

PACSnumbers: 61.72.Hh, 68.35.Ct, 68.37.-d, 68.55.-a, 75.50.Ss, 75.50.Vv, 75.70.Ak, 81.40.Ef

Вплив напруженого стану на формування фази $L1_0$ -FePt в плівці $Fe_{52}Pt_{48}$ на підкладинці Al_2O_3

М. Ю. Вербицька, М. Н. Шаміс, К. В. Сліпченко*, Т. І. Вербицька,
Ю. М. Макогон

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

**Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України,
вул. Автозаводська, 2,
04074 Київ, Україна*

Методами фізичного матеріалознавства вивчено вплив напруженого стану на процеси термічно активованого формування впорядкованої фази $L1_0$ -FePt при відпалах і магнетні властивості плівки $Fe_{52}Pt_{48}$ (15 нм). Плівку було одержано методом магнетронного осадження на підкладинку монокристалічного сапфіру Al_2O_3 (1010). Швидкий термічний відпал в атмосфері азоту проводився зі швидкістю нагріву у $400^\circ C/c$ в температурному інтервалі 500 – $800^\circ C$ тривалістю у 30 с. Встановлено, що при осадженні плівки формується неупорядкована фаза $A1$ -FePt і присутні розтягувальні залишкові механічні напруження. При нагріві до $500^\circ C$ знак напружень змінюється, і вони стають стискальними. Фазове перетворення $A1$ -FePt \rightarrow $L1_0$ -FePt, яке починається при відпалі за температури у $600^\circ C$, супроводжується зменшенням об'єму елементарної комірки, релаксацією напружень і викликає зміну магнетних властивостей. Подальше підвищення температури відпалу до $800^\circ C$ приводить до збільшення

Corresponding author: Tetyana Ivanivna Verbytska
E-mail: y.makogon@kpi.ua

*National Technical University of Ukraine 'KPI',
37 Peremohy Ave., 03056 Kyiv, Ukraine
*V. Bakul Institute for Superhard Materials, N.A.S. of Ukraine,
2 Avtozavods'ka Str., 04074 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: M. Yu. Verbytska, M. N. Shamis, K. V. Slipchenko, T. I. Verbytska, and Yu. M. Makogon, Influence of the Stress State on $L1_0$ -FePt Phase Formation within the $Fe_{52}Pt_{48}$ Film on Al_2O_3 Substrate, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 39, No. 1: 105–115 (2016) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.39.01.0105.

кількості магнетотвердої впорядкованої фази $L1_0$ -FePt і росту коерцитивної сили в перпендикулярно прикладеному до плівки магнетному полі до 14 кЕ. При цьому зберігається ізотропія магнетокристалічної енергії.

Ключові слова: нанорозмірна плівка, впорядкована фаза $L1_0$ -FePt, напружений стан, коерцитивна сила, відпал.

The effect of stress state on the thermally activated processes of $L1_0$ -FePt-ordered phase formation at annealing as well as the magnetic properties of $Fe_{52}Pt_{48}$ (15 nm) film are studied by the physical materials science methods. The film is fabricated by magnetron sputtering technique on monocrystalline Al_2O_3 (10 $\bar{1}0$) sapphire substrate. Rapid thermal annealing in nitrogen atmosphere carried out with heat rate of 400°C/s in temperature range of 500–800°C for 30 s. As determined, the disordered A1-FePt phase is formed in as-deposited film, and tensile residual mechanical stresses are presented. At the heating up to 500°C, the sign of stresses is changed, and the last ones become compressive. The A1-FePt \rightarrow $L1_0$ -FePt phase transformation starting at annealing temperature of 600°C is accompanied with both the lattice cell volume decreasing and the stress relaxation, and induces the change of magnetic properties. Further annealing temperature growth up to 800°C leads to increasing of both the amount of hard magnetic $L1_0$ -FePt-ordered phase and the coercivity in applied magnetic field up to 14 kOe, which is perpendicular to film surface. Meanwhile, isotropy of magnetocrystalline energy is maintained.

Key words: nanosize film, $L1_0$ -FePt-ordered phase, stress state, coercivity, annealing.

Методами фізического матеріалознавства вивчено вплив напруженого стану на процеси термічно активуваного формування упорядкованої фази $L1_0$ -FePt при отжигах і магнітні властивості плівки $Fe_{52}Pt_{48}$ (15 нм). Плівка отримана методом магнетронного осадження на підложку монокристалічного сапфіра Al_2O_3 (10 $\bar{1}0$). Швидкий термічний отжиг в атмосфері азоту проводився зі швидкістю нагріву 400°C/с в температурному інтервалі 500–800°C тривалістю 30 с. Встановлено, що при осадженні плінок формується неупорядкована фаза A1-FePt і присутствуют розтягуючі залишкові механічні напруження. При нагріві до 500°C знак напружень змінюється, і вони стають стискаючими. Фазовий перехід A1-FePt \rightarrow $L1_0$ -FePt, який починається при отжигу при температурі 600°C, супроводжується зменшенням об'єму елементарної комірки, релаксацією напружень і викликає зміну магнітних властивостей. Далішнє підвищення температури отжига до 800°C призводить до збільшення кількості магнетотвердої упорядкованої фази $L1_0$ -FePt і росту коерцитивної сили в перпендикулярно прикладеному до плівки магнітному полі до 14 кЕ. При цьому зберігається ізотропія магнетокристалічної енергії.

Ключевые слова: наноразмерная плёнка, упорядоченная фаза $L1_0$ -FePt, напруженное состояние, коерцитивная сила, отжиг.

(Отримано 27 липня 2016 р.)

1. ВСТУП

Одним з важливих напрямків застосування наноматеріалів є індустрія магнетного запису інформації на жорсткі носії. Тонкі металеві плівки на основі впорядкованої магнетотвердої фази $L1_0$ -FePt є найбільш перспективними матеріалами для створення магнетних носіїв інформації нового покоління, які дозволять досягти максимальної щільності магнетного запису і зберігання інформації ~ 1 Тбіт/см². Фаза $L1_0$ -FePt має велику енергію магнетокристалічної анізотропії $7 \cdot 10^6$ Дж/м³, високі значення намагнетованості насичення ($\cong 1200$ емо/см³), коерцитивної сили і високу корозійну стійкість [1]. Плівки на основі FePt можуть бути термічно стабільними навіть при розмірах зерен, менших за 3 нм, тому дослідженню магнетних матеріалів на основі стопу FePt в останні декілька років приділяється значна увага науковців [2–9].

Плівка FePt після осадження на холодну підкладинку має в своїй структурі неупорядковану магнетом'яку фазу $A1$ -FePt, в якій атоми Fe та Pt хаотично розташовуються у вузлах кристалічної ґратниці. Впорядкована фаза $L1_0$ -FePt утворюється при осадженні на підігріту підкладинку чи після високотемпературного термічного оброблення. Термічний відпал є невід'ємною складовою створення елементів пам'яті з використанням плівок FePt. На кінетику процесу впорядкування в плівках FePt впливають механічні напруження. Напружений стан в плівках на основі стопу FePt може бути створений за рахунок термічних напружень внаслідок різних коефіцієнтів теплового розширення шарів плівки і підкладинки [10, 11] і змінюється при фазовому перетворенні $A1$ -FePt \rightarrow $L1_0$ -FePt, що супроводжується зменшенням об'єму при формуванні впорядкованої фази $L1_0$ -FePt і, крім того, існує напруження, що пов'язане з невідповідністю параметрів ґратниці плівки FePt і підкладинки, але його вплив зростає зі зменшенням товщини плівки до одиниць нанометрів. Ці напруження компенсуються появою дислокацій невідповідності [11–14].

Зниження температури фазового переходу фази $A1$ -FePt у фазу $L1_0$ -FePt є однією з основних задач при створенні носіїв для запису і зберігання інформації на основі плівкових композицій FePt.

Метою даної роботи було дослідження закономірностей впливу напруженого стану на формування структури, фазового складу, впорядкованої фази $L1_0$ -FePt та магнетних властивостей нанорозмірної плівки $Fe_{52}Pt_{48}$ (15 нм)/ Al_2O_3 (10 $\bar{1}0$) при відпалах в атмосфері азоту.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Нанорозмірну плівку $Fe_{52}Pt_{48}$ (15 нм) отримано методом магнетронного розпорошення мозаїчної мішені стопу $Fe_{52}Pt_{48}$ на підкладинку монокристалічного сапфіру Al_2O_3 (10 $\bar{1}0$) кімнатної температури. Початко-

вий тиск у робочому об'ємі складав $5 \cdot 10^{-2}$ Па, тиск Ar — 0,5 Па. Товщина осадженої плівки контролювалась вимірюванням частоти кварцового резонатора, яка змінювалася зі зміною товщини, а також розрахунком спектрів хімічного складу плівки і модулюванням тієї товщини методом Резерфордського зворотнього розсіяння. Точність вимірювання товщини плівок становила 0,5 нм. Швидкий термічний відпал проводився в атмосфері азоту зі швидкістю нагріву $400^\circ\text{C}/\text{с}$ в температурному інтервалі $500\text{--}800^\circ\text{C}$ з тривалістю 30 с. Додатково було проведено відпал у вакуумі при 700°C зі швидкістю нагріву $5^\circ\text{C}/\text{с}$.

Фазовий склад та структура плівки досліджувалися методом рентгеноструктурного фазового аналізу (Ultima IV Rigaku) у випромінненні CuK_α . Напружений стан визначався методом $\sin^2\psi$. Середній розмір зерен (областей когерентного розсіювання) оцінено за формулою Дебая–Шеррера. Ступінь орієнтації вісі c легкого магнетування у напрямку нормалі до поверхні плівки визначався за відношенням інтегральних інтенсивностей структурних рефлексів (002) і (111). Морфологію поверхні плівок досліджено методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) (Nanoscope Dimension 3100). Магнетні властивості були оцінені за допомогою вібраційного магнетометра MPMS SQUID VSM (Quantum Design) та магнетно-силовою мікроскопією (Nanoscope Dimension 3100). Резистометричні вимірювання виконано чотирозондовим методом.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати рентгеноструктурного аналізу вказують, що після осадження у плівці $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$ (15 нм) формується неупорядкована магнетом'яка фаза A1-FePt з гранецентрованою кубічною ґратницею (рис. 1). В плівці $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$ (15 нм) після осадження присутні розтягувальні залишкові напруження $\cong 4,5$ ГПа (рис. 2).

Відпал в азоті за температури 500°C приводить до зсуву структурного рефлексу (111)FePt в бік великих кутів, що означає початок процесу упорядкування, появу спотворень ґратниці та різкої зміни рівня і знаку напруженого стану. Знак напружень змінюється в процесі упорядкування з розтягувальних на стискаючі, а їх значення $\cong -3,9$ ГПа. Згідно з принципом Ле-Шательє–Брауна стискальні напруження сприяють фазовому перетворенню A1-FePt \rightarrow $L1_0$ -FePt; при цьому значна кількість впорядкованої фази формується вже при відпалі 600°C (рис. 1). Як можна бачити з рис. 1, після відпалу за температури 600°C на дифрактограмі з'являються надструктурний рефлекс (001) та структурний рефлекс (002), характерні для впорядкованої фази $L1_0$ -FePt.

Підвищення температури відпалу до 700°C індукує процес упорядкування, який є наслідком впливу напруженого стану в плівці та супроводжується зменшенням об'єму, що відображається в рівні

релаксації механічних напружень (рис. 2).

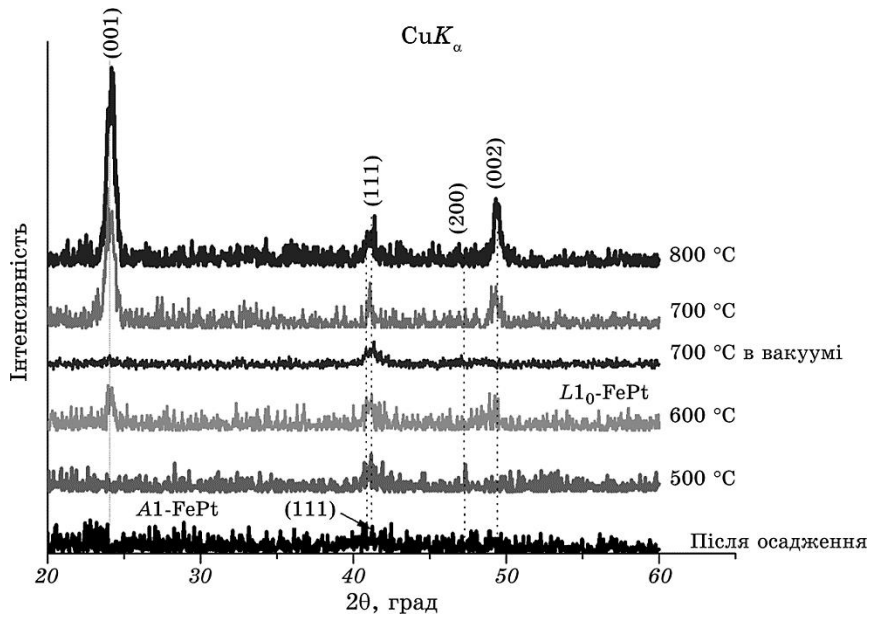


Рис. 1. Дифрактограми плівок $Fe_{52}Pt_{48}$ (15 нм) після осадження і відпалів в азоті в температурному інтервалі 500–800°C та в вакуумі при 700°C.

Fig. 1. XRD patterns of $Fe_{52}Pt_{48}$ (15 nm) films after deposition and annealing in nitrogen at temperature range of 500–800°C and in vacuum at 700°C.

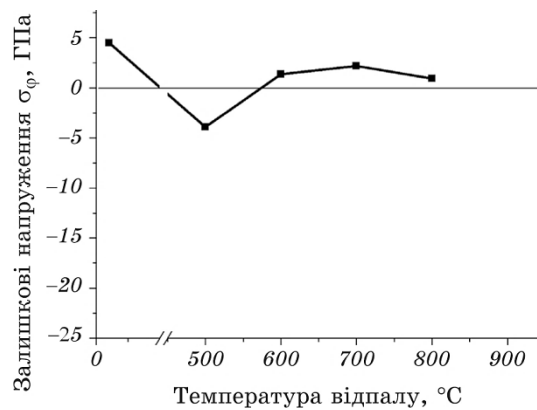


Рис. 2. Залежність залишкових напружень в плівці $Fe_{52}Pt_{48}$ (15 нм) від температури відпалу в азоті.

Fig. 2. Dependence of residual stresses in $Fe_{52}Pt_{48}$ (15 nm) film on annealing temperature in nitrogen.

Проте, після відпалу у вакуумі за температури 700°C процес упорядкування практично не спостерігається. Це можна пояснити низьким рівнем напруженого стану в плівці, що пов'язано зі значно меншою швидкістю нагріву ($5^{\circ}\text{C}/\text{c}$) (рис. 1). Автори робіт [15, 16] повідомляють, що швидкий термічний відпал не тільки призводить до упорядкування, але також сприяє формуванню переважної текстури (001) на аморфних підкладках, що в майбутньому може забезпечити виробництво приладів на основі FePt.

Відпали в азоті в температурному інтервалі $600\text{--}800^{\circ}\text{C}$ супроводжуються збільшенням інтенсивності надструктурного рефлексу (001) і рефлексу (002), що є наслідком збільшення кількості фази $L1_0\text{-FePt}$ та ступеня її впорядкування (рис. 1).

При підвищенні температури відпалу з 500°C до 800°C параметр ґратниці a зростає, а параметр c зменшується (рис. 3, а). Зменшення відношення c/a вказує на збільшення ступенів тетрагональності та впорядкування (рис. 3, б).

Підвищення температури відпалу призводить до збільшення відношення інтегральних інтенсивностей $I(002)/I(111)$, що вказує на збільшення кількості зерен орієнтованих у напрямку [001] і розвиток вісі c легкого магнетування в напрямку, перпендикулярному площині підкладки (рис. 4). Це можна пов'язати зі зменшенням рівня стискаючих напружень.

Фазове перетворення $A1\text{-FePt} \rightarrow L1_0\text{-FePt}$ супроводжується зміною магнетних властивостей матеріалу. Плівка $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$ (15 нм) після осадження, яка містить в своїй структурі магнетом'яку фазу $A1\text{-FePt}$, має малу коерцитивну силу (рис. 5, а).

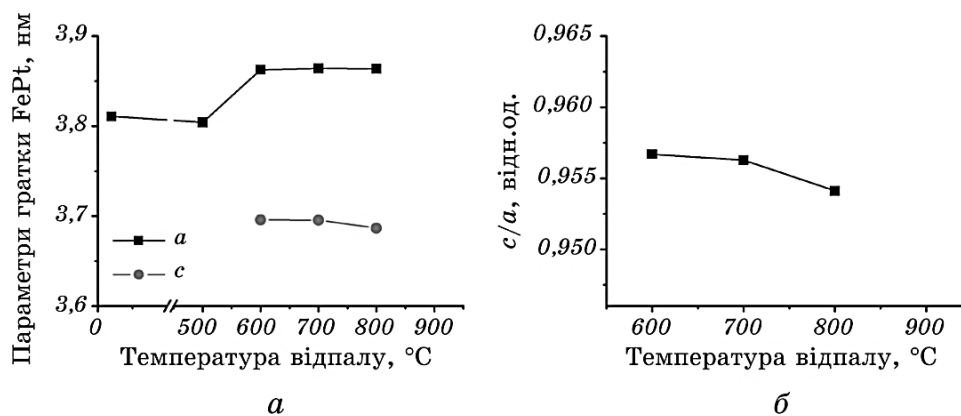


Рис. 3. Зміна параметрів ґратниці фази FePt (а) та ступеню тетрагональності фази $L1_0\text{-FePt}$ (б) з температурою відпалу в азоті.

Fig. 3. Change of FePt phase lattice parameters (a) and degree of tetragonality of $L1_0\text{-FePt}$ phase (b) with annealing temperature.

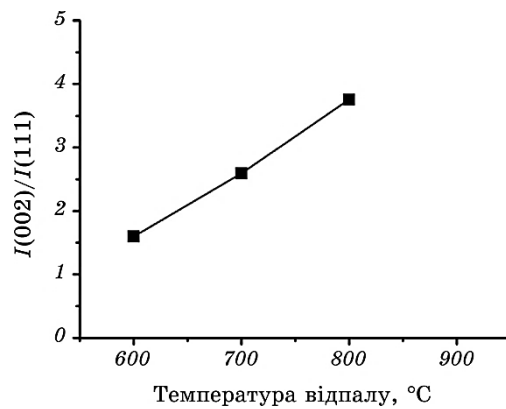


Рис. 4. Залежність відношення інтенсивностей структурних рефлексів $I(002)/I(111)$ фази $L1_0$ -FePt від температури відпалу в азоті.

Fig. 4. Dependence of structural reflexes intensity ratio $I(002)/I(111)$ of $L1_0$ -FePt phase on annealing temperature in nitrogen.

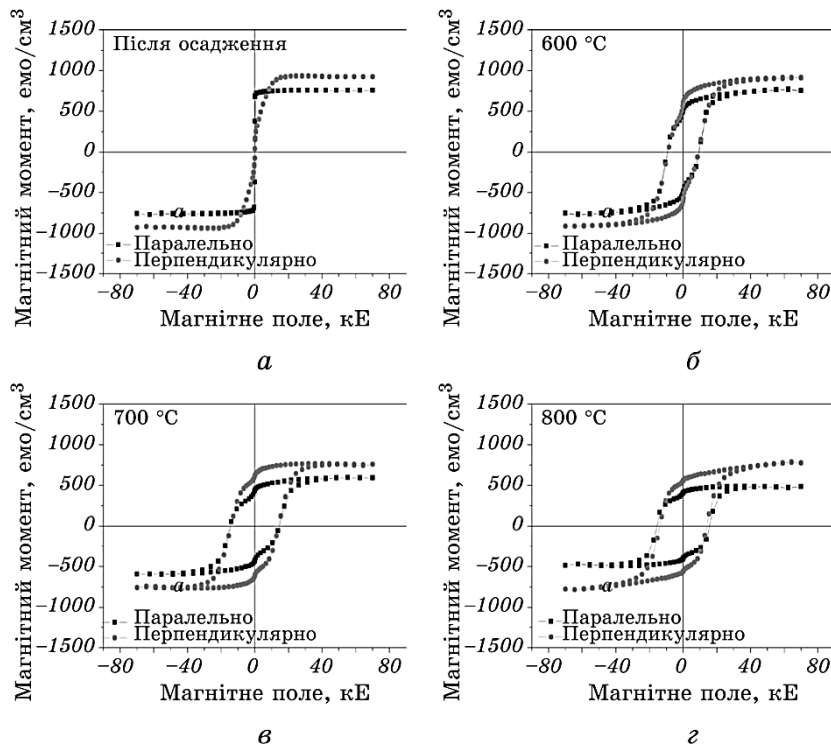


Рис. 5. Петлі гістерезису плівки $Fe_{52}Pt_{48}$ (15 нм) після осадження (а) та після відпалу в азоті при 600°C (б), 700°C (в), 800°C (г).

Fig. 5. Hysteresis loops for $Fe_{52}Pt_{48}$ (15 nm) as-deposited film (a) and films after annealing in nitrogen at 600°C (б), 700°C (в), 800°C (г).

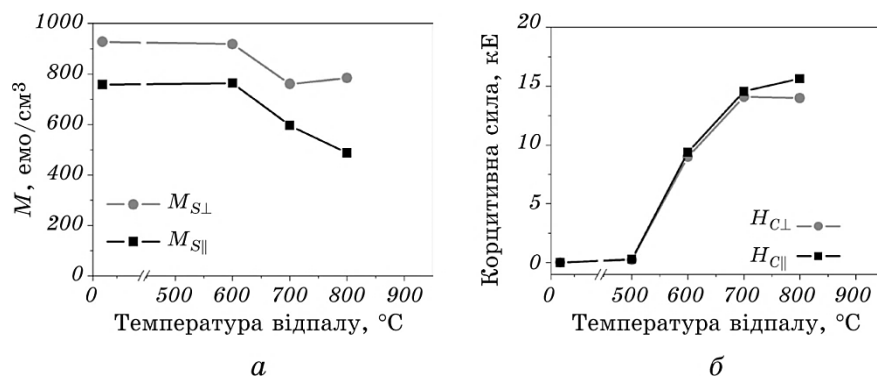


Рис. 6. Зміна коерцитивної сили плівки $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$ (15 нм) в перпендикулярно прикладеному до поверхні плівки магнетному полі з температурою відпалу.

Fig. 6. Change of coercivity of $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$ (15 nm) film in perpendicular magnetic field with annealing temperature.

Подальше підвищення температури відпалу від 600°C до 800°C призводить до значного зростання коерцитивної сили (рис. 6) як в паралельно, так і в перпендикулярно прикладеному до площини плівки магнетному полі до 15 і 14 кЕ відповідно і формуванню магнетотвердої фази $L1_0$ -FePt. Форма кривих магнетування при магнетних полях, прикладених паралельно і перпендикулярно до поверхні зразка, відрізняється тільки за намагнетованістю насичення, оскільки коерцитивна сила практично однакова, при однаковій температурі відпалу. При близьких значеннях коерцитивної сили більша намагнетованість спостерігається в плівках при магнетному полі, прикладеному перпендикулярно до площини підкладки (рис. 5, б, в, г).

Після осадження та відпалу за температури 500°C поверхня плівки має незначну шерсткість (рис. 7). З підвищенням температури відпалу і розвитком дифузійних процесів і фазових перетворень істотно змінюється морфологія поверхні. Поверхня плівки стає більш неоднорідною, а її шерсткість змінюється від 0,12 нм до 1,22 нм (рис. 8, а).

При відпалах в азоті розмір зерен фази FePt при фазовому перетворенні фази A1 у $L1_0$ -FePt практично не змінюється (рис. 8, б).

Відпал при 600°C (температурі початку фазового перетворення A1 \rightarrow $L1_0$) приводить до формування лабіринтоподібної доменної структури та до появи слабо вираженого магнетного контрасту, оскільки кількість магнетотвердої фази $L1_0$ -FePt, яка лише почала формуватися, є невеликою. Подальше підвищення температури відпалу до 800°C супроводжується зростанням магнетних доменів (рис. 9).

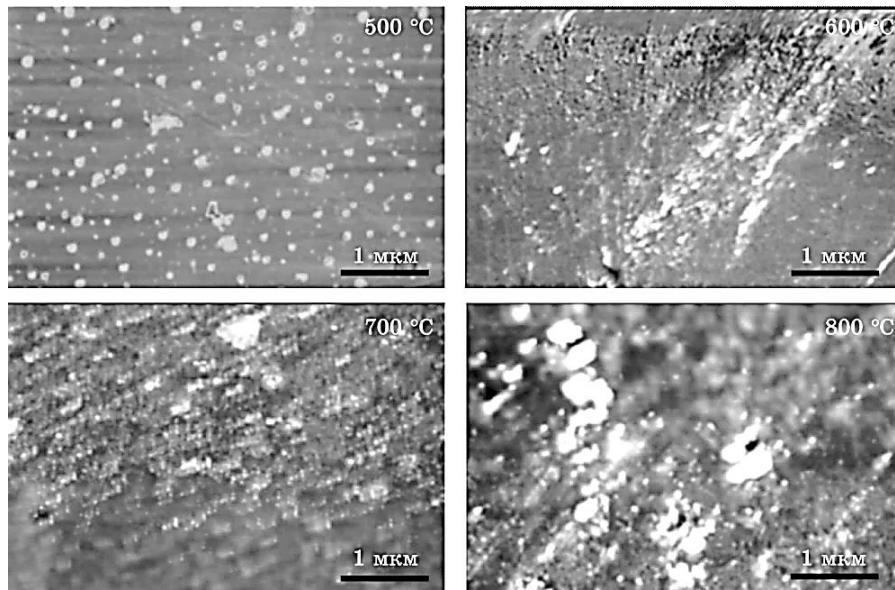


Рис. 7. АСМ-зображення морфології поверхні плівки $Fe_{52}Pt_{48}$ (15 нм) після осадження та відпалів в азоті в інтервалі температур 500–800°C.

Fig. 7. AFM-image of $Fe_{52}Pt_{48}$ (15 nm) film surface morphology after deposition and annealing in the temperature range of 500–800°C.

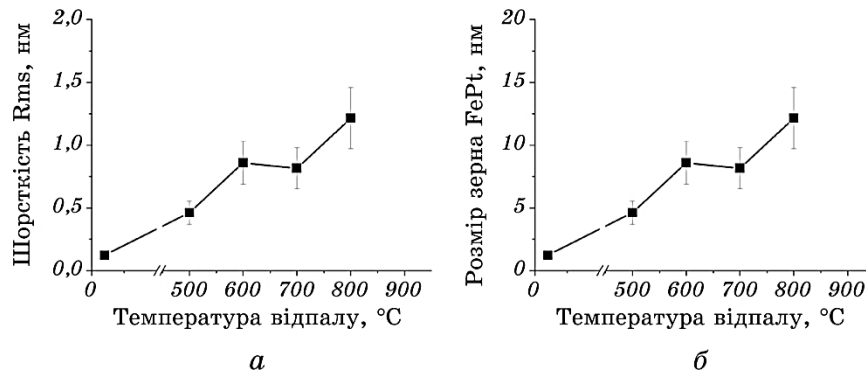


Рис. 8. Зміна шерсткості поверхні (а) плівки $Fe_{52}Pt_{48}$ (15 нм) та розміру зерна (б) фази FePt з температурою відпалу.

Fig. 8. Change of both surface roughness (а) of $Fe_{52}Pt_{48}$ (15 nm) film and grain size (б) of FePt phase with annealing temperature.

4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що рівень механічних напружень в плівках $Fe_{52}Pt_{48}$ (15

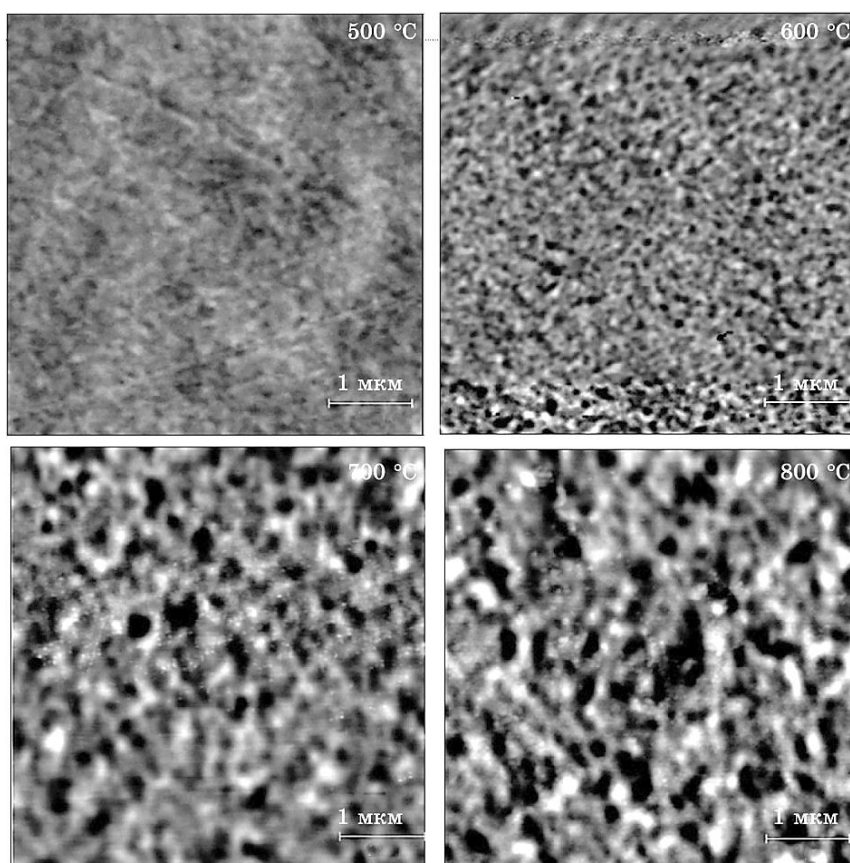


Рис. 9. MFM-зображення поверхні плівки $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$ (15 нм) після відпалів в інтервалі температур 500–800 °С.

Fig. 9. MFM-image of $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$ (15 nm) film surface after annealing in the temperature range of 500–800 °С.

нм), які осаджено на підкладинки Al_2O_3 ($10\bar{1}0$), впливає на формування впорядкованої фази $L1_0$ -FePt. При осадженні плівки формується неупорядкована фаза $A1$ -FePt та присутні розтягувальні залишкові напруження. Різка зміна рівня напружень на стискаючі, що виникають у плівці після швидкого термічного відпалу в азоті за температури 500 °С за рахунок великої швидкості нагріву, сприяє процесу впорядкування та формуванню переважної орієнтації вісі легкого магнетування c у напрямку $[001]$. При подальшому підвищенні температури відпалу до 800 °С збільшується ступінь упорядкування фази $L1_0$ -FePt, але практично залишається незмінною ізотропія магнетокристалічної енергії.

Цю роботу було фінансово підтримано німецькою організацією з

академічного обміну (DAAD) в рамках програми ім. Л. Ейлера (грант № 57094397). Автори висловлюють подяку співробітникам кафедри експериментальної фізики-4 університету м. Авґсбург (Німеччина), завідувачу кафедри професору М. Альбрехту і доктору Г. Беддісу за виготовлення зразків, допомогу в проведенні досліджень і обговорення результатів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. B. Wang, K. Barmak, and T. J. Klemmer, *IEEE Transactions on Magnetism*, **46**: 1773 (2010).
2. M. Tsujikawa and T. Oda, *Phys. Rev. Letters*, **102**, No. 24: 247203 (2009).
3. O. P. Pavlova, T. I. Verbitska, I. A. Vladymyrskyi, S. I. Sidorenko, G. L. Katona, D. L. Beke, G. Beddies, M. Albrecht, and I. M. Makogon, *Appl. Surf. Sci.*, **266**: 100 (2013).
4. G. Safran, T. Suzuki, K. Ouchi, P. B. Barna, and G. Radnóczy, *Thin Solid Films*, **496**: 580 (2005).
5. A. K. Singh, J. Yin, and T. Suzuki, *IEEE Transactions on Magnetism*, **41**: 3205 (2005).
6. I. A. Vladymyrskyi, M. V. Karpets, F. Ganss, G. L. Katona, D. L. Beke, S. I. Sidorenko, T. Nagata, T. Nabatame, T. Chikyow, G. Beddies, M. Albrecht, and Iu. M. Makogon, *J. Appl. Phys.*, **114**: 164314 (2013).
7. T. Keitoku, J. Ariake, and N. Honda, *J. Magn. Magn. Mater.*, **287**: 172 (2004).
8. Y.-C. Wu, C.-H. Lai, C.-C. Chiang, and R. T. Huang, *IEEE Transactions on Magnetism*, **41**: 3199 (2005).
9. T. Suzuki, Z. Zhang, A. K. Singh, J. Yin, A. Perumal, and H. Osawa, *IEEE Transactions on Magnetism*, **41**: 555 (2005).
10. W. Gruber, S. Chakravarty, C. Baetz, W. Leitenberger, M. Bruns, A. Kobler, C. Kübel, and H. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.*, **107**: 265501 (2011).
11. S. N. Hsiao, S. H. Liu, S. K. Chen, T. S. Chin, and H. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **100**: 261909 (2012).
12. S. N. Hsiao, S. H. Liu, S. K. Chen, F. T. Yuan, and H. Y. Lee, *J. Appl. Phys.*, **111**: 07A702 (2012).
13. S. N. Hsiao, S. K. Chen, S. H. Liu, C. J. Liao, F. T. Yuan, and H. Y. Lee, *IEEE Transactions on Magnetism*, **47**: 3637 (2011).
14. F. T. Yuan, S. H. Liu, W. M. Liao, S. N. Hsiao, S. K. Chen, and H. Y. Lee, *IEEE Transactions on Magnetism*, **48**: 1139 (2012).
15. D. Makarov, J. Lee, C. Brombacher, C. Schubert, M. Fuger, D. Suess, J. Fidler, and M. Albrecht, *Appl. Phys. Lett.*, **96**: 062501 (2010).
16. M. L. Yan, Y. F. Xu, and D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.*, **99**: 08G903 (2006).