

## Твердофазный синтез эпитаксиальных $L1_0$ -FePd(001) тонких пленок: структурные превращения и магнитная анизотропия

В. Г. Мягков<sup>1)</sup>, В. С. Жигалов\*, Л. Е. Быкова, Л. А. Соловьев<sup>+</sup>, Г. Н. Бондаренко<sup>+</sup>

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия

<sup>+</sup> Институт химии и химической технологии Сибирского отд. РАН, 660036 Красноярск, Россия

\* Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 1 апреля 2010 г.

Представлены экспериментальные результаты исследования твердофазного синтеза магнитотвердой фазы  $L1_0$ -FePd в эпитаксиальных пленочных системах Fe(001)/Pd(001). Формирование на интерфейсе Fe/Pd трех видов упорядоченных кристаллитов  $L1_0$ -FePd с осями  $c$ , совпадающими с направлениями типа  $\langle 100 \rangle$  подложки MgO(001), начинается при температуре 450 °C. После повышения температуры отжига до 500 °C происходит структурная перестройка, приводящая к преимущественному росту кристаллитов  $L1_0$ -FePd осью  $c$  вдоль нормали к плоскости пленки. После 10 ч отжига доля таких кристаллитов становится доминирующей, что приводит к большой перпендикулярной анизотропии. Определена первая константа и дана оценка второй константы магнитокристаллической анизотропии  $L1_0$ -FePd фазы. Показано, что в базисной  $L1_0$ -FePd (001) плоскости магнитная анизотропия не может быть описана двухосной анизотропией тетрагонального кристалла. Отжиг выше 500 °C ведет к эволюции  $L1_0$ -FePd в неупорядоченную кубическую фазу.

**Введение.** Структурные и магнитные свойства FePd, FePt, CoPt тонких пленок и наночастиц упорядоченных по типу  $L1_0$ , широко исследуются в связи с потенциальной возможностью использования их для высокоплотной магнитной записи информации, специальных магнитных сред [1, 2], а также в биологических и медицинских целях [3]. Исходные FePd пленочные образцы и наночастицы, приготовленные различными способами, как правило, имеют разупорядоченную решетку и необходимы продолжительные высокотемпературные отжики для получения  $L1_0$ -FePd упорядоченной структуры [2]. Значительные усилия здесь направлены на изучение корреляции между значениями перпендикулярной анизотропии  $K_U$  и намагниченности  $M_S$  со структурными свойствами  $L1_0$ -FePd тонких пленок [4–8] и наночастиц [9–11]. Однако мало публикаций, связанных с изучением твердофазных реакций между элементами Fe и Pd реагентами. В частности, фаза  $L1_0$ -FePd была обнаружена при отжиге в двухслойных Fe/Pd пленках [6], мультислоях [7], после облучения ионами гелия [8] и в наночастицах, приготовленных механосплавлением Fe и Pd порошков [11]. В результате тетрагонального искажения  $L1_0$ -фазы обладают большой константой одноосной магнитокристаллографической анизотропии  $K_1$  с легким направлением намагничивания, совпадающим с осью  $c$ . Энергия маг-

нитокристаллографической анизотропии  $E_K$  для тетрагонального кристалла на единицу объема образца имеет вид [12]:

$$E_K = E_0 + K_1 \cdot \sin^2 \varphi + K_2 \cdot \sin^4 \varphi + K_3 \cdot \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 \beta, \quad (1)$$

где  $\varphi$  – угол между намагниченностью  $M_S$  и осью  $c$  [001],  $\alpha$  и  $\beta$  – углы между намагниченностью  $M_S$  с осями [100] и [010], соответственно. Наибольшее значение  $K_1$  имеет для  $L1_0$ -фаз сплавов FePt ( $6.6 \cdot 10^7$  эрг/см<sup>3</sup>), CoPt ( $4.9 \cdot 10^7$  эрг/см<sup>3</sup>) и несколько меньшее значение для FePd ( $1.8 \cdot 10^7$  эрг/см<sup>3</sup>) [13]. При экспериментальных измерениях величины  $K_1$   $L1_0$ -фаз различными способами в образцах FePd, FePt и CoPt значением  $K_2$  или пренебрегают, или определяют сумму  $(K_1 + K_2)$  этих величин. Константы анизотропии являются фундаментальными характеристиками магнитных материалов и их знание крайне важно как для научных, так и технических приложений.

В данной работе исследуется твердофазный синтез  $L1_0$ -FePd фазы и структурная перестройка  $L1_0$ -FePd кристаллитов в зависимости от температуры и времени отжига в пленочных системах Pd(001)/Fe(001). Структурные особенности  $L1_0$ -FePd пленок позволили определить значение  $K_1$  и дать оценку величине второй  $K_2$  константы магнитокристаллической анизотропии.

<sup>1)</sup> e-mail: miagkov@iph.krasn.ru

**Образцы и методика эксперимента.** Исходные Fe(001)/Pd(001) пленочные структуры получены последовательным термическим осаждением слоев Pd и Fe на монокристаллическую подложку MgO(001) в вакууме  $10^{-6}$  торр. В экспериментах использовались образцы с 1Fe:1Pd атомным отношением и общей толщиной 200 нм. Осаждение слоев велось при температуре 220–250 °С, при которой происходил эпитаксиальный рост Fe(001) и Pd(001) на MgO(001) поверхности без протекания твердофазной реакции между слоями. Намагниченность насыщения  $M_S$  и константы магнитокристаллической анизотропии измерялись методом крутящих моментов с максимальным магнитным полем 18 кЭ. Крутящие моменты перпендикулярно плоскости пленки  $L_{\perp}(\varphi)$  и в плоскости  $L_{\parallel}(\varphi)$  приведены на единицу объема пленки. Рентгенофлуоресцентный анализ был использован для определения толщин Fe и Pd слоев. Идентификация образующихся фаз была проведена на дифрактометре ДРОН-4-07 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Рентгенографические исследования эпитаксиальной ориентации фаз проведены на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO с матричным твердотельным детектором PIXcel. Степень упорядочения ( $\eta$ ) фазы  $L1_0$ -FePd определялась путем уточнения заполняемости соответствующих атомных позиций Fe и Pd в структуре методом полнопрофильного рентгеноструктурного анализа. Исходные Fe(001)/Pd(001)/MgO(001) образцы подвергались термическому отжигу в температурном диапазоне от 300 до 550 °С с шагом 50 °С и выдержкой при каждой температуре 30 мин.

**Экспериментальные результаты и обсуждение.** На дифрактограмме исходного образца Fe(001)/Pd(001)/MgO(001) проявляются только рефлексы Fe(001) и Pd(001) (рис.1а), что указывает на эпитаксиальный рост “куб на куб”. Исходные образцы в плоскости пленки имели магнитную анизотропию, легкие оси которой совпадали с направлениями [110] и [1-10] подложки MgO(001) и константа была равна первой константе магнитокристаллографической анизотропии массивного железа (рис.2). Анализ магнитных и рентгеновских измерений показывает, что слои Fe и Pd растут в соответствии с ориентационными соотношениями Fe(001)[110] || Pd(001)[001] || MgO(001)[001]. Значения намагниченности и константы магнитной анизотропии остаются постоянными до температуры 400 °С и резко меняются после отжига при 450 °С. Это указывает на иницирование твердофазной реакции между слоями Fe и Pd. Константа магнитной анизотропии в плоскости пленки при этом увеличивалась в  $\sim 3$  раза ( $2L_{\parallel}^{\text{max}} \sim (0.6 \pm 0.1) \cdot 10^6$  эрг/см<sup>3</sup>) без изменения

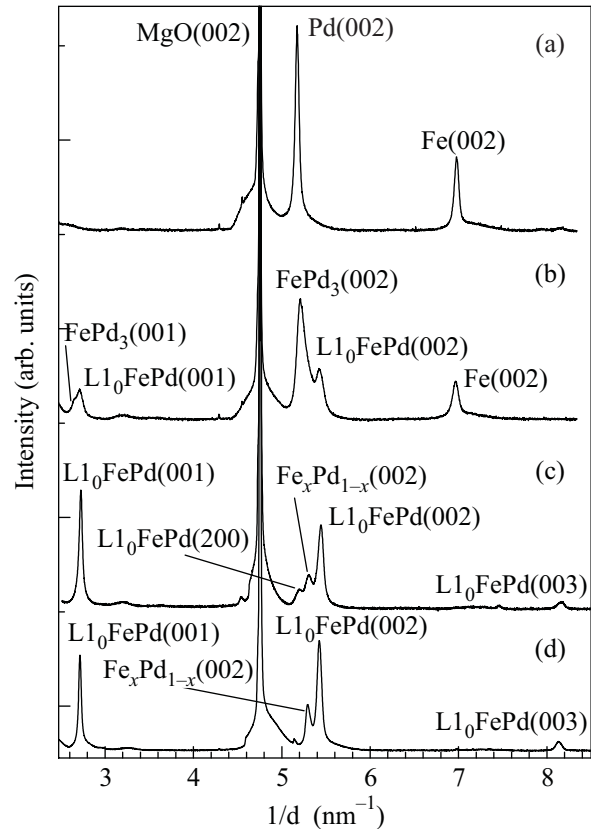


Рис.1. Дифрактограммы Fe(001)/Pd(001)/MgO(001) пленочной системы: исходный образец (а), отжиг 0.5 ч при 450 °С (б), отжиг при 500 °С в течение 3 ч (с) и 10 ч (д)

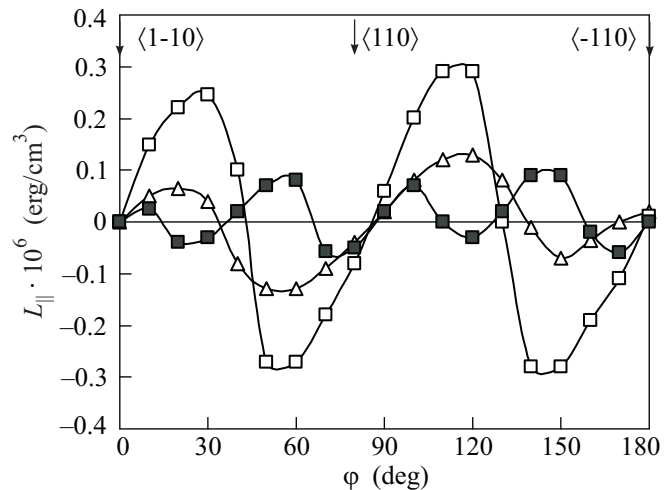


Рис.2. Эволюция кривых крутящего момента  $L_{\parallel}(\varphi)$  в плоскости Fe(001)/Pd(001)/MgO(001) пленочной системы: исходный образец ( $\Delta$ ), отжиг при 500 °С в течение 0.5 ч ( $\square$ ) и 10 ч ( $\blacksquare$ )

направлений легких осей, что связано с формированием высокоанизотропной фазы (рис.2). После

отжига при  $450^\circ\text{C}$  на дифрактограмме (рис.1b) наблюдается падение интенсивностей рефлексов Fe(00l) и Pd(00l) и появляются новые пики (001) и (002) упорядоченных фаз  $L1_0$ -FePd и  $L1_2$ -FePd<sub>3</sub>. Этот результат указывает на близость температур формирования данных фаз. Следует отметить, что пик (002) фазы  $L1_2$ -FePd<sub>3</sub> может частично маскировать пик непрореагировавшего Pd, неупорядоченной кубической фазы  $\text{Fe}_x\text{Pd}_{1-x}$ , а также рефлекс (200) фазы  $L1_0$ -FePd.

С увеличением температуры отжига до  $500^\circ\text{C}$  отражения от фазы  $L1_0$ -FePd продолжали расти, а пик Fe(002) уменьшался и после 3ч отжига исчезал полностью, что связано с завершением синтеза (рис.1c). Появление отражения (200) от  $L1_0$ -FePd предполагает, что структура слоя продуктов реакции содержит три варианта кристаллитов  $L1_0$ -FePd фазы с тремя ортогональными осями, параллельными трем основным  $\langle 100 \rangle$  осям подложки MgO (рис.1c). Такая структура часто наблюдается в тонких пленках [5] и наночастицах [10]  $L1_0$ -FePd, CoPt и FePt. Наличие трех видов ориентации кристаллитов  $L1_0$ -FePd были подтверждены путем асимметричного сканирования отражений (113), (311) и (201) фазы  $L1_0$ -FePd и отражения (113) подложки MgO. Это предполагает, что 3 вида кристаллитов формируются уже в начальной стадии синтеза  $L1_0$ -FePd фазы при  $450^\circ\text{C}$ .

Магнитная анизотропия в плоскости пленки незначительно увеличивалась при малых временах отжига при температуре  $500^\circ\text{C}$  и начинала уменьшаться после 3ч отжига. Константа магнитной анизотропии неупорядоченной FePd фазы оценивается как  $\sim 10^5$  эрг/см<sup>3</sup> [14]. Это значение значительно меньше эффективной двухосной константы ( $2L_{\parallel}^{\text{max}} \sim (0.6 \pm 0.2) \cdot 10^6$  эрг/см<sup>3</sup>) исследуемых образцов, что согласуется с образованием трех видов кристаллитов упорядоченной высокоанизотропной  $L1_0$ -FePd фазы. При вращении магнитного поля  $H$  в плоскости образца вклад в общую энергию анизотропии  $E_K$  кристаллитов, оси с которых направлены вдоль нормали пленки, будет незначительным, так как он описывается членом  $K_3 \cdot \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 \beta$ . Основной вклад будут давать кристаллиты, лежащие осями  $c$  в плоскости пленки. Предполагая, что  $L1_0$ -FePd кристаллиты обменно связаны и  $K_2 \gg K_3$ , то энергию  $E_K$  анизотропии, используя выражение (1) преобразуем в (2) [15]:

$$E_K = -(f_1 + f_2)K_2 \cdot \sin^2 \varphi \cdot \cos^2 \varphi. \quad (2)$$

Из анализа относительного уменьшения пика Fe(002) следует, что остаточный слой Fe(001) может занимать  $(1/2 \div 1/4)$  объема пленки. Допустим, что от-

носительные объемы трех видов кристаллитов равны, тогда  $f_1 = f_2 = 1/3$  и эффективная константа анизотропии  $2L_{\parallel}^{\text{max}} = (1/2 \div 1/3)K_2$ , откуда следует  $K_2 = (1.5 \pm 0.5) \cdot 10^6$  эрг/см<sup>3</sup>. Данная оценка  $K_2$  хорошо согласуется со значением, полученным из измерения поля анизотропии  $2K_2/M_S = (3.5 \pm 0.5) \cdot 10^3$  Э по модифицируемой к двухосной анизотропии методике, приведенной в работе [16]. Принимая  $M_S = 900$  Гс для  $L1_0$ -FePd пленок [7], получаем  $K_2 = (1.6 \pm 0.4) \cdot 10^6$  эрг/см<sup>3</sup>. Величина  $K_2$  имеет положительное значение, так как легкие оси эффективной анизотропии совпадают с направлениями  $[110]$  и  $[-1-10]$  MgO(001) и выражение (2) содержит отрицательный знак.

Преимущественное формирование  $L1_0$ -FePd(001) кристаллитов начинается при  $500^\circ\text{C}$ , что подтверждается присутствием в образцах перпендикулярной анизотропии, которая увеличивается от времени отжига. Измерения крутящего момента перпендикулярно плоскости образца  $L_{\perp}$  при вращении магнитного поля вокруг  $\langle -110 \rangle$  оси от направления  $\langle 110 \rangle$  до  $\langle -1-10 \rangle$  показывают эффективную двухосную анизотропию с легкими осями, составляющими некоторый угол с нормалью пленки (рис.3). Этот ре-

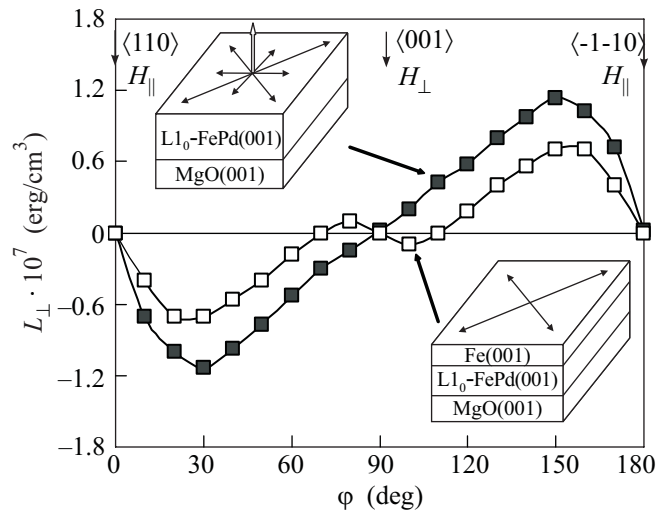


Рис.3. Кривые крутящего момента  $L_{\perp}(\varphi)$  перпендикулярно плоскости Fe(001)/Pd(001)/MgO(001) пленочного образца, полученные вращением вокруг  $\langle -110 \rangle$  оси, и схематическое изображение эволюции  $L1_0$ -FePd фазы и легких осей намагничивания при температуре  $500^\circ\text{C}$  и различных временах отжига: 0.5 ч ( $\square$ ) и 10 ч ( $\blacksquare$ )

зультат указывает на структурную перестройку в образцах. С повышением времени отжига кристаллиты с осью  $c$ , лежащей в плоскости, перерастают в кристаллиты с осью  $c$ , направленной по нормали к пленке. Следствием этого является образование

в  $L1_0$ -FePd(001) пленках большой перпендикулярной анизотропии. Однако анизотропия формы остаточного слоя Fe(001) отклоняет от вертикали направления легкого намагничивания (рис.3). Аналогичную эффективную двухосную анизотропию показывают взаимно перпендикулярные одноосные частицы, выделившиеся в  $Fe_2NiAl$  монокристаллах. Такую анизотропию можно описать, используя две скрещенные под углом  $90^\circ$  невзаимодействующие магнитные проволоки [17].

Образование объемной фракции  $L1_0$ -FePd(001) кристаллитов увеличивается от времени отжига. После отжига в течение 10 ч при  $500^\circ C$  на дифрактограмме рис.1d наблюдаются только пики (00l) фазы  $L1_0$ -FePd и остаточный пик неупорядоченного твердого раствора  $Fe_xPd_{1-x}$ , что указывает на завершение структурной перестройки, при которой в образце остаются только кристаллиты  $L1_0$ -FePd(001), ориентированные осью  $c$  перпендикулярно плоскости пленки. Путем асимметричного сканирования определены следующие эпитаксиальные соотношения:  $L1_0$ -FePd(001)[100] || MgO(001)[100] и  $Fe_xPd_{1-x}$ (001)[100] || MgO(001)[100]. Параметры решетки  $L1_0$ -FePd фазы, определенные из положения (002) и (200) пиков, имеют значения  $a = b = 0.384$  нм и  $c = 0.368$  нм, которые близки к  $a = b = 0.385$  нм и  $c = 0.3731$  нм массивных образцов. Оценка степени дальнего порядка дает значение  $\eta = 0.8 \pm 0.1$ , что указывает на высокую степень химического упорядочения в  $L1_0$ -FePd фазе, полученной твердофазным синтезом.

В соответствии со структурными превращениями радикально менялись магнитные свойства образцов после 10-часового отжига при температуре  $500^\circ C$ . Измерения крутящего момента  $L_\perp$  перпендикулярно плоскости образца показывают, что намагниченность насыщения  $M_S$  выстраивается строго перпендикулярно плоскости пленки (рис.3). Пренебрегая объемом твердого раствора  $Fe_xPd_{1-x}$  и вкладом магнитоупругой энергии, по максимальной величине  $L_\perp^{\max}$  от угла вращения было определено значение константы перпендикулярной анизотропии  $L_\perp^{\max} = K_U = (1.1 \pm 0.3) \cdot 10^7$  эрг/см<sup>3</sup>. Допуская, что  $K_1 \gg K_2 > K_3$ , определили величину первой константы магнитокристаллической анизотропии  $K_1 = K_U + 2\pi M_S^2 = (1.7 \pm 0.3) \cdot 10^7$  эрг/см<sup>3</sup>, которая близка к значению массивных образцов [13, 14, 18]. С увеличением времени отжига при температуре  $500^\circ C$  магнитная анизотропия в плоскости пленки уменьшалась и после 10-часового отжига меняла свою симметрию (рис.2). Это является следствием полного структурного перерастания кристаллитов с осью  $c$  в плоскос-

ти пленки в кристаллиты с осью  $c$ , направленными по нормали. Энергия анизотропии  $L1_0$  кристаллитов в (001) базисной плоскости описывается членом  $K_3 \cdot \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 \beta$  выражения (1), который соответствует двухосной анизотропии. Однако кривые крутящего момента  $L_\parallel(\varphi)$ , измеренные в плоскости образца, показывают нехарактерную для монокристаллов четырехосную анизотропию (рис.2). Из этого следует, что энергия анизотропии  $L1_0$ -FePd кристаллитов в базисной (001) плоскости не описывается членом  $K_3 \cdot \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 \beta$  выражения (1), а является функцией направляющих косинусов четвертого порядка.

Повышение температуры отжига образцов до  $550^\circ C$  приводит к деградации  $L1_0$ -FePd и росту фазы разупорядоченного твердого раствора  $Fe_xPd_{1-x}$  с параметром решетки  $a = 0.379$  нм. Такие образцы имели нулевую константу магнитокристаллической анизотропии и намагниченность насыщения, лежащую в плоскости пленки.

Ранее было показано, что температура инициирования  $T_0$  твердофазной реакции в двухслойных пленочных системах и мультислоях совпадает с минимальной температурой структурного твердофазного превращения в данной бинарной системе [19, 20]. В частности, твердофазная реакция между пленками Au и Cu стартует при минимальной температуре ( $240^\circ C$ ) порядок-беспорядок с формирования  $CuAu$  и  $CuAu$  || упорядоченных фаз [20]. Из вышеизложенного следует, что температура инициирования ( $T_0 \sim 450^\circ C$ ) в Fe/Pd пленках является температурой фазового перехода порядок-беспорядок (точкой Курнакова) FePd фазы.

**Выводы.** Исследования фазообразования в двухслойных образцах Fe(001)/Pd(001)/MgO(001) при разных температурах отжига выявили формирование при  $\sim 450^\circ C$  структуры, состоящей из кристаллитов упорядоченной  $L1_0$ -FePd фазы с осями  $c$ , совпадающими с тремя направлениями [100], [010], [001] подложки MgO(001). Учитывая объем остаточного слоя Fe(001) и предполагая, что кристаллиты трех типов обменносвязаны, определили вторую константу магнитокристаллической анизотропии  $K_2 = (1.5 \pm 0.5) \cdot 10^6$  эрг/см<sup>3</sup>. С увеличением времени отжига при температуре  $500^\circ C$  доля кристаллитов с осью  $c$ , перпендикулярной плоскости пленки, возрастает и после 10-часового отжига их объем становится доминирующим. Образцы упорядоченной  $L1_0$ -FePd(001) фазы имели степень дальнего порядка,  $\eta = 0.8 \pm 0.1$ , и обладали большой перпендикулярной анизотропией, из которой было определено значение первой константы магнитокристаллической анизотропии  $K_1 = (1.7 \pm 0.3) \cdot 10^7$  эрг/см<sup>3</sup>.

Работа поддержана АВЦП “Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 гг), проект № 2.1.1/4399.

1. P. Gambardella, S. Rusponi, M. Veronese et al., *Science* **300**, 1130 (2003); J.-P. Wang, *Nature Mater.* **4**, 191 (2005); O. Gutfleisch, J. Lyubina, K.-H. Müller, and L. Schultz, *Adv. Eng. Mater.* **7**, 208 (2005); M. Weisheit, S. Fähler, A. Marty et al., *Science* **315**, 349 (2007); J.-L. Tsai, H.-T. Tzeng, and G.-B. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 032505 (2010).
2. D. Alloyeau, C. Ricolleau, C. Mottet et al., *Nature Mater.* **8**, 940 (2009).
3. A. G. Roca, R. Costo, A. F. Rebolledo et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 224002 (2009).
4. S. Guillous, M. Viret, C. Fermon, and H. Alloul, *J. Appl. Phys.* **89**, 6781 (2001); J. Buschbeck, I. Lindemann, L. Schultz, and S. Fähler, *Phys. Rev. B* **76**, 205421 (2007); C. Clavero, J. R. Skuza, Y. Choi et al., *Appl. Phys. Lett.* **92**, 162502 (2008).
5. D. Halley, B. Gilles, P. Bayle-Guillemaud et al., *Phys. Rev. B* **70**, 174437 (2004); V. Gehanno, A. Marty, B. Gilles et al., *Phys. Rev. B* **55**, 12552 (1997).
6. A. Kovács, K. Sato, and Y. Hirotsu, *J. Appl. Phys.* **102**, 123512 (2007).
7. Y. Endo, Y. Yamanaka, Y. Kawamura, and M. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 3009 (2005); D. H. Wei and Y. D. Yao, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 172503 (2009).
8. H. Bernas, J.-Ph. Attané, K.-H. Heinig et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 077203 (2003).
9. K. Sato, K. Aoyagi, and T. J. Konno, *J. Appl. Phys.* **107**, 024304 (2010).
10. K. Sato, Bo Bian, and Y. Hirotsu, *J. Appl. Phys.* **91**, 8516 (2002); S. Farjami et al., *J. Phys.: Conf. Ser.* **165**, 012055 (2009).
11. J. Lyubina, O. Gutfleisch, and O. Isnard, *J. Appl. Phys.* **105**, 07A717 (2009).
12. R. M. Bozorth, *Ferromagnetism*, IEEE Press, 1978 (Р. Бозорт, *Ферромагнетизм*, М.: ИЛ, 1956.).
13. T. Klemmer, D. Hoydick, H. Okumura et al., *Scr. Metall. Mater.* **33**, 1793 (1995).
14. H. Shima, K. Oikawa, A. Fujita et al., *Phys. Rev. B* **70**, 224408 (2004).
15. E. Gu, M. Gester, R. J. Hicken et al., *Phys. Rev. B* **52**, 14704 (1995).
16. S. Chikazumi, *J. Appl. Phys.* **32**, S81 (1961).
17. E. A. Nesbitt, H. J. Williams, and R. M. Bozorth, *J. Appl. Phys.* **25**, 1014 (1954).
18. В. В. Майков, А. Е. Ермаков, Г. В. Иванова и др., *ФММ* **67**, 79 (1989).
19. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко и др., *Письма в ЖЭТФ* **88**, 591 (2008); V. G. Myagkov, V. S. Zhigalov, L. E. Bykova et al., *JMMM* **305**, 334 (2006); В. С. Жигалов, В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова и др., *Письма в ЖЭТФ* **89**, 725 (2009).
20. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко и др., *Письма в ЖЭТФ* **71**, 268 (2000); В. Г. Мягков, Ю. Л. Михлин, Л. Е. Быкова и др., *Письма в ЖЭТФ* **90**, 121 (2009).