Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 7, с. 472 – 477 © 2014 г. 10 апреля

Исследование процессов твердофазных реакций и переходов порядок–беспорядок в тонких пленках Pd/α-Fe(001)

С. М. Жарков+1), Е. Т. Моисеенко*+, Р. Р. Алтунин*+, Н. С. Николаева+, В. С. Жигалов*×, В. Г. Мягков**

**Институт физики им. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия*

+Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

×Сибирский государственный аэрокосмический университет им. Решетнева, 660014 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 28 февраля 2014 г.

После переработки 11 марта 2014 г.

Представлены результаты экспериментального исследования формирования магнитотвердой атомно-упорядоченной фазы $L1_0$-FePd в тонких двухслойных пленках Pd/α-Fe(001). Методами *in situ* дифракции электронов исследованы процессы твердофазных реакций, инициированных термическим нагревом, в отделенных от подложки двухслойных пленках Pd/α-Fe(001) толщиной 50–60 нм (атомное соотношение Pd:Fe $\approx$50:50). Показано, что процесс твердофазной реакции между слоями палладия и железа в Pd/α-Fe(001) начинается при 400 °C с формирования атомно-неупорядоченной фазы Fe–Pd. При 480 °C наблюдается формирование атомно-упорядоченной фазы $L1_0$-FePd. Исследован фазовый переход порядок–беспорядок. Установлено, что переход атомно-упорядоченной фазы $L1_0$-FePd в атомно-неупорядоченную фазу FePd начинается при 725 °C. При 740 °C во всем объеме пленки присутствует только атомно-неупорядоченная фаза FePd. Наблюдаемая температура фазового перехода порядок–беспорядок смещена на 35 °C в сторону более высоких температур по сравнению с равновесным значением. Предполагается, что этот эффект связан с более высокой концентрацией атомов палладия на границах кристаллических зерен Fe–Pd за счет зернограничной адсорбции.

DOI: 10.7868/S0370274X14070108

Наноматериалы на основе FePd, FePt и CoPt с атомно-упорядоченной структурой типа $L1_0$ представляют большой фундаментальный и практический интерес благодаря возможности их применения в качестве материала для сверхплотной магнитной записи [1–5]. Такие материалы обладают уникальными магнитными свойствами: большой коэрцитивной силой ($H_c > 1.0$ кЭ) и большой одноосной магнитной анизотропией ($K_u \sim (10^7-10^8)$ эрг/см^3), которая обусловлена тетрагональной симметрией кристаллической структуры $L1_0$-фазы.

В работе [6] исследовался начальный этап твердофазной реакции и формирования $L1_0$ атомно-упорядоченной фазы в тонких двухслойных монокристаллических пленках Fe(101)/Pd(001). Пленки были получены в высоком вакууме последовательным осаждением 5 нм Pd и 5 нм Fe на подложку MgO(001), нагретую до 350 °C. Обнаружено, что при достижении температуры 400 °C между слоями Fe и Pd начинается быстрое взаимное перемешивание и одновременно формируется $L1_0$-фаза.

В работе [7] исследовалось формирование фазы $L1_0$-FePd в мультислойных пленках [Fe(2.50 нм)/Pd(0.75–5.50 нм)]$_8$. Полученные пленки подвергались отжигу в вакууме в течение 1 ч при фиксированной температуре в температурном диапазоне 300–700 °C. Показано, что в процессе отжига пленок при толщине слоя Pd 3.00-3.50 нм, кубическая гранецентрированная (ГЦК) фаза Fe и ГЦК-фаза Pd, присутствующие в пленке в исходном состоянии, при температуре отжига выше 400 °C трансформируются в фазу $L1_0$-FePd.

В работе [8] при исследовании процесса перехода из структурно неупорядоченной фазы FePd в атомно-упорядоченную фазу $L1_0$-FePd наблюдалось формирование промежуточной неупорядоченной фазы типа A6 (объемно-центрированная тетрагональная структура, пространственная группа I4/mmm). Исследования проводились на монокристаллах FePd с неупорядоченной структурой. Промежуточная фаза наблюдалась после отжига образцов при 500–600 °C в течение нескольких часов.

В работах [9,10] представлены экспериментальные результаты исследований твердофазного синтеза фазы $L1_0$-FePd в эпитаксиальной пленочной

1)e-mail: zharkov@iph.krasn.ru

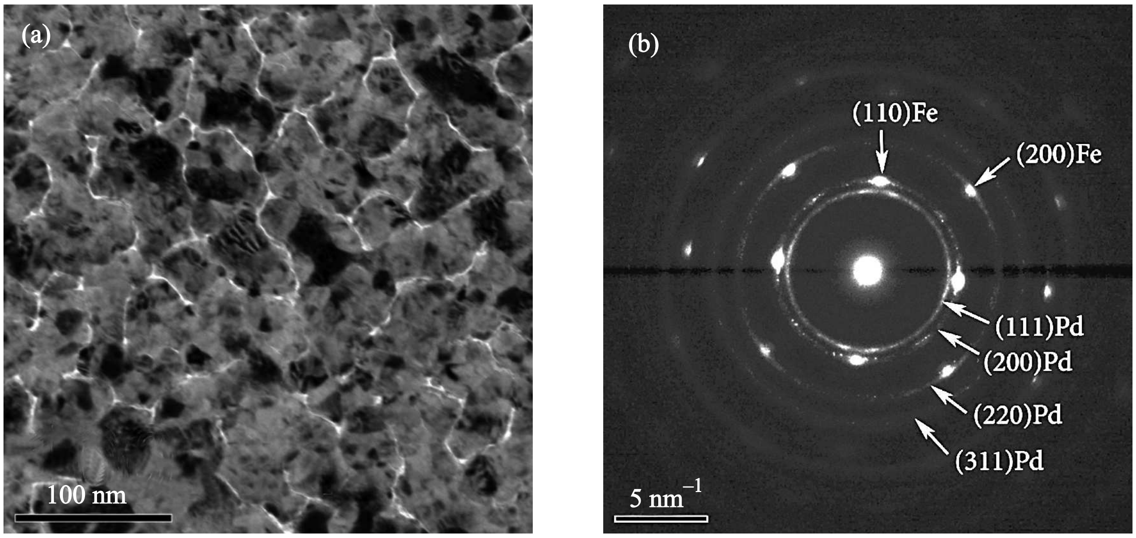

Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение (a) и картина дифракции электронов (b) пленки Pd/α-Fe(001) в исходном состоянии

системе Fe(001)/Pd(001), выращенной на подложке MgO(001). При температуре отжига 450 °C обнаружено формирование структуры, состоящей из кристаллитов упорядоченной $L1_0$-фазы с осями c, совпадающими с тремя направлениями, [100], [010] и [001], подложки MgO(001).

Анализ литературных данных показывает, что исследования процессов твердофазных реакций и формирования атомно-упорядоченных структур в пленочной системе Fe–Pd, как правило, проводятся на пленочных системах, расположенных непосредственно на подложке. При этом изучают либо начальный этап твердофазных реакций между слоями Fe и Pd, либо процесс атомного упорядочения в уже сформировавшейся структурно неупорядоченной фазе FePd.

Задачей настоящей работы являлось *in situ* исследование фазовых переходов в тонких двухслойных пленках Pd/α-Fe(001), отделенных от подложки, в процессе термического нагрева. Особый интерес представляет изучение формирования магнитотвердой атомно-упорядоченной фазы $L1_0$- FePd и ее температурной стабильности, а также возможности формирования промежуточных фаз.

Двухслойные тонкие пленки Pd/α-Fe(001), исследованные в данной работе, были получены методом термического испарения в высоком вакууме (базовый вакуум 10^{-4} Па) последовательным напылением слоев Fe и Pd на подложку. В качестве подложки использовались свежесколотые монокристаллы NaCl(001). Температура подложки при напылении первого слоя (Fe) составляла 220–250 °C, для того чтобы получить эпитаксиальную пленку α-Fe(001) на NaCl(001). При напылении второго слоя (Pd) температура подложки была комнатной. Суммарная толщина двухслойной пленки Pd/Fe составляла 50–60 нм. Соотношение индивидуальных толщин слоев Fe и Pd подбиралось таким образом, чтобы содержание Pd составляло около 50 ат.%. Согласно диаграмме фазовых равновесий [11] область стабильности фазы FePd располагается в диапазоне 50.0–60.5 ат.% Pd. Исследования микроструктуры, фазового и элементного состава пленок Pd/Fe проводились методами просвечивающей электронной микроскопии, дифракции электронов и энергодисперсионной спектроскопии с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Oxford Inca x-sight [12–14]. Элементный анализ показал, что в исследованных образцах атомное соотношение Pd:Fe составляло примерно 50:50.

Нагрев пленок Pd/Fe осуществлялся непосредственно в колонне просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100 с помощью держателя образцов с возможностью контролируемого нагрева от комнатной температуры до +1000 °C (Gatan Model 652 Double Tilt Heating Holder). Для этого пленки Pd/Fe отделялись от подложки и высаживались на электронно-микроскопические поддерживающие сеточки, изготовленные из молибдена. Одновременно с нагревом производились регистрация картин дифракции электронов (со скоростью 4 кадра/мин) и синхронное измерение температуры образца. Расшифровку картин дифракции электронов производили с использованием программы DigitalMicrograph (Gatan) и баз данных кристаллических структур и ICDD PDF 4+ [15] и Pearson's Databases [16].

Электронно-микроскопическое изображение пленок Pd/Fe в исходном состоянии представлено на рис. 1a. Анализ дифракционных рефлексов на электронограмме (рис. 1b) показывает, что в пленке присутствуют следующие фазы: α-Fe с объемноцентрированной кубической решеткой (ОЦК), пространственная группа Im-3m с параметром решетки $a = 2.866$ Å (PDF 4+ card 00-006-0696), Pd с гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК), пространственная группа Fm-3m с параметром решетки $a = 3.890$ Å (PDF 4+ card 00-046-1043), Fe_3O_4 со структурой шпинели, пространственная группа Fd-3m с параметром решетки $a = 8.396$ Å (PDF 4+ card 04-005-4319).

Основная часть точечных дифракционных рефлексов (рис. 1b) соответствует монокристаллической фазе α-Fe с ориентацией (001), которая представляет собой когерентно ориентированные кристаллиты α-Fe. В процессе эпитаксиального роста в тонкой пленке возникают большие напряжения [17]. В результате происходит разбиение на отдельные кристаллиты, которое наблюдается на электронно-микроскопическом изображении (рис. 1a).

На дифракционной картине (рис. 1b) также наблюдаются точечные рефлексы ($d \approx 3.0$ Å) с интенсивностью < 1 %. Эти рефлексы соответствуют фазе Fe_3O_4 $d(220) = 2.97$ Å с ориентационным соотношением $Fe_3O_4(001)[110] \parallel \alpha$-Fe(001)[001]. Формирование фазы Fe_3O_4 связано с поверхностным окислением внешней стороны слоя Fe в процессе отделения пленки от подложки. Анализ интенсивности рефлексов фазы Fe_3O_4 позволяет предположить, что эффективная толщина оксидного слоя составляет $\approx 1-2$ нм. Анализ элементного состава пленок Pd/Fe в исходном состоянии показал наличие кислорода ≈ 20 ат.%. Можно предположить, что небольшая часть кислорода входит в оксид железа, сформировавшийся в виде зародышей на кристаллических дефектах зерен железа, а основная часть – это кислород, адсорбированный на поверхности пленки Fe.

Основная часть поликристаллических дифракционных рефлексов (рис. 1b), соответствует фазе Pd с размером кристаллитов $\approx 20-40$ нм. При этом на дифракционных кольцах наблюдается текстура, свидетельствующая о наличии в пленке небольшой части Pd с предпочтительной ориентировкой кристаллитов, соответствующей ориентационному соотношению α-Fe(001)[110] $\parallel$ Pd(001)[001]. Это же ориентационное соотношение было обнаружено при эпитаксиальном росте слоев α-Fe и Pd [8].

Таким образом, в исходном состоянии основная часть образца представляет собой тонкопленочную систему Pd/α-Fe(001)/Fe_3O_4(001): первый слой (толщиной 25–30 нм) – Pd с поликристаллической структурой, второй (толщиной 25–30 нм) – α-Fe с монокристаллической структурой с ориентацией (001), третий (эффективная толщина 1–2 нм) – Fe_3O_4 с монокристаллической структурой с ориентацией (001).

Проведены электронографические *in situ* исследования изменения фазового состава пленок Pd/α-Fe(001) в процессе нагрева. Нагрев образцов проводился от комнатной температуры вплоть до 700 °C с последующим отжигом. Скорость нагрева составляла 8 °C/мин. Первые признаки твердофазной реакции были зафиксированы при достижении температуры 305 °C. На картине дифракции электронов появились слабые точечные дифракционные рефлексы с относительной интенсивностью 1 %, соответствующие межплоскостному расстоянию Fe_3O_4 $d(440) = 1.48$ Å. Интенсивность этих рефлексов оставалась практически неизменной вплоть до 405 °C. Только при дальнейшем повышении температуры началось увеличение их интенсивности. При 535 °C интенсивность точечных рефлексов Fe_3O_4 $d(220) = 2.97$ Å, $d(440) = 1.48$ Å достигает 5–10 %. После этого она начинает уменьшаться. При 550 °C рефлексы Fe_3O_4 уже не наблюдаются. По-видимому, с увеличением температуры выше 400 °C происходит коалесценция зародышей фазы оксида железа, приводящая к увеличению среднего размера частиц Fe_3O_4. Это косвенно подтверждается увеличением интенсивности дифракционных рефлексов на картинах дифракции электронов. При увеличении температуры до 550 °C происходят термическое разложение Fe_3O_4 и удаление адсорбированного кислорода с поверхности пленки железа. Результаты, полученные в данной работе, согласуются с работой [7]. В ней было показано, что при отжиге в высоком вакууме мультислойных пленок $[Fe(2.5\ нм)/Pd(3.0–3.5\ нм)]_8$ при температуре 350 °C в пленках формируется фаза, которую авторы интерпретировали как Fe_2O_3. В пленках с более тонкими слоями Pd (3.0 нм) эта фаза наблюдалась и после отжига при 550 °C. В пленках с толщиной Pd 3.5 нм после отжига при 550 °C рефлексов, соответствующих фазе оксида железа, на электронограмме не наблюдается [7].

При достижении 400 °C на картине дифракции электронов начинают наблюдаться изменения поликристаллических рефлексов, соответствующих Pd.

Они начинают увеличиваться в диаметре. Это свидетельствует об изменении параметра кристаллической решетки без изменения ее типа, т.е. об образовании твердого раствора Pd–Fe. Изменение соответствующих межплоскостных расстояний составляет $\approx 0.01{-}0.02$ Å. Для сравнения укажем, что параметр ГЦК-решетки равны: Pd: $a = 3.89$ Å; $Pd_{75}Fe_{25}$: $a = 3.85$ Å; $Pd_{50}Fe_{50}$: $a = 3.81$ Å, атомные межплоскостные расстояния: Pd $d(111) = 2.246$ Å, $Pd_{75}Fe_{25}$ $d(111) = 2.224$ Å, $Pd_{50}Fe_{50}$ $d(111) = 2.198$ Å.

При достижении 480 °C на картине дифракции электронов дифракционных рефлексов, соответствующих фазам α-Fe и Pd, больше не наблюдается. Это свидетельствует о том, что α-Fe и Pd полностью прореагировали, образовав неупорядоченный твердый раствор Fe–Pd. Кроме того, при 480 °C на картине дифракции электронов появились 4 точечных рефлекса $d \approx 2.7$ Å с интенсивностью < 1 %, соответствующие атомно-упорядоченной фазе FePd с тетрагональной структурой (пространственная группа P4/mmm с параметрами решетки $a = 3.852$ Å, $c = 3.723$ Å (PDF4+ card 03-065-9971)). Это атомно-упорядоченная структура типа $L1_0$ (или CuAuI) с послойным упорядочением атомов различного типа (см. рис. 2). Геометрическое расположение на-

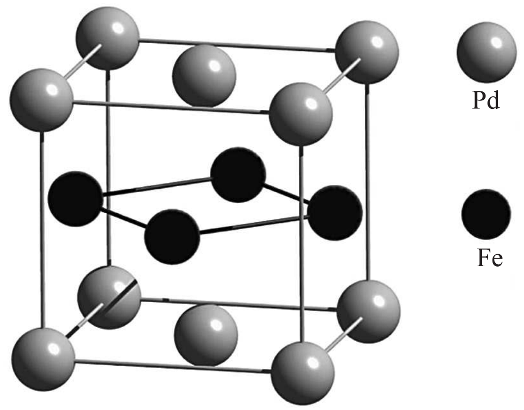

Рис. 2. Модель расположения атомов в атомно-упорядоченной структуре типа $L1_0$ (или CuAuI) с послойным упорядочением атомов различного типа

блюдающихся дифракционных рефлексов $L1_0$-FePd, $d(110) = 2.72$ Å, свидетельствует об ориентационном соотношении $L1_0$-FePd (001)[110] $\parallel$ α-Fe(001)[001].

В процессе дальнейшего нагрева интенсивность дифракционных рефлексов $L1_0$-FePd $d(110)$ постепенно увеличивалась. При достижении 517 °C на картине дифракции электронов появились 4 точечных рефлекса с интенсивностью ~ 1 %, соответствующие $L1_0$-FePd $d(001) = 3.72$ Å.

На рис. 3a представлена картина дифракции электронов, полученная от пленки Pd/α-Fe(001) при нагреве до 640 °C. Анализ дифракционных рефлексов свидетельствует о том, что в пленке наряду с атомно-упорядоченной фазой $L1_0$-FePd, в основном находящейся в монокристаллическом состоянии (дифракционные рефлексы точечного типа), присутствует и атомно-неупорядоченная фаза FePd в поликристаллическом состоянии (рефлексы кольцевого типа). В процессе отжига при 700 °C постепенно увеличивается интенсивность рефлексов, соответствующих атомно-упорядоченной фазе $L1_0$ с ориентацией (001). Кроме того, происходит переход поликристаллической фазы $L1_0$ в монокристаллическую. После отжига в течение 25 мин при 700 °C (рис. 3b) около 90 % объема пленки составляет монокристаллическая фаза $L1_0$ с ориентацией (001), остальное – поликристаллическая фаза $L1_0$. Электронно-микроскопическое изображение, полученное от пленки после охлаждения до комнатной температуры, приведено на рис. 4. Его анализ показывает, что средний размер кристаллических зерен составляет 60 ± 10 нм. Анализ элементного состава пленок после отжига при 700 °C и охлаждения до комнатной температуры выявляет наличие только Fe и Pd (содержание Pd 50.2 ± 0.5 ат.%, Fe 49.8 ± 0.5 ат.%). Кислорода в пленках не наблюдается.

С целью исследования температурной стабильности фазы $L1_0$-FePd, сформировавшейся в исследованных пленках, были проведены электронографические *in situ* исследования изменения фазового состава пленок в процессе нагрева от комнатной температуры до 850 °C. Нагрев проводился со скоростью 8 °C/мин. Интенсивность рефлексов $L1_0$-фазы начинает уменьшаться при достижении 725 °C. При достижении 740 °C рефлексы $L1_0$-фазы пропадают, что свидетельствует о полном переходе атомно-упорядоченной фазы $L1_0$-FePd в атомно-неупорядоченную фазу FePd. Следует отметить, что согласно диаграмме фазовых равновесий [11], температуре фазового перехода атомно-упорядоченной фазы $L1_0$-FePd в атомно-неупорядоченную фазу FePd, равной 740 °C, соответствует концентрация палладия 52.5 ат.%. Для системы Fe–Pd с содержанием палладия 50.2 ат.% температура фазового перехода порядок–беспорядок должна составлять 705 °C [11]. Таким образом, наблюдается смещение температуры фазового перехода порядок–беспорядок на 35 °C в сторону более высоких температур по сравнению с равновесным значением. Наблюдаемый эффект может быть объяснен более высокой концентрацией атомов палладия на границах кристалличе-

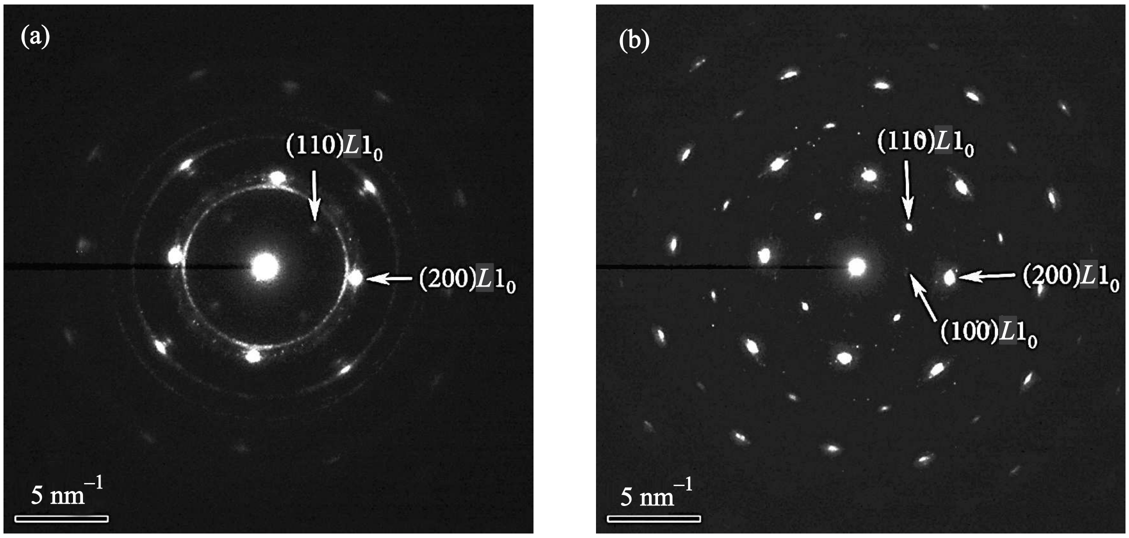

Рис. 3. Картины дифракции электронов, полученные от пленки Pd/α-Fe(001) при температуре 640 °C (a) и при 700 °C после отжига в течение 25 мин (b)

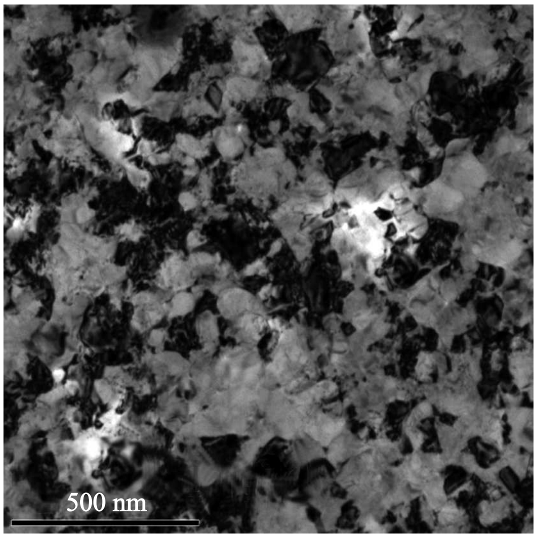

Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение пленки Pd/α-Fe(001) после отжига в течение 25 мин при 700 °C и охлаждения до комнатной температуры

ских зерен Fe–Pd за счет зернограничной адсорбции [18]. Подобный эффект наблюдался на пленках оксида цинка, легированных марганцем, кобальтом и железом [19], а также на сплавах Fe–C с концентрацией углерода от 0.05 до 1.7 вес.% [20]. Так, в случае пленок цинка, легированных марганцем, было показано, что кристаллические нанозерна оксида цинка полностью окружены аморфной областью, богатой марганцем [19]. Если оценить отношение площади поверхности границ кристаллических зерен к объему в исследованных пленках Fe–Pd после отжига при 700 °C, когда средний размер зерен составляет 60±10 нм (см. рис. 4), а толщина пленки равна 60 нм, то получится значение $\sim 10^7 - 10^8$ м^2/м^3.

Таким образом, на основании проведенных *in situ* экспериментов может быть предложена следующая последовательность твердофазных реакций в тонкопленочной системе Pd/α-Fe(001).

1. При 305 °C начинается рост фазы Fe_3O_4(001) за счет взаимодействия Fe с кислородом, адсорбированным на поверхности пленки. Рост фазы Fe_3O_4(001) с ориентационным соотношением $Fe_3O_4(001)[110] \parallel \alpha$-Fe(001)[001] продолжается вплоть до 535 °C. Потом она начинает уменьшаться. При достижении 550 °C происходят термическое разложение Fe_3O_4 и удаление адсорбированного кислорода с поверхности пленки Fe.

2. При 400 °C на границе раздела слоев Fe и Pd начинается твердофазная реакция. В результате формируется атомно-неупорядоченная фаза Fe–Pd.

3. При повышении температуры до 480 °C наблюдается формирование атомно-упорядоченной монокристаллической фазы $L1_0$-FePd. Ее рост происходит с ориентационным соотношением $L1_0$-FePd (001)[110] $\parallel$ α-Fe(001)[001]. Кроме того, при достижении 480 °C происходит полное перемешивание слоев Fe и Pd и тонкопленочная система представляет собой смесь двух фаз: атомно-упорядоченной $L1_0$-FePd и атомно-неупорядоченной FePd.

4. В процессе отжига при 700 °C происходит атомное упорядочение. Через 25 мин около 90 % объема пленки составляет монокристаллическая фаза $L1_0$-

FePd с ориентацией (001), остальное – поликристаллическая фаза $L1_0$-FePd.

5. Фазовый переход порядок–беспорядок начинается при 725 °C. По достижении 740 °C во всем объеме пленки происходит переход атомно-упорядоченной фазы $L1_0$-FePd в атомно-неупорядоченную фазу FePd. Наблюдаемая температура фазового перехода порядок–беспорядок смещена на 35 °C в сторону более высоких температур по сравнению с равновесным значением. Можно предположить, что этот эффект связан с более высокой концентрацией атомов палладия на границах кристаллических зерен Fe–Pd за счет зернограничной адсорбции.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант # 14-03-00515а) и Министерства образования и науки Российской Федерации (в рамках госзадания СФУ на 2014 г.).

---

1. D. Weller and M. F. Doerner, Ann. Rev. Mater. Sci. **30**, 611 (2000).
2. I. Kaitsu, R. Inamura, J. Toda, and T. Morita, FUJITSU Sci. Tech. J. **42**, 122 (2006).
3. T. J. Klemmer, C. Liu, N. Shukla, X. W. Wu, D. Weller, M. Tanase, D. E. Laughlin, and W. A. Soffa, J. Magn. Magn. Mat. **266**, 79 (2003).
4. T. Schied, A. Lotnyk, C. Zamponi, L. Kienle, J. Buschbeck, M. Weisheit, B. Holzapfel, L. Schultz, and S. Fahler, J. Appl. Phys. **108**, 033902 (2010).
5. M. Ohtake, S. Ouchi, F. Kirino, and M. Futamoto, J. Appl. Phys. **111**, 07A708 (2012).
6. A. Kovacs, 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).
8. N. I. Vlasova, A. G. Popov, N. N. Shchegoleva, V. S. Gaviko, L. A. Stashkova, G. S. Kandaurova, and D. V. Gunderov, Acta Mater. **61**, 2560 (2013).
9. В. Г. Мягков, В. С. Жигалов, Л. Е. Быкова, Л. А. Соловьев, Г. Н. Бондаренко, Письма в ЖЭТФ **91**, 527 (2010).
10. V. G. Myagkov, V. S. Zhigalov, B. A. Belyaev, L. E. Bykova, L. A. Solovyov, and G. N. Bondarenko, J. Magn. Magn. Mat. **324**, 1571 (2012).
11. *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., ed. by T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, and L. Kacprzak, ASM International, Materials Park, Ohio (1990), 1751 p.
12. Е. Т. Моисеенко, Р. Р. Алтунин, С. М. Жарков, Изв. РАН. Сер. физ. **76**, 1279 (2012).
13. G. S. Patrin, Ch.-G. Lee, I. A. Turpanov, S. M. Zharkov, D. A. Velikanov, V. K. Maltsev, and L. A. Li, V. V. Lantsev, J. Magn. Magn. Mat. **306**, 218 (2006).
14. N. V. Volkov, A. S. Tarasov, E. V. Eremin, S. N. Varnakov, S. G. Ovchinnikov, and S. M. Zharkov, J. Appl. Phys. **109**, 123924 (2011).
15. Powder Diffraction File (PDF 4+, 2012), *Inorganic Phases, International Center for Diffraction Data*, Swarthmore, PA, USA.
16. P. Villars and K. Cenzual, *Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds* (on CD-ROM), Release 2011/12, ASM International®, Materials Park, Ohio, USA.
17. R. Mahesh, D. Sander, S. M. Zharkov, and J. Kirschner, Phys. Rev. B **68**, 045416 (2003).
18. Б. Б. Страумал, *Фазовые переходы на границах зерен*, Наука, М. (2003).
19. Б. Б. Страумал, С. Г. Протасова, А. А. Мазилкин и др., Письма в ЖЭТФ **97**, 415 (2013).
20. B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, S. G. Protasova, S. V. Dobatkin, A. O. Rodin, B. Baretzky, D. Goll, and G. Schutz, Mat. Sci. Eng. A **503**, 185 (2009).