

УДК 537.622.4

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ДВУХСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК Co/Cu и Co/Cr

М. Маршалек\*, С.И. Проценко, А.Н. Чорноу

\*Институт ядерной физики им. Г. Неводничански, г. Краков, Польша;  
Сумский государственный университет, г. Сумы, Украина

Представлен анализ литературных и экспериментальных данных об особенностях фазового и структурного состояния конденсата Co в двухслойных пленочных системах Co/Cu/П и Co/Cr/П (П - подложка). Сделан вывод, что в первом случае в пленках, прошедших отжиг до  $T_{отж} < 600$  К, наблюдаются ГЦК-Cu, ГПУ-Co и ГЦК-т.р. (Cu - Co), а при  $T_{отж} > 600$ -ГЦК-Cu, ГЦК-т.р. (Cu - Co) и ГПУ Co в виде малых частиц, образовавшихся при частичном распаде т.р. В случае пленок Co/Cr/П наблюдается двухфазный состав ГПУ-Co и ОЦК-Cr (квазиэвтектика).

### ВВЕДЕНИЕ

Чрезвычайный интерес к пленочным гранулированным сплавам, которые получают путём одновременного осаждения двух несмешивающихся в массивном состоянии металлических компонентов, один из которых является магнитным (например, Co, Ni, Fe), а другой - немагнитным (например, Si или Ag), связан с открытием в них эффекта гигантского магнетосопротивления (ГМС) [1-7]. Поскольку в многослойных пленках Co/Cu/П (П - подложка) реализуются [8] элементы гранулированного состояния, то в последнее время эти пленочные структуры активно используются как материал с ГМС (см., например, [10-14]) или как фрагмент [15] спин-вентильных структур типа (Co/Tb)<sub>n</sub>/Co/Cu/Co.

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию фазового состава и кристаллической структуры гранулированных сплавов Co<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub> [6,7] или многослойных пленочных структур Co/Cu/П [8,11], элементного состава и диффузионных процессов [15,16], ряд вопросов, связанных с фазообразованием в мультислоях Co/Cu, остается малоизученным.

В связи с этим цель настоящей работы состояла в экспериментальном изучении фазового состава двухслойных пленок Co/Cu/П и Co/Cr/П(П - NaCl, пленка С) и термодинамическом анализе особенностей фазово-структурного состояния тонкой пленки Co (3...10 нм), состоящей из еще неосаженных островков на поверхности пленки Cu и Cr.

### 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В отличие от работ [6-8,11], в которых пленочные структуры получались методом ВЧ ионного [8] и магнетронного распыления [11] или электрохимического осаждения гранулированных сплавов [6,7], нами, как и в работах [12-14], при-

менялось резистивное (Cu, Cr) и электронно-лучевое испарение (Co). Рабочий вакуум составлял  $10^{-4}$  Па (установка ВУП 5М). Толщина пленок Cu и Cr 15...30 нм, а конденсатов Co 3...10 и 40 нм. Выбор пленки Cu в качестве нижнего слоя обоснован во введении, а выбор пленок Cr был продиктован желанием сделать более обобщающие выводы относительно фазового состояния кластеров и островков Co на металлических подложках. Пленочные образцы, полученные при  $T_n \cong 300$  К, отжигались до 5 мин при  $T_{отж} = 500, 600, 700$  и 900 К и после охлаждения до комнатной температуры подвергались электронно-микроскопическим и дифракционным исследованиям (микроскоп ЭММА 4). Толщина тонких образцов оценивалась путем экстраполяции градуированной зависимости пропускания света от толщины, полученной интерференционным методом. Результаты исследований состоят в следующем.

Однослойные пленки Cu, Cr и Co имеют соответственно ГЦК-, ОЦК- и ГПУ- решетку. Поскольку частицы и островки пленки очень малы (порядка 1...10 нм), то в них отсутствуют дефекты упаковки (ДУ), которые могут быть центрами зарождения кристаллитов ГЦК-фазы.

При увеличении толщины пленки Co до 10 нм или при отжиге  $T_{отж} = 600...700$  К в системе Co/Cu происходит укрупнение островков, появление ДУ и, как следствие этого, - появление на электронограммах относительно слабых линий (220) и (311), соответствующих ГЦК-Co. Необходимо особенно подчеркнуть, что появление этих отражений от образцов, прошедших отжиг до 600 К, нельзя связывать с полиморфным ГПУ→ГЦК-переходом, поскольку в массивных образцах он происходит при  $T = 690$  К, а в малых чпстицах в результате проявления фазового размерного эффекта (см. разд. 2) может произойти при  $T \geq 600$  К. В образцах Co/Cu линия (111) ГЦК-Co не фиксируется, но на месте линии (111) ГЦК-Cu с  $d_{111} = 0,208$  нм появляется линия с  $d_{hkl} = 0,205$  нм, что является средним между  $d_{111}$  (Cu) и  $d_{111}$  (ГЦК-Co)  $= 0,203$  нм (табли-

ца). Дальнейшее увеличение температуры отжига до 600...700 К обуславливает увеличение  $d_{111}$  до значения 0,213 нм, что можно объяснить образованием метастабильного твердого раствора (т.р.) на основе ГЦК-решетки меди (так называемая  $\beta$ -фаза (Cu-Co) [9].

Пленки Co/Cu с эффективной толщиной конденсата Co  $d \approx 3...10$  нм, прошедшие отжиг до 900 К, скорее всего, двухфазные (ГЦК-т.р. Cu-Co и следы ГПУ-Co (рис. 1,а)).

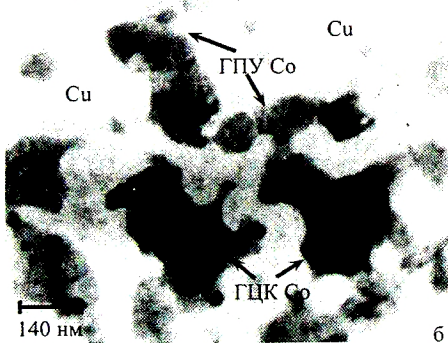
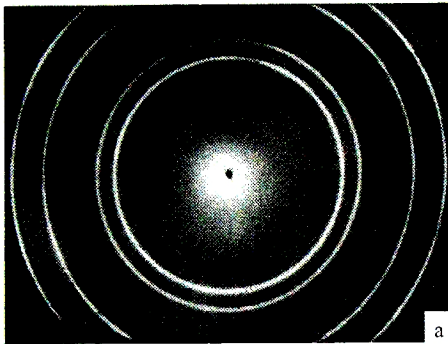


Рис.1. Электрограмма от ГЦК т.р. Co-Cu (а) и микроструктура двухслойной пленки Co(40)/Cu(30), отожженной до 900 К и охлажденной до 300 К (б). В скобках указана толщина в нанометрах

Так как параметр ГЦК-решетки  $a=0,362$  нм несколько (в пределах точности измерения  $\Delta a = \pm 0,001$  нм) больше по сравнению с параметром  $a_0 = 0,3608$  нм для массивной меди, то можно

**Расшифровка электрограмм от образцов Co/Cu, прошедших термообработку**

$T_{отж} = 500$ К				$T_{отж} = 900$ К			
l, отн.ед.	d, нм	hkl	Фаза	l, отн.ед.	d, нм	hkl	Фаза
О	0,249	111	Cu <sub>2</sub> O	О	0,250	111	Cu <sub>2</sub> O
Ср	0,219	100	ГПУ-Co	О	0,210	111	ГЦК-(Cu-Co)
С	0,205	111	ГЦК-Cu, ГЦК-Co	О	0,190	101	ГПУ-Co
Ср	0,190	101	ГПУ-Co	С	0,181	200	ГЦК-(Cu-Co)
-	-	200	ГЦК-Co	О.сл	0,153	220	Cu <sub>2</sub> O
Ср	0,126	220,110	ГЦК-Cu, ГПУ-Co	Ср	0,130	220	ГЦК-(Cu-Co)
Ср	0,107	311	ГЦК-Cu	сл	0,128	220	ГЦК-Cu
-	-	-	-	Ср	0,111	311	ГЦК-(Cu-Co)
-	-	-	-	сл	0,109	311	ГЦК-Cu

сделать вывод, что твердый раствор при охлаждении до температуры 300 К распадается не полностью (см. таблицу). Подтверждением этого служит очень слабая интенсивность линий (101) и (110) ГПУ-Co (на рис.1,а они не проявляются), а также наблюдение на электрограммах близких линий (220) и (311) от т.р. и ГЦК-Cu (создается впечатление, что эти линии образовались попарно в результате расщепления одной линии). Хотя необходимо отметить, что такое «расщепление» наблюдается в какой-то мере уже в образцах, прошедших отжиг до температуры 600...700 К, причем, если оно не наблюдается в случае линий (111) и (200), то лишь из-за недостаточной разрешающей дифракционной способности микроскопа. Таким образом, наблюдение двух ГЦК-решеток, одна из которых соответствует Cu, является подтверждением образования твердого раствора (Cu-Co). Анализируя эти данные в совокупности с результатами [6, 8, 11, 18], мы приходим к выводу, что после распада метастабильного т.р. микрокристаллиты ГПУ-Co локализируются в объеме пленки Cu. Отметим, что аналогичный эффект не наблюдается в случае пленочной системы Co/Cr, фазовый состав которой соответствует ГПУ-Co и ОЦК-Cr, из-за отсутствия какой-либо взаимной растворимости (кроме зернограничной диффузии) этих элементов.

На рисунке 1,б проиллюстрирован случай, когда пленка ГПУ-Co имеет сравнительно большую эффективную толщину ( $d \approx 40$  нм). После отжига до 900 К она состоит из островков ГЦК-Co, которые застabilизировались при охлаждении, и ГПУ-Co. Средний размер образований из островков имеет величину от 16...18 до 190±200 нм. В то же время, судя из характера электрограмм, часть атомов Co принимает участие в образовании ГЦК т.р. на основе ГЦК решетки Cu.

## 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В связи с полиморфизмом Co в массивных образцах представляется целесообразным проанализировать вопрос о фазовом размерном эффекте в пленках Co, сконденсированных на металлический подслои. Согласно [19] (см. более подробно в [20]) снижение температуры полиморфного ГПУ→ГЦК-перехода при уменьшении эффективной толщины (или размера островка) можно записать таким образом:

$$\frac{\Delta T'}{T_0} = \frac{T_0 - T'}{T_0} = \frac{(\sigma_1 - \sigma_2) + (\sigma_{13} - \sigma_{23})}{d^* \cdot \lambda_{12}}, \quad (1)$$

где  $T_0$ ,  $T'$  – температура полиморфного перехода в массивном Co и в пленке Co, находящейся на поверхности металлической пленки;  $\lambda_{12}$  – теплота перехода;  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия (пояснение на рис.2);  $d^*$  – критическая толщина перехода.

Соотношение (1) можно преобразовать к виду:

$$\frac{\Delta T'}{T_0} = \frac{\Delta T}{2T_0} + \frac{(\sigma_1 - \sigma_2)}{d^* \cdot \lambda_{12}}, \quad (2)$$

где  $\Delta T$  – снижение температуры перехода в свободной пленке Co.

Анализ соотношения (2) позволяет сделать такие выводы:

- при выполнении равенства  $\sigma_{31} = \sigma_{23}$  понижение температуры перехода  $\Delta T'$  будет в два раза меньше по сравнению с  $\Delta T$ ;
- при  $\sigma_{31} < \sigma_{23}$   $\Delta T'$  будет меньше  $\Delta T$  более чем в два раза, и может возникнуть ситуация, когда ГЦК-Co не будет образовываться;
- при обратном неравенстве  $\sigma_{31} > \sigma_{23}$  теоретически возможно более значительное снижение температуры перехода по сравнению с первым случаем.

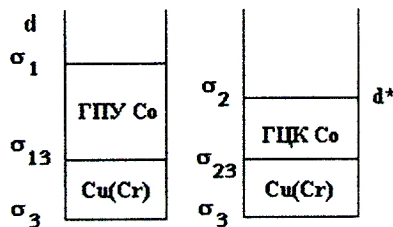


Рис.2. Изменение условий фазового равновесия ГПУ- или ГЦК-Co на поверхности металлической пленки

Исходя из полученных нами результатов, можно сделать вывод, что в случае пленочной системы Co/Cr однозначно, а в случае системы

Co/Cu – возможно не происходит образование ГЦК Co. Метастабильный ГЦК-т.р. Cu-Co, скорее всего, образуется на основе ГЦК-Cu. Эти выводы в какой-то мере подтверждаются данными работ [21] и [22], согласно которым в двухслойных пленках Co/Cr/P и Co/Pd/P ГЦК-Co не образуется.

В работе [18] исследована структурная стабильность адсорбционных атомов и кластеров Co на поверхности (100) Cu методом молекулярной динамики. Было установлено, что при нанесении атомов Co на поверхность Cu образуется поверхностный сплав. Энергия системы Co/Cu сильно понижается в том случае, когда атомы Co находятся внутри слоя Cu, а не в виде адсорбционного атома на поверхности. Еще более сильная стабилизация данной пленочной системы происходит, когда атомы Co образуют кластеры в глубинных слоях пленки Cu. Этот вывод полностью согласуется с результатами работы [6], в которой анализировались способы включения частиц Co в моно- или поликристаллическую пленку Co.

### ВЫВОДЫ

Результаты данной работы можно сформулировать таким образом:

- пленочная система Co/Cu при  $T_{отж} < 600$  К состоит из ГЦК-Cu, ГПУ-Co и т.р. ГЦК-(Cu-Co); появление в отдельных случаях слабых отражений на электронограммах, которые соответствуют ГЦК-Co, связано не с полиморфным ГПУ→ГЦК-переходом, а с появлением дефектов упаковки в пленке Co;
- при отжиге системы Co/Cu до 900 К и последующем охлаждении до 300 К т.р. частично распадается, в результате чего в объеме пленки Cu формируются частицы ГПУ-Co;
- в пленочной системе Co/Cr во всем исследованном интервале толщин и температур отжига формируется квазиэвтектика, состоящая из ГПУ-Co и ОЦК-Cr;
- особенности фазово-структурного состояния изученных пленочных систем вполне объяснимы в рамках термодинамического и энергетического анализа.

Работа была частично поддержана Фондом стипендии им. Я. Мианковского и Польским Фондом поддержки науки. За это один из авторов (Проценко С.И.) выражает искреннюю благодарность.

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Иноуз, Х.Ито, И.Асано и др. //ФММ. 1996, т. 79, вып.7, с. 54–64.
2. Ш. Ковач, Б. Дини, С.Р. Тейгзейра и др. //ФММ. 1995, т. 79, вып.1, с. 98–109.
3. Ю.В.Кудрявцев, А.Н.Погорельый //ФММ. 1996, т. 81, вып.6, с. 96–108.

4. А.Г. Равлик, Б.А. Авраменко, Л.И. Лукашенко //Тонкие пленки в электронике. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2001, с. 55–56.
5. Б.А. Авраменко, С.Б. Малыхин, А.Г. Равлик и др. //Тонкие пленки в электронике. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2002, с. 57–60.
6. О.И. Касютич, В.М. Федосюк, Т.А. Точицкий //Поверхность. 2002, № 3, с. 34–41.
7. В.М. Федосюк, Х.И. Блайт, О.И. Касютич //Поверхность. 2000, № 3, с. 62–65.
8. В.О. Васьяковский, А.А. Ювченко, В.Н. Лепановский и др. //ФММ. 2002, т. 93, № 3, с. 43–49.
9. В.О. Васьяковский, Н.Н. Щеголева, В.Н. Лепановский и др. //Изв. Вузов. Физика. 2002, № 12, с. 35–42.
10. W. Oepts, M.A.M. Gijis, A. Reinders et al. //Phys Rev. B. 1996, v. 53, № 21, p. 240–243.
11. Л.А. Чеботкевич, Ю.Д. Воробьев, И.Н. Буркова и др. //ФММ. 2000, т. 89, № 3, с. 56–61.
12. M. Marszalek, J. Jaworski, A. Michalik et al. //J.Magnetizm and Mag. Mat. 2001, v. 226–230, p. 1735–1737.
13. M. Marszalek, J. Jaworski, Z. Stachura et al. //Phys. Stat. Sol. (a). 2002, v. 189, № 3, p. 653–658.
14. M. Marszalek, J. Jaworski, J. Lekki et al. //Surf. Scien. 2002, v. 507–510, p. 346–350.
15. А.В. Свалов, П.А. Савин, Г.В. Курляндская и др. //ЖТФ. 2002, т. 72, вып. 8, с. 54–57.
16. M. Suzuki, Y. Taga, A. Goto et al //Phys. Rev. B. 1994, v. 50, № 24, p. 431–434.
17. J. Thomas, H.-D. Bauer, S. Baunack et al. //Cryst. Res. Technol. 2000, v. 35, № 6-7, p. 839–849.
18. Н.А. Леванов, Д.И. Бажанов, В.С. Степанюк и др. //Поверхность. 2000, № 9, с. 69–72.
19. И.Е. Проценко, М.Д. Смолин, В.Г. Шамоля и др. //Металлы. 1985, № 2, с. 171–174.
20. І.Ю. Проценко, В.А. Сасенко. Тонкі металеві плівки (технологія і властивості). Суми: „СумДУ”, 2002, 187 с.
21. N. Goshima, T. Mimura, M. Nawate et al. //J. Magn. Soc. Japan. 1991, v. 15, № 2, p. 445–450.
22. S.T. Pursell, H.W. van Kesteren, E.S.Gosman //Magn. and Magnetic Material. 1991, v. 5, p. 25–30.

**THE STRUCTURAL AND PHASAL STATE  
DOUBLE- LAYERS FILM Co/Cu AND Co/Cr**

**M. Marszalek\*, S.I. Procenko, A.M. Chornous  
\* H. Niewodniczanski Institute of Nuclear Physics,  
Crakow, Poland  
Sumy State University, Sumy, Ukraine**

*The results of analyses of literatural and experimental dates of phasal and structural state film Co in double-layers films Co/Cu/S and Co/Cr/S (S-substrate) is represented. In the first case in film, the past annealing to  $T_{ann} < 600$  K, is observing FCC Cu, HCP and FCC Co and FCC s.s. (Cu-Co), and up to  $T_{ann} > 600$  K – FCC Cu, FCC s.s. (Cu-Co) and particle HCP Co in the volume of the film Cu.*