомбардировка ионным пучком приводит к укрупнению кристаллитов и усилению химической диффузии атомов. Поэтому укрупненные кристаллиты представляют собой сплав Co(Cu) и Cu(Co).

ГЛАВА 4. Данная глава содержит результаты изучения магнитных свойств образцов. На большой серии образцов, отличающихся эффективной толщиной медного слоя d_{Cu} были измерены: петли гистерезиса при температуре жидкого гелия, полевые зависимости намагниченности $M(H)$ при комнатной температуре, температурный ход намагниченности $M(T)$ в поле $H=70$ Э после охлаждения образца в присутствии поля (ОП) и в нулевом поле (ОНП), а также температурный ход намагниченности $M(T)$ в поле 10 кЭ.

Совокупный анализ данных магнитных измерений позволил выяснить магнитную структуру образцов и установить распределение атомов Co в составе образцов, т.е. уточнить их реальную структуру в зависимости от технологических параметров получения – эффективных толщин слоев d_{Cu} и d_{Co} .

Температурные зависимости $M(T)$, полученные в поле 10 кЭ (рис. 3), имеют в области низких температур участки быстро уменьшающейся с ростом температуры намагниченности, свидетельствующие о присутствии значительной доли парамагнитной составляющей в исследуемых образцах. Аппроксимируя на начальном отрезке полученную экспериментальную зависимость функцией Ланжевена можно определить средний размер парамагнитного кластера (1÷7 атомов для разных образцов) и оценить долю атомов Co, формирующих данную парамагнитную фазу.

