

PACSnumbers: 64.70.Nd, 64.75.St, 68.55.-a, 73.25.+i, 75.50.Ss, 75.50.Vv, 75.70.Cn, 81.40.Rs

Вплив проміжних шарів Ag і Cu на температурні інтервали фазових перетворень у плівкових композиціях Pt/Fe

О. С. Небога, М. О. Перваков, С. І. Сидоренко, І. А. Владимирський

*Національний технічний університет України «КПІ»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна*

Досліджується вплив додаткових шарів Ag і Cu на температурні інтервали фазових перетворень, — утворення неупорядкованої магнетотверду фази A1-FePt та її подальше перетворення у впорядковану магнетотверду фазу $L1_0$ -FePt, — у нанорозмірних плівкових композиціях типу Pt(10 нм)/(Ag, Cu)(x нм)/Fe(10 нм) (де $x=0, 4$ нм) на підложжях SiO₂(100 нм)/Si(001) за відпалів у вакуумі. Встановлено, що введення проміжних шарів Cu і Ag у плівкові композиції типу Pt(10 нм)/Fe(10 нм) приводить до зменшення температур утворення неупорядкованої та впорядкованої фаз. Також введення додаткових проміжних шарів зумовлює збільшення коерцитивної сили плівкового матеріалу після термічного оброблення.

Ключові слова: впорядкована фаза $L1_0$ -FePt, коерцитивна сила, фазові перетворення.

The article presents results of investigation of the effect of Ag and Cu additional layers on the temperature ranges of phase transformations—formation of disordered magnetically soft A1-FePt phase and its subsequent transition to ordered magnetically hard $L1_0$ -FePt phase—in nanosize Pt(10 nm)/(Ag, Cu)(x nm)/Fe(10 nm) film compositions (where $x=0, 4$ nm) on SiO₂(100 nm)/Si(001) substrates during annealing in a vacuum. As determined, the introduction of Cu and Ag intermediate layers into Pt(10

Corresponding author: Oksana Sergiyivna Neboga
E-mail: nebohaos@ukr.net

*National Technical University of Ukraine 'KPI',
37 Peremohy Ave., 03056 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: O. S. Neboga, M. O. Pervakov, S. I. Sydorenko, and I. A. Vladymyrskyy, Influence of the Ag and Cu Intermediate Layers on the Temperature Ranges of Phase Transformations in Pt/Fe Film Compositions, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 38, No. 12: 1599–1609 (2016) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.38.12.1599.

nm)/Fe(10 nm) film compositions results in the decrease of the disordered and ordered phases' formation temperatures. In addition, introduction of the additional intermediate layers causes an increase of film-materials' coercivity after the heat treatment.

Key words: ordered $L1_0$ -FePt phase, coercivity, phase transformations.

Исследуется влияние дополнительных слоёв Ag и Cu на температурные интервалы фазовых превращений, — образование неупорядоченной магнитомягкой фазы $A1$ -FePt и её последующий переход в упорядоченную магнитотвёрдую фазу $L1_0$ -FePt, — в наноразмерных плёночных композициях Pt(10 нм)/(Ag, Cu)(x нм)/Fe(10 нм) (где $x = 0, 4$ нм) на подложках SiO_2 (100 нм)/Si(001) при отжиге в вакууме. Установлено, что введение промежуточных слоёв Cu и Ag в плёночные композиции Pt(10 нм)/Fe(10 нм) приводит к уменьшению температур образования неупорядоченной и упорядоченной фаз. Также введение дополнительных промежуточных слоёв обуславливает увеличение коэрцитивной силы плёночного материала после термической обработки.

Ключевые слова: упорядоченная фаза $L1_0$ -FePt, коэрцитивная сила, фазовые превращения.

(Отримано 18 жовтня 2016 р.)

1. ВСТУП

Стрімкий розвиток інформаційних технологій зумовив потребу в надійних магнетних носіях інформації з надвисокою щільністю запису. Для створення таких носіїв необхідне використання новітніх нанорозмірних феромагнетних матеріалів з мінімальними розмірами зерен. Але зменшення розмірів зерен до певних критичних значень може викликати зниження енергетичного бар'єру переходу магнетних комірок в суперпарамагнетний стан, що може обумовлювати втрату збереженої інформації [1].

Для уникнення самовільного перемагнетування магнетних доменів і збільшення температурної та часової стабільності зберігання інформації необхідне використання в якості магнетних носіїв нанорозмірних матеріалів з великими значеннями енергії магнетокристалічної анізотропії і коерцитивної сили [2].

Завдяки набору високих магнетних характеристик, — коерцитивної сили (27–35 кЕ), магнетування насити ($\cong 1500$ е.м.о./см³), магнетокристалічної анізотропії ($K_u = 7 \cdot 10^6$ Дж/м³), — значний інтерес для використання в якості носія магнетного запису з надвисокою щільністю викликають нанорозмірні плівки на основі хемічно впорядкованої фази $L1_0$ -FePt [2–5].

Однак, після осадження плівок FePt на підложжя кімнатної температури в їх структурі формується невпорядкована магнетно-

м'яка фаза $A1\text{-FePt}$, якій не характерна висока магнетокристалічна анізотропія [5–10].

Для формування високоанізотропної впорядкованої фази $L1_0\text{-FePt}$ необхідне проведення високотемпературної термічної обробки або осадження плівкового матеріалу на нагріті монокристалічні підложжя [11–16]. В той же час, термічна обробка за високих температур ускладнює практичне застосування даних матеріалів, а також обумовлює ріст зерен, що викликає зменшення потенційно можливої щільності магнетного запису [13].

Тому актуальним завданням сучасного фізичного матеріалознавства є зниження температури фазового перетворення типу $A1\text{-FePt} \rightarrow L1_0\text{-FePt}$ в нанорозмірних плівкових композиціях на основі FePt [17, 18].

Припускається, що введення в плівкові композиції на основі проміжних шарів FePt легувальних елементів (Ag , Cu) може сприяти зменшенню температури формування впорядкованої фази $L1_0\text{-FePt}$ через виникнення додаткових напружень внаслідок незбігу параметрів кристалічних ґратниць і температурних коефіцієнтів лінійного розширення шарів [18–24]. Напруження можуть слугувати екстрарушійною силою перебігу дифузійних процесів та процесу впорядкування [13, 25].

Також для промислового використання плівкових композицій на основі FePt необхідне вирішення й інших матеріалознавчих задач: формування фази $L1_0\text{-FePt}$ з переважною орієнтацією зерен в напрямку $[001]$, що може забезпечити розворот осі легкого намагнетування матеріалу у відповідному напрямку; також необхідним є збільшення коерцитивної сили фази $L1_0\text{-FePt}$ і зменшення розміру її зерен та поверхневої шерсткості плівкових композицій.

У даній роботі виявлено вплив додаткових проміжних шарів Ag і Cu на температурні інтервали фазових перетворень в нанорозмірних плівкових композиціях Pt/Fe при їх термічному обробленні у вакуумі. Вибір елементів проміжних шарів, окрім іншого, обумовлений наступним: Ag і Cu мають різні механізми взаємодії з Fe , Pt і стопом FePt . Ag не має розчинності у зазначених елементах, що обумовлює зерномежовий механізм його дифузії у напрямку вільної поверхні плівкових композицій при термічному обробленні. Дифузія у напрямку поверхні в даному випадку пояснюється меншою поверхневою енергією Ag в порівнянні з іншими елементами [23, 24]. В свою чергу, Cu заміщує Fe у кристалічній ґратниці впорядкованої фази, утворюючи потрібну сполуку $L1_0\text{-FePtCu}$ [25].

2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

За методом пошарового магнетронного осадження на підложжі термічно окисненого монокристалічного кремнію одержані плівкові

композиції Pt(10 нм)/Fe(10 нм), Pt(10 нм)/Cu(4 нм)/Fe(10 нм) та Pt(10 нм)/Ag(4 нм)/Fe(10 нм). Товщини шарів плівкових композицій визначено, зважаючи на швидкість розпорошення кожної мішени, і верифіковано за допомогою кварцового резонатору і профілометричної аналізи. Подальше термічне оброблення зразків проведена з метою активації фазових перетворень і формування впорядкованої фази $L1_0$ -FePt у вакуумі 10^{-2} Па з загальною тривалістю 80 хв і максимальною температурою 893 К, середня швидкість нагріву складала 0,3 К/с.

Фазовий склад та параметри кристалічної будови плівкових композицій після осадження і термічного оброблення досліджено методом рентгеноструктурної фазової аналізи з використанням дифрактометра Rigaku Ultima IV у випроміненні CuK_{α} . Резистометричну аналізу (чотирозондову методу) при відпаленнях *in situ* застосовано з метою виявлення температур фазових перетворень за перегинами на кривій температурної залежності поверхневого електричного опору.

Магнетні характеристики плівкових композицій визначено за допомогою SQUID-магнетометра за кімнатної температури при прикладанні магнетного поля напруженістю до 70 кЕ у двох геометріях — паралельно і перпендикулярно до поверхні зразка.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Досліджено особливості формування структури і фазового складу плівкових композицій на основі Fe/Pt з проміжними шарами Ag і Cu при їх термічному обробленні у вакуумі.

На рисунку 1 представлено результати рентгеноструктурної фазової аналізи досліджуваних зразків до та після термічної обробки. На дифрактограмах плівок після осадження спостерігаються рефлекси лише від Pt, шар якої знаходиться на поверхні нанорозмірних композицій (рис. 1, а). Термічна обробка приводить до зміни структурно-фазового складу плівкових зразків. Після відпалення на дифрактограмах всіх досліджуваних плівкових композицій спостерігається надструктурний рефлекс (001) від фази $L1_0$ -FePt, що свідчить про формування впорядкованої структури плівкового матеріалу (рис. 1, б).

Характерно, що на дифрактограмах плівкових композицій Pt/Fe та Pt/Ag/Fe інтенсивність надструктурного рефлексу (001) значно перевищує інтенсивність фундаментального рефлексу (111), що свідчить про формування фази $L1_0$ -FePt з переважною орієнтацією зерен в напрямку перпендикулярному до підложжя. Тоді як для композиції з проміжним шаром Cu інтенсивність рефлексу (111) є більшою за інтенсивність надструктурного рефлексу (001), що свідчить про відсутність переважної орієнтації зерен.

За даними дифрактометричної аналізи розраховано параметри кристалічної структури фази $L1_0\text{-FePt}$ досліджуваних плівкових композицій після відпалення у вакуумі: періоди кристалічної ґратниці a і c , а також ступінь тетрагональності c/a , який може ха-

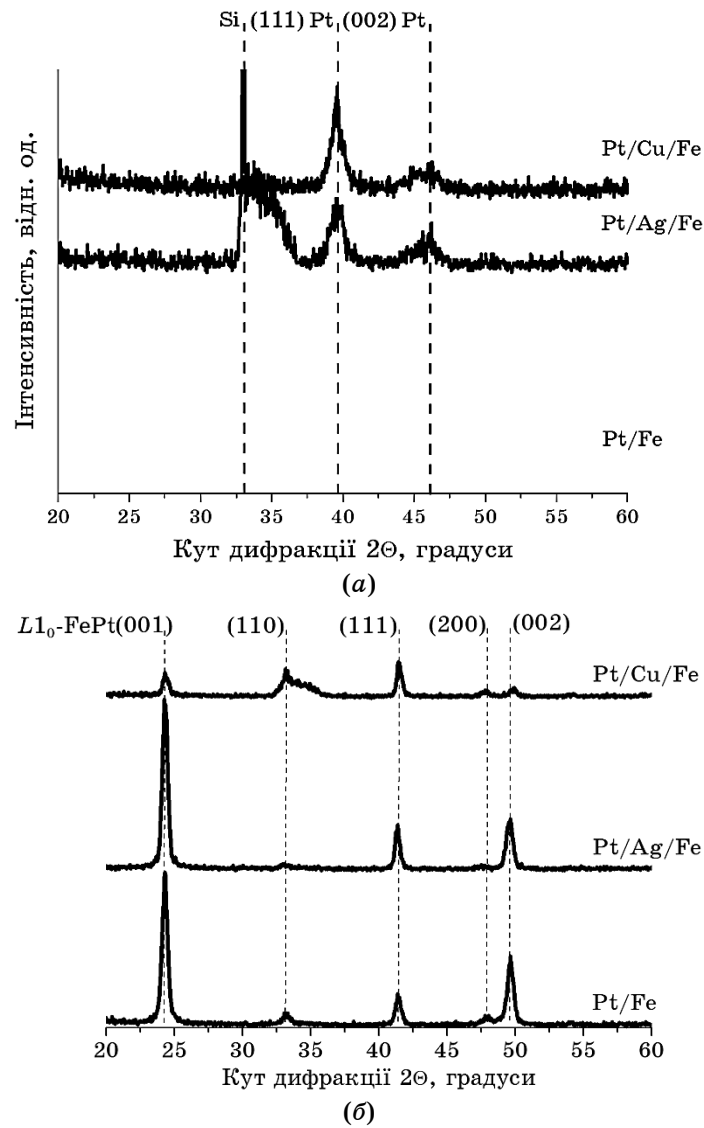


Рис. 1. Дифрактограми плівкових композицій Pt/Fe , Pt/Cu/Fe і Pt/Ag/Fe після осадження (а) та після відпалення при 893 К (б).

Fig. 1. Diffraction patterns of the Pt/Fe , Pt/Cu/Fe , and Pt/Ag/Fe film compositions after deposition (a) and after annealing at 893 K (b).

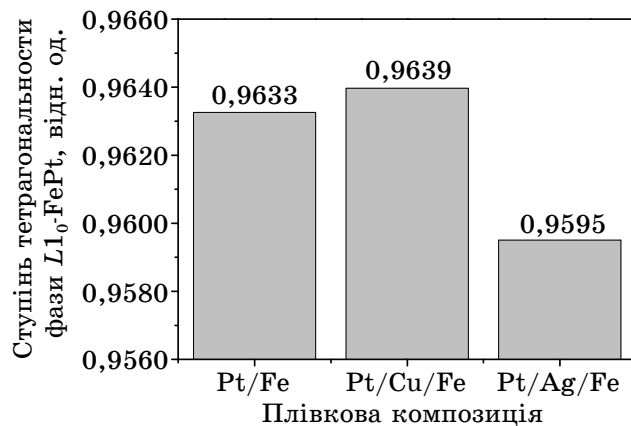


Рис. 2. Ступінь тетрагональності (c/a) фази $L1_0\text{-FePt}$ плівкових композицій Pt/Fe, Pt/Cu/Fe та Pt/Ag/Fe.

Fig. 2. Tetragonality degree (c/a) of $L1_0\text{-FePt}$ phase in the Pt/Fe, Pt/Cu/Fe, and Pt/Ag/Fe film compositions.

рактизувати ступінь впорядкування фази $L1_0\text{-FePt}$ — чим більшими є відхилення відношення c/a від 1, тим більш впорядкованою є кристалічна структура досліджуваного матеріалу.

Ступінь тетрагональності фази $L1_0\text{-FePt}$ в двошаровій плівковій композиції Pt/Fe становить 0,9633 (рис. 2). Введення додаткового проміжного шару Cu і подальше термічне оброблення не приводять до збільшення ступеня впорядкування фази $L1_0\text{-FePt}$, оскільки її ступінь тетрагональності складає 0,9639. В той час як в композиції з проміжним шаром Ag спостерігаються максимальні тетрагональні викривлення кристалічної ґратниці фази $L1_0\text{-FePt}$, а ступінь тетрагональності — 0,9595.

Таким чином, виявлено, що введення додаткового шару Ag обумовлює збільшення ступеня впорядкування фази $L1_0\text{-FePt}$ за термічної обробки шаруватих плівкових композицій Pt/Fe (рис. 2).

На рисунку 3 представлено залежність поверхневого електроопору досліджуваних плівкових композицій від температури термічного оброблення. За допомогою резистометрії при відпаленнях *in situ* виявлено вплив проміжних шарів Ag і Cu на температури фазових перетворень в нанорозмірних плівкових композиціях Fe/Pt.

Загалом для всіх досліджуваних плівкових композицій на початкових етапах термічного оброблення спостерігається поступове збільшення електроопору при зростанні температури відпалення, що обумовлено збільшенням амплітуди коливання атомів у вузлах кристалічної ґратниці шару Pt, яке призводить до більшого розсіювання енергії електронів провідності. Далі відбувається стрибкопо-

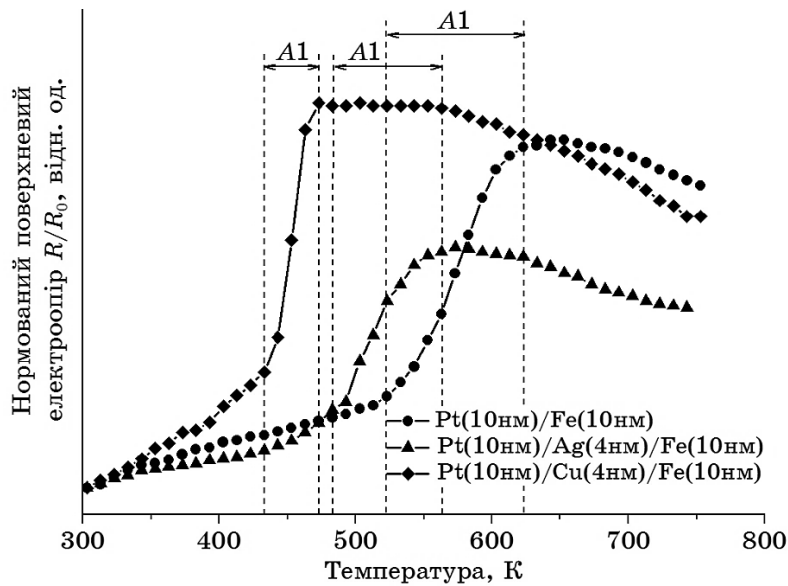


Рис. 3. Залежність нормованого поверхневого електроопору плівкових композицій Pt/Fe, Pt/Cu/Fe та Pt/Ag/Fe від температури відпалення.

Fig. 3. Dependence of normalized surface electrical resistance of the Pt/Fe, Pt/Cu/Fe, and Pt/Ag/Fe film compositions on annealing temperature.

дiбне зростання електроопору вiсiх дослiджуваних композицiй. Така змiна опору пов'язана з утворенням невпорядкованої фази A1-FePt, електроопiр якої є значно бiльшим в порiвняннi з опором Pt, шар якої розташувався на поверхнi композицiй. Подальше зменшення електроопору пояснюється наступним перебiгом дифузiйних процесiв з утворенням впорядкованої фази $L1_0$ -FePt.

З графiку представленої температурної залежності поверхневого опору можна бачити, що утворення невпорядкованої фази A1-FePt у плiвковiй композицiї Pt/Cu/Fe вiдбувається в iнтервалi температур 433–473 K, в композицiї Pt/Ag/Fe — при 484–562 K, а найбільшi значення температур фазового перетворення (522–623 K) характернi для композицiї Fe/Pt без промiжного шару. Поступове впорядкування та утворення магнетотвердої фази $L1_0$ -FePt в плiвкових композицiях Pt/Cu/Fe, Pt/Ag/Fe та Pt/Fe вiдбувається за температур 473–753 K, 562–753 K та 623–753 K вiдповiдно.

Отже, показано, що введення промiжних шарiв Cu i Ag дозволяє знизити температуру вiдпалення, необхiдну для утворення внаслiдок перебiгу процесiв взаємної дифузiї невпорядкованої фази A1-FePt та її подальшого переходу в упорядковану фазу $L1_0$ -FePt порiвняно з двошаровою композицiєю Pt(10 nm)/Fe(10 nm). Ймовiрною причиною даного явища є виникнення додаткової енергiї напруже-

ного стану на роздільних межах між шарами плівкових композицій (введення додаткових шарів легувальних елементів, окрім іншого, обумовлює і створення додаткових роздільних меж у плівкових композиціях) в результаті незбігу параметрів їх кристалічної будови і температурних коефіцієнтів лінійного розширення. Додаткові напруження мають істотний вплив на дифузійно-активовані процеси впорядкування у плівкових композиціях на основі Fe/Pt [13, 25].

За допомогою методи SQUID-магнетометрії досліджено магнетні властивості плівкових композицій Pt/Fe, Pt/Cu/Fe та Pt/Ag/Fe після термічної обробки (рис. 4).

Можна бачити, що плівкова композиція Pt/Cu/Fe після терміч-

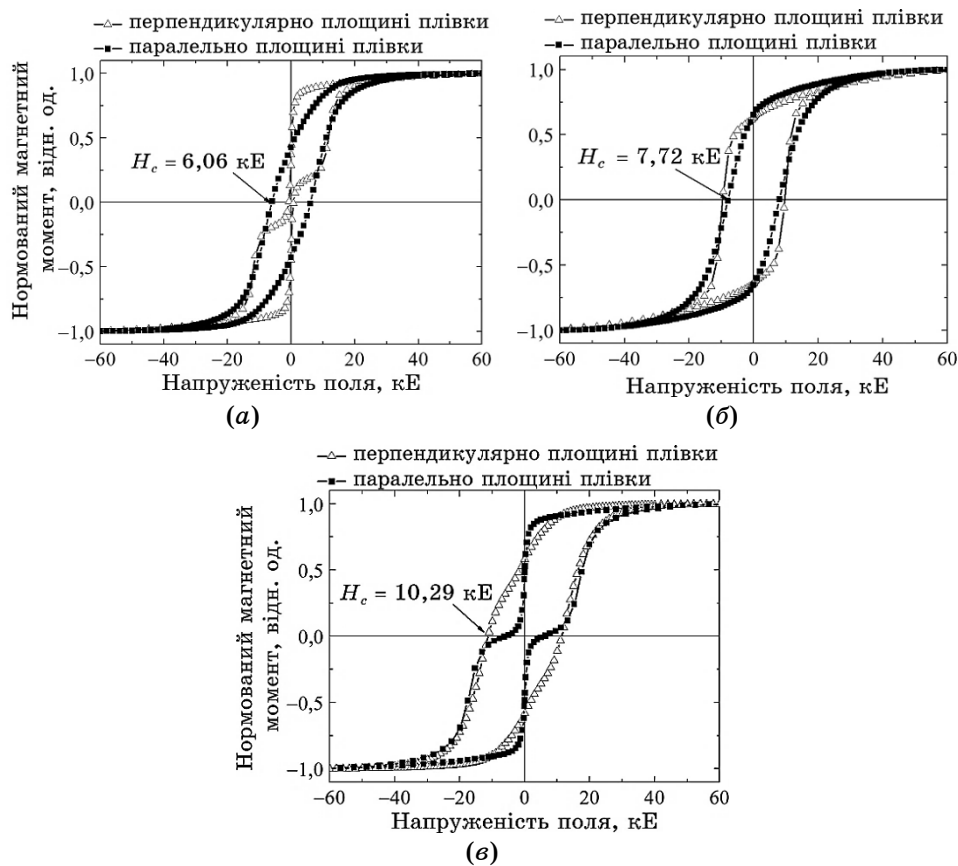


Рис. 4. Криві намагнетування плівкових композицій Pt/Fe (а), Pt/Cu/Fe (б) та Pt/Ag/Fe (в).

Fig. 4. Magnetization curves of the Pt/Fe (a), Pt/Cu/Fe (б), and Pt/Ag/Fe (в) film compositions.

ної обробки знаходиться в магнетоізотропному стані, про що свідчить подібність магнетних кривих, одержаних при зовнішньому полі, прикладеному у двох взаємно перпендикулярних напрямках. В той же час для композиції без проміжного шару та з проміжним шаром Ag спостерігаються деякі відмінності між зазначеними кривими. Більш того, на $M-H$ кривих цих композицій спостерігаються плечі, що може свідчити про наявність декількох фаз в матеріалі, скоріш за все, деякої кількості магнетом'якої фази $A1-FePt$, окрім впорядкованої фази $L1_0-FePt$.

Коерцитивна сила плівкової композиції Pt/Fe без проміжного шару після термічного оброблення становить 6,06 кЕ. Термічне оброблення плівкових композицій з прошарками Cu і Ag приводить до формування магнетотвердої фази з коерцитивною силою 7,72 кЕ і 10,29 кЕ відповідно.

Таким чином, виявлено, що введення проміжних шарів Ag і Cu та подальша термічна обробка у вакуумі є ефективною методою збільшення коерцитивної сили плівкових композицій на основі впорядкованої фази $L1_0-FePt$. Суттєве збільшення коерцитивної сили нанорозмірних композицій з проміжними шарами легувальних елементів може мати наступне пояснення: термічне оброблення даних матеріалів приводить до насичення меж зерен фази $L1_0-FePt$ легувальним елементом внаслідок чого зменшується магнетна взаємодія між зернами магнетотвердої фази. Тобто відбувається магнетна ізоляція зерен, яка, в свою чергу, обумовлює збільшення коерцитивної сили матеріалу.

4. ВИСНОВКИ

Досліджено дифузійно-активовані процеси утворення фаз $A1-FePt$ і $L1_0-FePt$ в плівкових композиціях Pt/Fe, Pt/Cu/Fe та Pt/Ag/Fe. Виявлено, що введення проміжних шарів Cu і Ag в плівкові композиції Pt/Fe обумовлює зменшення температур утворення невпорядкованої і впорядкованої фаз. Даний ефект спостерігається ймовірно за рахунок виникнення додаткових напружень, які слугують екстрарушійною силою перебігу дифузійних процесів.

Також показано, що введення проміжних шарів Ag і Cu та подальша термічна обробка у вакуумі є ефективною методою збільшення коерцитивної сили плівкових композицій на основі впорядкованої фази $L1_0-FePt$.

Встановлено, що у плівкових композиціях Pt/Fe та Pt/Ag/Fe після термічної обробки у вакуумі формується переважна орієнтація зерен у напрямку перпендикулярному до підложжя, тоді як плівка Pt/Cu/Fe має меншу кількість зерен орієнтованих у напрямку [001]. В той же час, магнетоізотропний стан досліджуваних плівок свідчить про те, що виражену текстуру зерен магнетотвердої фази

$L1_0$ -FePt в структурі плівкового матеріалу остаточно так і не було сформовано.

Також введення проміжного шару Ag є ефективним засобом збільшення ступеня впорядкування фази $L1_0$ -FePt, що проявляється у більших тетрагональних викривленнях кристалічної ґратниці впорядкованої фази.

ПОДЯКА

Автори висловлюють подяку співробітникам кафедри експериментальної фізики-IV університету м. Аугсбург (Німеччина), зокрема, завідувачу кафедри, проф. М. Альберту за виготовлення зразків і допомогу в проведенні досліджень.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. S. N. Piramanayagam and K. Srinivasan, *J. Magn. Magn. Mater.*, **321**: 485 (2009).
2. Y. Kazuaki, N. Vikas, and P. Narayan, *J. Appl. Phys.*, **104**: 013918 (2008).
3. En. Yang and D. E. Laughlin, *J. Appl. Phys.*, **104**: 023904 (2008).
4. F. L. Evans, R. W. Chantrell, U. R. Nowak, A. Lyberatos, and H.-J. Richter, *Appl. Phys. Lett.*, **100**: 102402 (2012).
5. B. Wang, K. Barmak, and T. J. Klemmer, *J. Appl. Phys.*, **109**: 07B739 (2011).
6. T. O. Seki, Y. K. Takahashi, and K. Hono, *J. Appl. Phys.*, **103**: 023910 (2008).
7. Y. S. Yu, H.-B. Li, W. L. Li, M. Liub, and W. D. Feia, *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**: 125 (2008).
8. Ch. Feng, Q. Zhan, B. Li, and J. Teng, *Appl. Phys. Lett.*, **93**: 152513 (2008).
9. Ch. Feng, B.-H. Li, Y. Liu, J. Teng, M.-H. Li, Y. Jiang, and G.-H. Yu, *J. Appl. Phys.*, **103**: 023916 (2008).
10. S. N. Hsiao, S. K. Chen, T. S. Chin, Y. W. Hsu, H. W. Huang, F. T. Yuan, H. Y. Lee, and W. M. Liao, *J. Magn. Magn. Mater.*, **321**: 2459 (2009).
11. M. Maret, C. Brombacher, P. Matthes, D. Makarov, N. Boudet, and M. Albrecht, *Phys. Rev. B*, **86**: 024204 (2012).
12. Y. S. Yu, H.-B. Lia, W. L. Lib, M. Liua, Y.-M. Zhanga, and W. D. Feib, *J. Magn. Magn. Mater.*, **322**: 1770 (2010).
13. T. O. Seki, Y. K. Takahashi, and K. Hono, *J. Appl. Phys.*, **103**: 023910 (2008).
14. D. Makarov, J. Lee, C. Brombacher, C. Schubert, M. Fuger, D. Suess, J. Fidler, and M. Albrecht, *Appl. Phys. Lett.*, **96**: 062501 (2010).
15. S. N. Hsiao, F. T. Yuan, H. W. Chang, H. W. Huang, S. K. Chen, and H. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **94**: 232505 (2009).
16. W. Gruber, S. Chakravarty, C. Baehtz, W. Leitenberger, M. Bruns, A. Kobler, C. Kübel, and H. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.*, **107**: 265501 (2011).
17. Y. K. Takahashi, T. Ohkubo, M. Ohnuma, and K. Hono, *J. Appl. Phys.*, **93**: 7166 (2003).
18. B. Laenens, F. M. Almeida, N. Planckaert, K. Temst, J. Meersschaut, A. Vantomme, C. Rentenberger, M. Rennhofer, and B. Sepiol, *J. Appl. Phys.*, **105**: 073913 (2009).

19. J. C. Pivin, F. Singh, O. Angelov, and L. Vincent, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**: 025005 (2009).
20. Y. Ogata, Y. Imai, and S. Nakagawa, *Physics Procedia*, **16**: 36 (2011).
21. Y. N. Hsu, S. Jeong, D. E. Laughlin, and D. N. Lambeth, *J. Appl. Phys.*, **89**: 7068 (2011).
22. R. Chepulskaa and S. Curtarolo, *Appl. Phys. Lett.*, **97**: 221908 (2010).
23. G. L. Katona, N. Y. Safonova, F. Ganss, D. Mitin, I. A. Vladymyrskyi, S. I. Sidorenko, Iu. N. Makogon, G. Beddies, M. Albrecht, and D. L. Beke, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **48**: 17 (2015).
24. I. A. Vladymyrskyi, O. P. Pavlova, T. I. Verbitska, S. I. Sidorenko, G. L. Katona, D. L. Beke, and Iu. M. Makogon, *Vacuum*, **101**: 33 (2014).
25. T. Maeda, T. Kai, and A. Kikitsu, *J. Appl. Phys.*, **80**: 2147 (2002).