Письма в ЖЭТФ, том 91, вып. 9, с. 527 – 531 © 2010 г. 10 мая

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

В. Г. Мягков[1], *В. С. Жигалов**, *Л. Е. Быкова*, *Л. А. Соловьев*+, *Г. Н. Бондаренко*+

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

+*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 $< 100 >$ 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 отжиги 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 элементными 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 магнитокристаллографической 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 φ – угол между намагниченностью M_S и осью **c** [001], α и β – 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^3), CoPt ($4.9 \cdot 10^7$ эрг/см^3) и несколько меньшее значение для FePd ($1.8 \cdot 10^7$ эрг/см^3) [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.

[1] 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 °C, 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 (CuK_{α}-излучение). Рентгенографические исследования эпитаксиальной ориентации фаз проведены на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO с матричным твердотельным детектором PIXcel. Степень упорядочения (η) 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 °C с шагом 50 °C 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(00l) и Pd(00l) (рис.1a), 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 °C и резко меняются после отжига при 450 °C. Это указывает на инициирование твердофазной реакции между слоями Fe и Pd. Константа магнитной анизотропии в плоскости пленки при этом увеличивалась в ~ 3 раза ($2L_{\parallel}^{\max} \sim (0.6 \pm 0.1) \cdot 10^6$ эрг/см^3) без изменения направлений легких осей, что связано с формированием высокоанизотропной фазы (рис.2). После

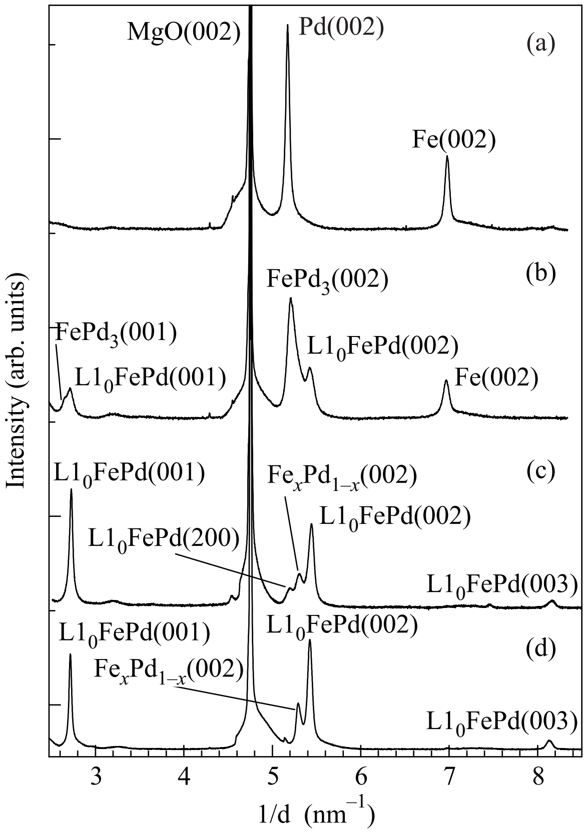

Рис.1. Дифрактограммы Fe(001)/Pd(001)/MgO(001) пленочной системы: исходный образец (a), отжиг 0.5 ч при 450 °C (b), отжиг при 500 °C в течение 3 ч (c) и 10 ч (d)

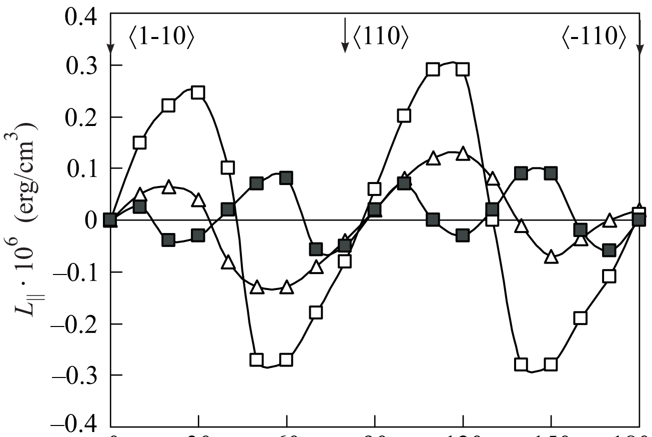

Рис.2. Эволюция кривых крутящего момента $L_{\parallel}(\varphi)$ в плоскости Fe(001)/Pd(001)/MgO(001) пленочной системы: исходный образец (△), отжиг при 500 °C в течение 0.5 ч (□) и 10 ч (■)

отжига при 450 °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$_3$. Этот результат указывает на близость температур формирования данных фаз. Следует отметить, что пик (002) фазы $L1_2$-FePd$_3$ может частично маскировать пик непрореагировавшего Pd, неупорядоченной кубической фазы Fe$_x$Pd$_{1-x}$, а также рефлекс (200) фазы $L1_0$-FePd.

С увеличением температуры отжига до 500 °C отражения от фазы $L1_0$-FePd продолжали расти, а пик Fe(002) уменьшался и после 3 ч 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 $< 100 >$ 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 °C.

Магнитная анизотропия в плоскости пленки незначительно увеличивалась при малых временах отжига при температуре 500 °C и начинала уменьшаться после 3 ч отжига. Константа магнитной анизотропии неупорядоченной FePd фазы оценивается как $\sim 10^5$ эрг/см^3 [14]. Это значение значительно меньше эффективной двухосной константы ($2L_{\parallel}^{\max} \sim \sim (0.6 \pm 0.2) \cdot 10^6$ эрг/см^3) 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 c 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]:

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

Из анализа относительного уменьшения пика Fe(002) следует, что остаточный слой Fe(001) может занимать (1/2÷1/4) объема пленки. Допустим, что относительные объемы трех видов кристаллитов равны, тогда $f_1 = f_2 = 1/3$ и эффективная константа анизотропии $2L_{\parallel}^{\max} = (1/2 \div 1/3)K_2$, откуда следует $K_2 = (1.5 \pm 0.5) \cdot 10^6$ эрг/см^3. Данная оценка K_2 хорошо согласуется со значением, полученным из измерения поля анизотропии $2K_2/M_S = (3.5 \pm \pm 0.5) \cdot 10^3$ 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^3. 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 °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 результат 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

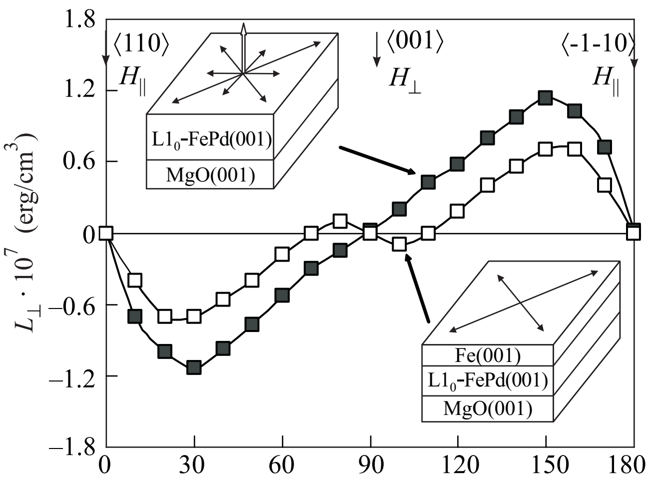

Рис.3. Кривые крутящего момента $L_\perp(\varphi)$ перпендикулярно плоскости Fe(001)/Pd(001)/MgO(001) пленочного образца, полученные вращением вокруг $\langle -110 \rangle$ оси, и схематическое изображение эволюции $L1_0$-FePd фазы и легких осей намагничивания при температуре 500 °C и различных временах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

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° невзаимодействующие магнитные проволоки [17].

Образование объемной фракции $L1_0$-FePd(001) кристаллитов увеличивается от времени отжига. После отжига в течение 10 ч при 500 °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 $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 0.384$ нм и $\mathbf{c} = 0.368$ нм, которые близки к $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 0.385$ нм и $\mathbf{c} = 0.3731$ 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 °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 $L_\perp^{\max} = K_U = (1.1 \pm \pm 0.3) \cdot 10^7$ эрг/см^3. 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^3, которая близка к значению массивных образцов [13, 14, 18]. С увеличением времени отжига при температуре 500 °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 плоскости 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 $L_\|(\varphi)$, 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 °C приводит к деградации $L1_0$-FePd и росту фазы разупорядоченного твердого раствора Fe_xPd_{1-x} с параметром решетки $\mathbf{a} = 0.379$ 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 °C) порядок-беспорядок с формирования CuAu| и CuAu|| упорядоченных фаз [20]. Из вышеизложенного следует, что температура инициирования ($T_0 \sim \sim 450$ °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 °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^3. С увеличением времени отжига при температуре 500 °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^3.

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. Kovàcs, 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. C. 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).