

12,13,05

Твердофазный синтез, структурные и магнитные свойства пленок CoPd

© В.Г. Мягков¹, Л.Е. Быкова¹, В.С. Жигалов¹, И.А. Тамбасов¹, Г.Н. Бондаренко²,
А.А. Мацынин¹, А.Н. Рыбакова³

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

² Институт химии и химической технологии СО РАН,
Красноярск, Россия

³ Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева,
Красноярск, Россия

E-mail: miagkov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 24 ноября 2014 г.)

Представлены результаты исследования структурных и магнитных свойств пленок CoPd эквивалентного состава, полученных путем отжига в вакууме поликристаллических Pd/Co и эпитаксиальных Pd/ α -Co(110) и Pd/ β -Co(001) двухслойных образцов. Показано, что для всех образцов при отжиге до 400°C не происходит перемешивания слоев и формирования соединений. Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к образованию на интерфейсе Pd/Co неупорядоченной фазы CoPd, синтез которой полностью завершается после отжига при 650°. Определены эпитаксиальные соотношения между неупорядоченной фазой CoPd и подложкой MgO(001): CoPd(110) $\langle\bar{1}11\rangle$ || MgO(001)(100) и CoPd(001)[100] || MgO(001)[100], формирующиеся в пленках Pd/ α -Co(110) и Pd/ β -Co(001) соответственно. Расчеты первой константы магнитокристаллической анизотропии неупорядоченной фазы CoPd для образцов Pd/ α -Co(110) и Pd/ β -Co(001) дали близкие значения $K_1^{\text{CoPd}} = -(1.6 \pm 0.4) \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$. Предложен возможный механизм твердофазного синтеза сплава CoPd.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-02-00948.

1. Введение

Мультислои с перпендикулярной магнитной анизотропией (ПМА) продолжают привлекать внимание и интенсивно исследоваться с целью практического применения в качестве сред для перпендикулярной записи информации [1,2], оперативных запоминающих устройств [3]. Мультислоистые образцы Co/Pd имеют ПМА $\sim 8 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ [4], что несколько меньше, чем в материалах с большой одноосной магнитокристаллической анизотропией [5]. Экспериментальные наблюдения показывают, что нагрев до $\sim 400^\circ\text{C}$ не изменяет магнитные свойства мультислоев Co/Pd. Однако отжиг при температурах выше 400°C приводит к деградации ПМА, и направление легкого намагничивания укладывается в плоскость образца. Это интерпретируется в предположении, что нагрев является причиной перемешивания и сплавления на первоначально остром интерфейсе Pd/Co [6–10]. Химическое перемешивание на интерфейсе Co/Pd наблюдается в результате ионной имплантации [11] и интенсивного лазерного облучения, которые уменьшают ПМА [12,13]. Это согласуется с вычислениями электронной структуры, предсказывающими уменьшение ПМА при возникновении дефектов и сплавления на интерфейсе Co/Pd [14]. Согласно диаграмме фазового равновесия, в системе Co-Pd существует только разупорядоченный твердый раствор $\text{Co}_x\text{Pd}_{1-x}$ с постоянной решетки, изменяющейся в зависимости от состава от $a = 0.3826 \text{ nm}$ для Pd до $a = 0.3544 \text{ nm}$ для β -Co. Однако метастабильные упорядоченные фа-

зы $L1_0$ -CoPd, $L1_2$ -CoPd₃ с температурами перехода порядок–беспорядок $\sim 830^\circ\text{C}$ были обнаружены в тонких пленках $\text{Co}_x\text{Pd}_{1-x}$ -сплавов, полученных вакуумным осаждением [10,15].

В настоящее время существует мало публикаций, посвященных условиям формирования неупорядоченных твердых растворов $\text{Co}_x\text{Pd}_{1-x}$, и отсутствуют данные об их магнитных свойствах как для массивных образцов, так и для тонких пленок. Важную информацию об условиях формирования и упорядочения фаз CoPd в процессе отжига может дать изучение твердофазных реакций между тонкопленочными реагентами Co и Pd.

Хорошо известно, что твердофазные реакции в тонких пленках стартуют при некоторой температуре (температуре инициирования T_{in}) с формированием только одной фазы, которая называется первой фазой [16–18]. Дальнейшее увеличение температуры ведет к появлению других фаз, которые образуют фазовую последовательность. До сих пор нет однозначного объяснения образования среди множества фаз данной бинарной системы первой фазы и фазовой последовательности, а также определения их температур инициирования, хотя и предложены некоторые модели [16–18].

В настоящей работе исследованы твердофазные реакции между пленкой Pd с поликристаллической пленкой Co, а также структур с гексагональным α -Co(110) и кубическим β -Co(001) эпитаксиальными слоями в процессе отжига в вакууме. Показано, что вне зависимости от структурной модификации и кристаллического состояния Co в образцах состава 1Co:1Pd с увеличением

температуры отжига выше 400°C начинается перемешивание слоев Co и Pd и формирование неупорядоченной фазы CoPd.

2. Методика экспериментов и приготовление образцов

Исходные поликристаллические Pd/Co и эпитаксиальные Pd/ α -Co(110)/MgO(001), Pd/ β -Co(001)/MgO(001) пленки были получены последовательным осаждением в вакууме слоев Co и Pd на стеклянные и MgO(001)-подложки соответственно. Перед осаждением подложки обезгаживались при 400°C в течение часа. В экспериментах использовались образцы с атомным соотношением 1Co:1Pd (далее по тексту CoPd) общей толщиной 300 nm. Если осаждение слоя Co велось в вакуумной камере с давлением 10^{-6} mbar при температуре 250–300 $^{\circ}\text{C}$, то происходил эпитаксиальный рост α -Co(110) на MgO(001). Однако в вакууме 10^{-5} mbar при температуре подложки MgO(001) 250–300 $^{\circ}\text{C}$ преимущественно формировался эпитаксиальный кубический слой β -Co(001). Измерения магнитной анизотропии выполнены на вращательном магнитометре с максимальным магнитным полем 18 kOe. Рентгенофлуоресцентный анализ был использован для определения толщин слоев Co и Pd. 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. Исходные образцы Pd/Co, Pd/ α -Co(110)/MgO(001) и Pd/ β -Co(001)/MgO(001) подвергались термическому отжигу в вакууме 10^{-6} mbar в температурном диапазоне от 250 до 650 $^{\circ}\text{C}$ с шагом 50 $^{\circ}\text{C}$ и выдержкой при каждой температуре 30 min. Все измерения проведены при комнатной температуре. Температурная зависимость сопротивления в процессе синтеза неупорядоченной фазы CoPd при нагреве поликристаллических пленок Pd/Co была измерена четырехзондовым методом с прижимными контактами в вакууме 10^{-6} mbar со скоростью нагрева ~ 5 градусов в минуту.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Твердофазный синтез сплава CoPd в поликристаллических пленках Pd/Co. Дифрактограммы исходных поликристаллических пленок Pd/Co, осажденных на стеклянные подложки, содержали отражения от Pd и α -Co, а также слабые пики от фаз β -Co (рис. 1, *a*), которые не изменялись при отжиге до 400 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 1, *b*). Из этого следует, что исходный слой Co содержал смесь кристаллитов низкотемпературной (α -Co) и высокотемпературной (β -Co) фаз. После отжига при 500 $^{\circ}\text{C}$ отражения от Pd и Co исчезали и появлялись рефлексы с параметром решетки $a = 0.372$ nm, соответствующие твердому раствору Co₅₀Pd₅₀ (рис. 1, *c*). Это указывает на то, что перемешивание слоев Co и Pd

и синтез неупорядоченного сплава CoPd имеют температуру инициирования выше 400 $^{\circ}\text{C}$. На рис. 2 приведена зависимость электрического сопротивления исходных пленок Pd/Co от температуры нагрева. С увеличением температуры сопротивление монотонно растет, следуя металлическому ходу температурной зависимости сопротивления реагентов. Резкий рост сопротивления выше 400 $^{\circ}\text{C}$, несомненно, указывает на перемешивание слоев Co и Pd и синтез сплава CoPd с температурой инициирования $T_{in} \sim 400^{\circ}\text{C}$.

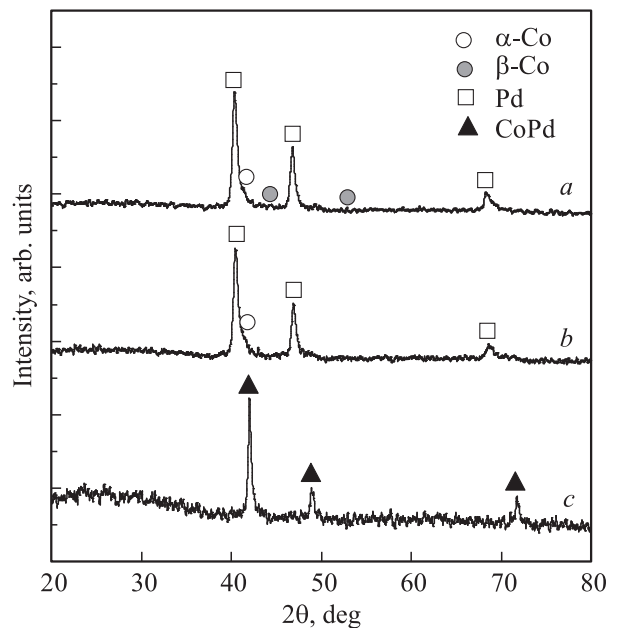


Рис. 1. Дифрактограммы поликристаллического пленочного образца Pd/Co при температурах отжига 20 (*a*), 400 (*b*) и 500 $^{\circ}\text{C}$ (*c*).

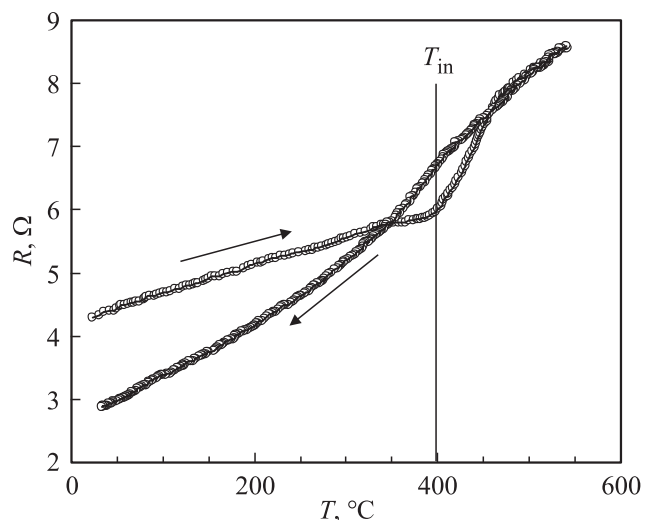


Рис. 2. Зависимость электрического сопротивления $R(T)$ поликристаллического пленочного образца Pd/Co от температуры T . Стрелками показан прямой и обратный ход. Резкое увеличение $R(T)$ начинается при температуре инициирования $T_{in} = 400^{\circ}\text{C}$ твердофазной реакции между пленками Pd и Co.

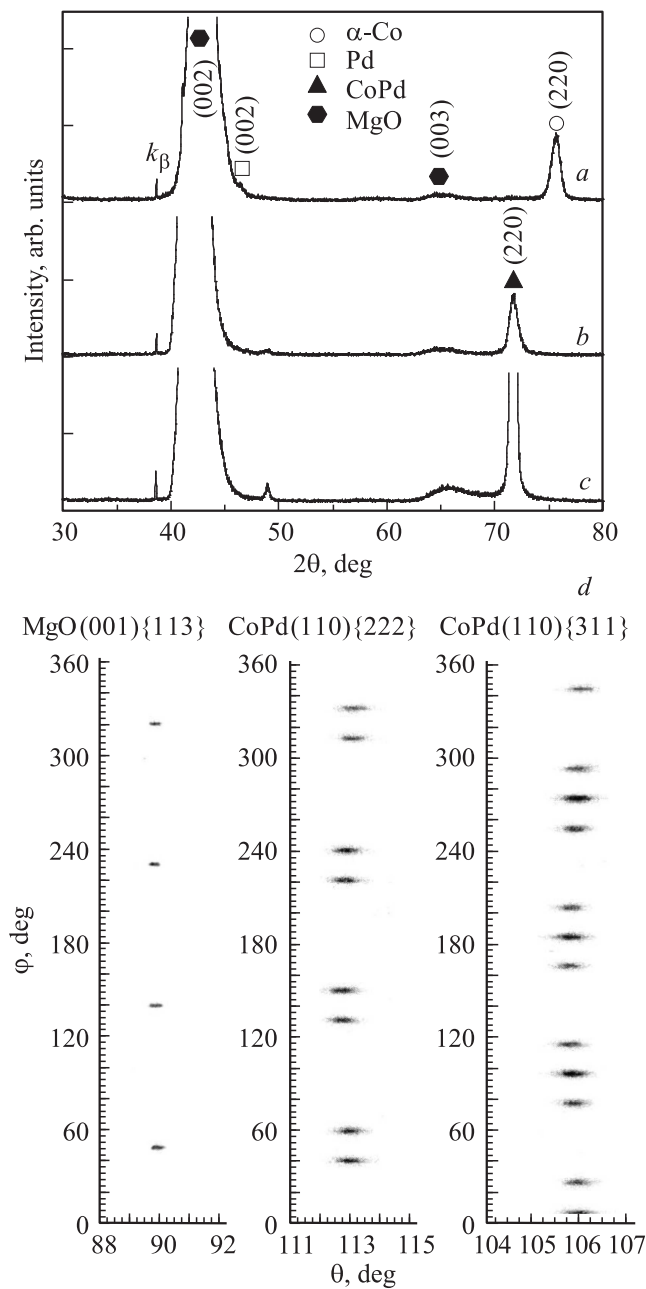


Рис. 3. Дифрактограммы пленок Pd/ α -Co(110) при температурах отжига 20 (a), 500 (b) и 650°C (c). d — асимметричное дифракционное изображение ($\phi - 2\theta$) для подложки MgO(001) и пленок CoPd(110), полученных после отжига при 650°C. Эти сканы показывают эпитаксиальный рост CoPd(110) $\langle\bar{1}11\rangle \parallel$ MgO(001) $\langle 100\rangle$.

3.2. Твердофазный синтез сплава CoPd в эпитаксиальных пленках Pd/ α -Co(110). Исходные пленки Pd/ α -Co(110) формировались путем осаждения при температуре $\sim 250^\circ\text{C}$ слоя Pd на поверхность α -Co(110)/MgO(001) в вакууме 10^{-6} mbar. На рис. 3, a показана дифракционная картина исходной пленки Pd/ α -Co(110), формирующейся на поверхности MgO(001), которая содержит сильный α -Co(110)-пик и

слабое отражение от Pd (002). Это предполагает, что на поверхности α -Co(110) рос мелкодисперсный слой Pd. Анализ, проведенный в работе [19], показал, что кристаллиты α -Co(110) растут на MgO(001) в соответствии с двумя эпитаксиальными соотношениями

$$\alpha\text{-Co}(110)[001] \parallel \text{MgO}(001)[110],$$

$$\alpha\text{-Co}(110)[100] \parallel \text{MgO}(001)[\bar{1}\bar{1}0]. \quad (1)$$

Эти соотношения соблюдаются и при росте кристаллитов α -Co(110) на GaAs(001) [20] и в двухслойных Co/V-пленках на MgO(001), приготовленных в ультравысоком вакууме [21]. Энергия магнитной анизотропии E_K гексагонального кристалла (без учета анизотропии в базисной плоскости) имеет вид $E_K^{\alpha\text{-Co}} = K_1^{\alpha\text{-Co}} \sin^2 \varphi + K_2^{\alpha\text{-Co}} \sin^4 \varphi, \dots$, где φ — угол между осью c и направлением намагниченности M_S [22]. Для α -Co константы магнитокристаллографической анизотропии равны $K_1^{\alpha\text{-Co}} = +4.3 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$, $K_2^{\alpha\text{-Co}} = +1.2 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ [22].

В предположении, что кристаллиты α -Co(110), растущие с ориентациями оси вдоль направлений $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$ MgO и удовлетворяющие уравнению (1), обменно связаны и имеют равные объемы, их эффективная магнитная константа $K^{\alpha\text{-Co}(110)}$ равна второй константе $K_2^{\alpha\text{-Co}}$ магнитокристаллографической анизотропии α -Co ($K^{\alpha\text{-Co}(110)} = K_2^{\alpha\text{-Co}}$) [20]. Совпадение экспериментальных значений $K^{\alpha\text{-Co}(110)}$ и $K_2^{\alpha\text{-Co}}$ подтверждает эпитаксиальный рост кристаллитов α -Co(110) на MgO(001) согласно эпитаксиальным соотношениям (1). Легкие оси пленок α -Co(110) совпадают с направлениями $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$ подложки MgO(001). В системе координат, связанной с осями $[100]$ и $[0\bar{1}0]$ подложки MgO(001), константа $K^{\alpha\text{-Co}(110)}$ имеет отрицательное значение. На рис. 4, a приведено схематическое изображение кристаллитов α -Co(110), растущих на MgO(001) в соответствии с эпитаксиальными соотношениями (1).

Дифракционная картина исходных образцов Pd/ α -Co(110) не менялась до 400°C . Отжиг при 500°C приводит к уменьшению α -Co(110)-пиков и началу формирования нового сильного (110)-пика фазы CoPd (рис. 3, b). С увеличением температуры отжига до 650°C отражение (110) сильно возрастает, что связано как с увеличением объема, так и с ростом кристаллического совершенства кристаллитов фазы CoPd(110) (рис. 3, c). Эпитаксиальное соотношение в плоскости между пленкой CoPd(110) и подложкой MgO(001)

$$\text{CoPd}(110)\langle\bar{1}11\rangle \parallel \text{MgO}(001)\langle 100\rangle \quad (2)$$

было определено измерением асимметричного ϕ -сканирования рефлексов {222}, {311} от фазы CoPd и {113} от подложки MgO (рис. 3, d).

На рис. 4, b приведено схематическое изображение четырех вариантов кристаллитов CoPd(110), синтезированных на поверхности MgO(001), после от-

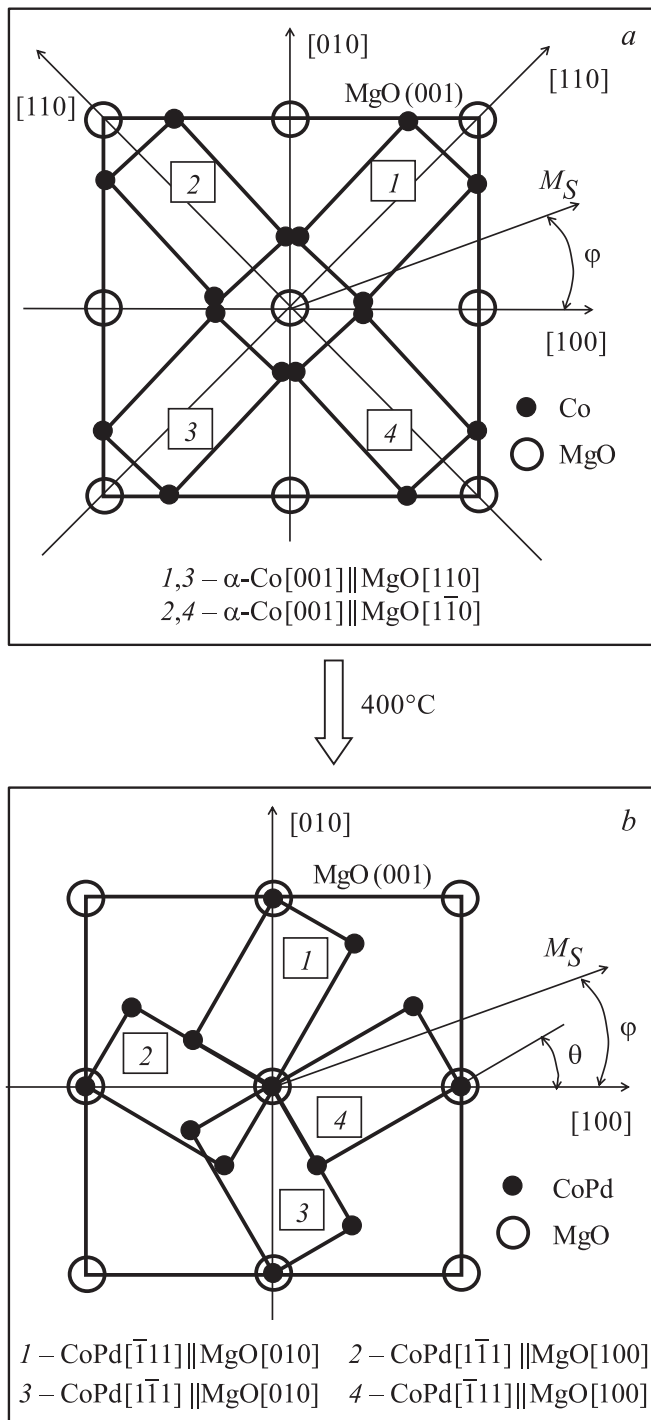


Рис. 4. Схематические диаграммы, показывающие структурную перестройку на поверхности MgO(001) исходных кристаллитов α -Co(110) (a) и кристаллитов после твердофазной реакции с Pd (b).

жигу при 650°C, удовлетворяющих эпитаксиальному соотношению (2). Показано, что исходные кристаллиты α -Co(110), растущие на поверхности MgO(001) и удовлетворяющие эпитаксиальным соотношениям (1) (рис. 4,a), после реакции с Pd образуют кристал-

литы CoPd(110) с эпитаксиальным соотношением (2) (рис. 4,b).

3.3. Твердофазный синтез сплава CoPd в эпитаксиальных пленках Pd/ β -Co(001). Формирование эпитаксиального слоя β -Co(001) осуществлялось осаждением кобальта на подложку MgO(001) при температуре ~ 250°C в вакууме 10⁻⁵ mbar. Ранее было показано, что метастабильная высокотемпературная кубическая фаза β -Co образуется при дан-

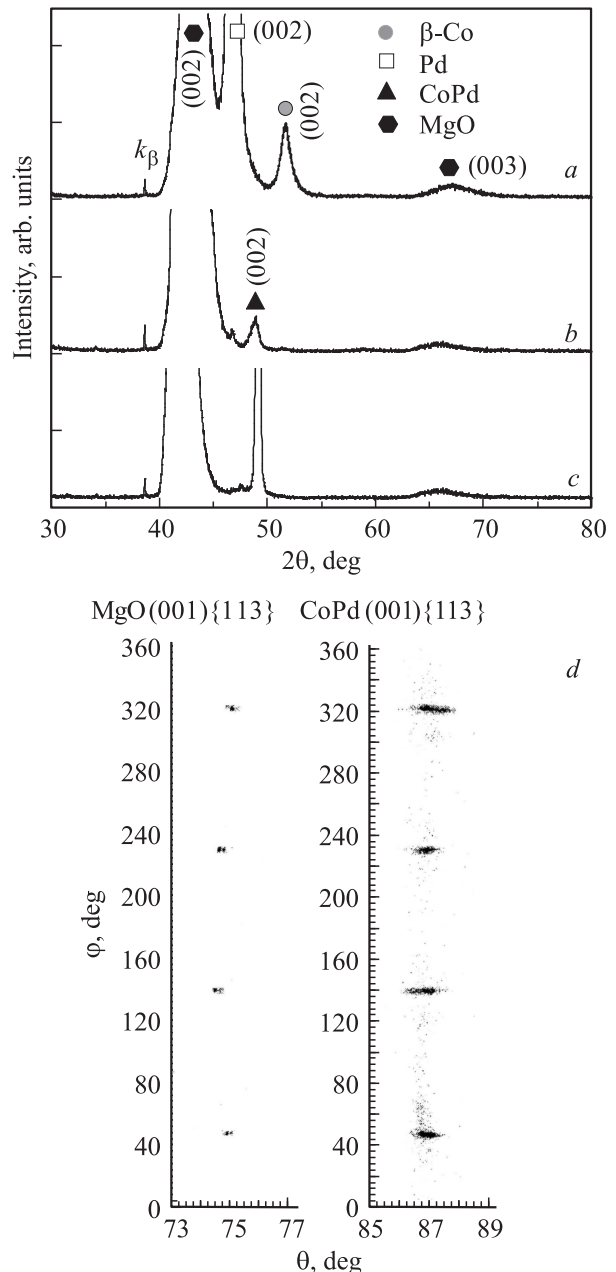


Рис. 5. Дифрактограммы пленок Pd/ β -Co(001) при температурах отжига 20 (a), 500 (b) и 650°C (c). d — асимметричное дифракционное изображение ($\varphi - 2\theta$) для подложки MgO(001) и пленок CoPd(001), полученных после отжига при 650°C. Эти сканы показывают эпитаксиальный рост CoPd(001)[100]||MgO(001)[100].

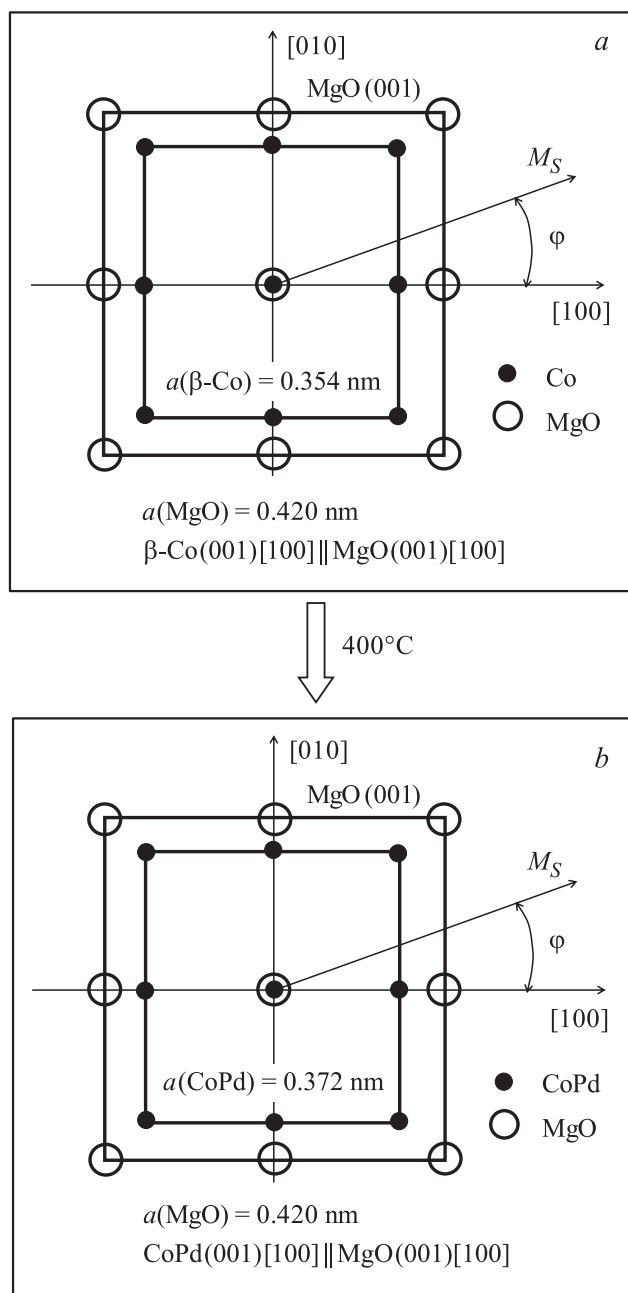


Рис. 6. Схематические диаграммы, показывающие структурную перестройку на поверхности MgO(001) исходных кристаллитов β -Co(001) (a) и кристаллитов после твердофазной реакции с Pd (b).

ных условиях осаждения [23] и в ультравысоком вакууме [24,25]. Пленки β -Co имели преимущественную (001)-ориентацию и двухосную магнитную анизотропию с константой, совпадающей с первой константой магнитокристаллографической анизотропии кубического кобальта $K_1^{\beta\text{-Co}(110)} = -(5.5-6.0) \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ [26-28]. Легкие оси намагничивания пленки β -Co совпадали с направлениями $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$ подложки MgO(001), что подтверждает существование следующего ориентацион-

ного соотношения при эпитаксиальном росте кубического кобальта на поверхности MgO(001):

$$\beta\text{-Co}(001)[100] \parallel \text{MgO}(001)[100]. \quad (3)$$

Осаждение слоя Pd осуществлялось при температуре $\sim 250^\circ\text{C}$ и не изменяло магнитные свойства слоя β -Co. Единственный Pd(002)-пик на дифракционной картине подтверждает последовательное преимущественное формирование эпитаксиальных слоев β -Co(001) и Pd(001) на поверхности MgO(001) (рис. 5, a). Схематическое изображение роста β -Co(001) кристаллитов на поверхности MgO(001), удовлетворяющих эпитаксиальному соотношению (3), приведено на рис. 6, a.

Дифракционная картина исходных образцов Pd(001)/ β -Co(001) не менялась до 400°C . После отжига при 500°C пики от Pd(002) и β -Co(002) сильно уменьшаются и образуются новые отражения (002) от фазы CoPd (рис. 5, b). С дальнейшим увеличением температуры отжига до 650°C отражения CoPd(002) сильно возрастали, а пики Pd(002) и β -Co(002) исчезали полностью (рис. 5, c). Это предполагает завершение синтеза кристаллитов CoPd(001), которые наследуют (001)-ориентацию исходных пленок β -Co(001). Отсутствие сверхструктурного (001)-рефлекса подтверждает, что сформированная фаза CoPd является неупорядоченной. Путем асимметричного сканирования отражений $\{113\}$ определено следующее эпитаксиальное соотношение для синтезированных кристаллитов CoPd(001) на подложке MgO(001) после отжига при 650°C (рис. 5, d):

$$\text{CoPd}(001)[100] \parallel \text{MgO}(001)[100], \quad (4)$$

их схематическое изображение приведено на рис. 6, b. Такое же эпитаксиальное соотношение (4) образуют неупорядоченные фазы CoPd(001), полученные при различных условиях осаждения на подложки MgO(001) [29,30]. Из пика CoPd(002) определен параметр решетки фазы CoPd $a = 0.37135(4) \text{ nm}$, который близок к значению для CoPd-сплава массивных образцов.

3.4. Эволюция магнитокристаллографической анизотропии в эпитаксиальных пленках Pd/ α -Co(110) и Pd/ β -Co(001). Константы двухосной магнитной анизотропии в плоскости $K^{\text{Pd}/\alpha\text{-Co}(110)}$ и $K^{\text{Pd}/\beta\text{-Co}(001)}$ исходных пленок Pd/ α -Co(110) и Pd/ β -Co(001), содержащих кристаллиты, которые представлены на рис. 4, a и 6, a, равны константам магнитокристаллографической анизотропии $K_2^{\alpha\text{-Co}}$ и $K_1^{\beta\text{-Co}}$ соответственно. На рис. 7 приведены зависимости эффективных констант магнитной анизотропии $K_{\text{eff}}^{110} = K^{\text{Pd}/\alpha\text{-Co}(110)}/K_2^{\alpha\text{-Co}}$ и $K_{\text{eff}}^{001} = K^{\text{Pd}/\beta\text{-Co}(001)}/K_1^{\beta\text{-Co}}$ от температуры отжига T для образцов Pd/ α -Co(110) и Pd/ β -Co(001) соответственно.

В пределах экспериментальной точности до температуры 400°C значения констант анизотропии $K_{\text{eff}}^{110}(T)$ (рис. 7, a) и $K_{\text{eff}}^{001}(T)$ (рис. 7, b) не зависели от температуры отжига T . При температурах отжига выше

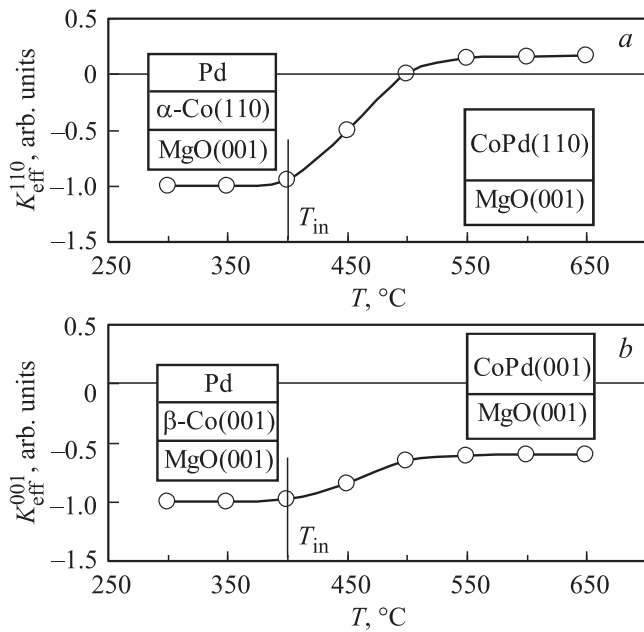


Рис. 7. Зависимости констант магнитной анизотропии K_{eff}^{110} (a) и K_{eff}^{001} (b) от температуры отжига T и схематические диаграммы для пленок Pd/ α -Co(110) и Pd/ β -Co(001) соответственно. Изменения K_{eff}^{110} , K_{eff}^{001} начинаются при температуре инициирования $T_{\text{in}} \sim 400^\circ\text{C}$ твердофазной реакции между пленками Pd и Co и заканчиваются при температуре $\sim 650^\circ\text{C}$.

400°C уменьшение абсолютных значений констант K_{eff}^{110} (рис. 7, a) и K_{eff}^{001} (рис. 7, b) в зависимости от температуры отжига T связано с началом перемешивания слоев Pd и Co и синтезом фазы CoPd. Это согласуется с данными по электрическому сопротивлению (рис. 2) и рентгеновской дифракции (рис. 1, 3, 5), из которых следует, что температура инициирования реакции палладия с кобальтом составляет $T_{\text{in}} \sim 400^\circ\text{C}$. Как показано выше, после отжига при 650°C реакция между Pd и Co заканчивается полностью и в пленках Pd/ α -Co(110) формируется четыре варианта кристаллитов CoPd(110) (рис. 4, b), которые растут на поверхности MgO(001) и удовлетворяют эпитаксиальному соотношению (2). Известно также, что четыре варианта кристаллитов Fe(110) растут на Cu(001) в соответствии с эпитаксиальным соотношением Питча Fe(110) $\langle\bar{1}11\rangle \parallel$ Cu(001) $\langle 110\rangle$ [31–37]. Плотность энергии магнитной анизотропии $E(\varphi)$ обменно-связанных кристаллитов CoPd(110), удовлетворяющих эпитаксиальному соотношению (2) описывается выражением, аналогичным полученному для кристаллитов Fe(110), находящихся в соотношении Питча [37]:

$$E(\varphi) = K^{\text{CoPd}(110)} \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi \\ = (3/4)K_1^{\text{CoPd}} \cos 4\theta \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi, \quad (5)$$

где φ — угол между намагниченностью M_S и направлением [100] MgO, θ — угол разориентации кристаллитов CoPd(110) относительно направлений [100]

и [010] MgO(001) (рис. 4, b). Из выражения (5) следует, что значение константы $K^{\text{CoPd}(110)}$ двухосной магнитокристаллической анизотропии кристаллитов CoPd(110), удовлетворяющих эпитаксиальному соотношению (2) (рис. 4, b), определяется значением первой константы K_1^{CoPd} магнитокристаллической анизотропии сплава CoPd

$$K^{\text{CoPd}(110)} = (3/4)K_1^{\text{CoPd}} \cos 4\theta. \quad (6)$$

Для кристаллитов CoPd(110), удовлетворяющих эпитаксиальному соотношению (3), угол $\theta = 35.25^\circ$ (рис. 4, b). Подставляя в выражение (6) экспериментальное значение $K_{\text{eff}}^{\text{Pd}/\alpha\text{-Co}}(T = 650^\circ\text{C}) = K^{\text{Co}(110)} = +(1.0 \pm 0.4) \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ (рис. 7, a) и $\theta \cong 35.25^\circ$ (рис. 4, b) и учитывая отношение объема пленки Pd к объему пленки Co (1:3), получим величину первой константы магнитокристаллографической анизотропии $K_1^{\text{CoPd}} = -(1.6 \pm 0.4) \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ сплава CoPd. Важно заметить, что, согласно выражению (6), константы $K^{\text{CoPd}(110)}$ и K_1^{CoPd} имеют разные знаки. Это соответствует смене знака в зависимости $K_{\text{eff}}^{\text{Pd}/\alpha\text{-Co}}(T)$ (рис. 7, a) при синтезе кристаллитов CoPd(110) в пленках Pd/ α -Co(110). Значение константы $K_1^{\text{CoPd}} = -(1.6 \pm 0.4) \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$ хорошо согласуется со значением, найденным из зависимости $K_{\text{edd}}^{\text{Pd}/\beta\text{-Co}}(T = 650^\circ\text{C})$ (рис. 7, b) для пленок CoPd(001). Таким образом, в пределах экспериментальной точности для эпитаксиальных пленочных систем CoPd(110) (рис. 4, b) и CoPd(001) (рис. 6, b) получена одинаковая оценка первой константы магнитокристаллографической анизотропии неупорядоченной фазы CoPd: $K_1^{\text{CoPd}} = -(1.6 \pm 0.4) \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$. Однако эта величина более чем в 2 раза ниже значения для массивных образцов CoPd [38]. Причины значительной разницы в значениях K_1^{CoPd} остаются неясными.

В работах [39–53] было показано, что твердофазные реакции в двухслойных тонких пленках стартуют при минимальных температурах T_K структурного твердофазного превращения первой фазы ($T_{\text{in}} = T_K$), образующейся в продуктах реакции. Например, твердофазные реакции в пленках Pt/Co [39], Cu/Au [40], Pd/Fe [41] стартуют при температуре фазового перехода порядок–беспорядок в системах Pt–Co, Cu–Au, Pd–Fe, а в пленках Ni/Ti [42], Au/Cd [43], Al/Ni [44,45], Mn/Fe [46] — при температурах обратного мартенситного перехода A_s в системах Ni–Ti, Au–Cd, Al–Ni, Mn–Fe соответственно. Это правило выполняется и для других структурных превращений [47–53]. На основании этого можно предположить существование структурного фазового перехода при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$ в районе эквиатомного состава системы Co–Pd. Этот переход может быть связан с существованием мартенситного перехода или превращения порядок–беспорядок в системе Co–Pd.

Известно, что в чистом Co и некоторых сплавах на основе Co, таких как Co–Ni, Co–Al, Co–Mn,

Co–Ge и Co–Cu, происходят мартенситные превращения $\beta \leftrightarrow \alpha$ [54–57]. В чистом Co температура обратного мартенситного превращения $A_s = 429–445^\circ\text{C}$ [54] близка к температуре иницирования T_{in} твердофазной реакции в поликристаллических Pd/Co и эпитаксиальных Pd/ α -Co(110), Pd/ β -Co(001) пленках. Это предполагает следующий сценарий синтеза фазы CoPd. При повышении температуры подложки T выше температуры обратного мартенситного перехода $A_s \sim 400^\circ\text{C}$ на интерфейсе Pd/Co образуется аустенитная фаза CoPd, вследствие миграции атомов Pd в поликристаллический Co или эпитаксиальные слои β -Co(001) и α -Co(110). Однако уменьшение температуры подложки до температуры жидкого азота не приводит к переходу аустенитной фазы CoPd в мартенситную фазу CoPd. Это предполагает, что или мартенситное превращение подавлено в сплаве CoPd, или температура прямого мартенситного перехода $\beta \rightarrow \alpha$ A_s находится ниже -196°C . Например, в системе Co–Ni аустенитная фаза CoNi превращается в мартенситную фазу при охлаждении до температуры жидкого азота [54].

Твердофазный синтез сплава CoPd в пленках Pd/Co может также определяться переходом порядок–беспорядок в системе Co–Pd. Сверхструктура $L1_0$ не обнаружена в массивных образцах $\text{Co}_x\text{Pd}_{1-x}$. Однако в некоторых публикациях формирование $L1_0$ -сверхструктуры наблюдалось в пленках Co/Pd(111) при 560 K [10] и в пленках CoPd после отжига при 750°C [15]. Возможно, трудности экспериментального нахождения $L1_0$ -сверхструктуры связаны с крайне медленной кинетикой атомного упорядочения в сплаве CoPd.

Приведенные выше аргументы не дают однозначного ответа на вопрос о том, с каким твердофазным превращением связан синтез сплава CoPd в пленках Pd/Co после отжига выше $\sim 400^\circ\text{C}$. Однако, несомненно, появление химических взаимодействий между Co и Pd выше 400°C , приводящих к разрыву химических связей, перемешиванию слоев Co и Pd и синтезу фазы CoPd, указывает на существование структурного перехода в системе Co–Pd с температурой 400°C .

4. Заключение

Независимо от структурных модификаций кобальта твердофазная реакция между пленками Co и Pd начинается при температуре $T_{in} = 400^\circ\text{C}$ и заканчивается полностью при температуре 650°C с образованием неупорядоченной фазы CoPd. Для двухслойных пленок Pd/ α -Co(110) и Pd/ β -Co(001) атомного состава 1Co:1Pd синтез сплава CoPd приводит к различному эпитаксиальному росту кристаллитов CoPd на подложке MgO(001): CoPd(110) $\langle\bar{1}11\rangle$ || MgO(001) $\langle 100\rangle$ и CoPd(001)[100] || MgO(001)[100] соответственно. Для обеих эпитаксиальных пленочных систем получена одна и та же оценка первой константы магнитокристаллографической анизотропии неупорядоченной фазы CoPd:

$K_1^{\text{CoPd}} = -(1.6 \pm 0.4) \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$. На основании анализа исследований взаимосвязи твердофазных реакций и превращений в пленочных структурах предполагается существование твердофазного превращения в системе Co–Pd с температурой $\sim 400^\circ\text{C}$.

Авторы благодарят Л.А. Соловьева за помощь в проведении рентгенографических исследований эпитаксиальной ориентации фаз в образцах Pd/ α -Co(110) и Pd/ β -Co(001).

Список литературы

- [1] B.M. Lairson, W. Liu, A.P. Payne, C. Baldwin, H. Hamilton. *J. Appl. Phys.* **77**, 6675 (1995).
- [2] B.D. Terris. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 512 (2009).
- [3] S. Mangin, D. Ravelosona, J.A. Katine, M.J. Carey, B.D. Terris, E.E. Fullerton. *Nature Mater.* **5**, 210 (2006).
- [4] Z. Liu, R. Brandt, O. Hellwig, S. Florez, T. Thomson, B. Terris, H. Schmidt. *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 1623 (2011).
- [5] D. Weller, A. Moser, L. Folks, M.E. Best, W. Lee, M.F. Toney, M. Schwickert, J.-U. Thiele, M.F. Doerner. *IEEE Trans. Magn.* **36**, 10 (2000).
- [6] P.F. Carcia, A.D. Meinhaldt, A. Suna. *Appl. Phys. Lett.* **47**, 178 (1985).
- [7] K. Yakushiji, T. Saruya, H. Kubota, A. Fukushima, T. Nagahama, S. Yuasa, K. Ando. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 232 508 (2010).
- [8] H. Yamane, Y. Maeno, M. Kobayashi. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1562 (1993).
- [9] M. Gottwald, K. Lee, J.J. Kan, B. Ocker, J. Wrona, S. Tibus, J. Langer, S.H. Kang, E.E. Fullerton. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 052 405 (2013).
- [10] A. Murdoch, A.G. Trant, J. Gustafson, T.E. Jones, T.C.Q. Noakes, P. Bailey, C.J. Baddeley. *Surf. Sci.* **608**, 212 (2013).
- [11] J. Carrey, A.E. Berkowitz, W.F. Egelhoff, D.J. Smith. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5259 (2003).
- [12] L.F. Schelp, M. Carara, A.D.C. Viegas, M.A.Z. Vasconcelos, J.E. Schmidt. *J. Appl. Phys.* **75**, 5262 (1994).
- [13] Ph.M. Leufke, S. Riedel, M.-S. Lee, J. Li, H. Rohrmann, Th. Eimüller, P. Leiderer, J. Boneberg, G. Schatz, M. Albrecht. *J. Appl. Phys.* **105**, 113 915 (2009).
- [14] J.M. MacLaren, R.H. Victora. *J. Appl. Phys.* **76**, 6069 (1994).
- [15] Y. Matsuo. *J. Phys. Soc. Jn.* **32**, 972 (1972).
- [16] Thin films-interdiffusion and reaction / Eds J.M. Poate, K.N. Tu, J.W. Meyer. Wiley-Interscience, N.Y. (1978). 578 p.
- [17] R. Pretorius, C.C. Theron, A. Vantomme, J.W. Mayer. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **24**, 1 (1999).
- [18] T. Laurila, J. Molarius. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **28**, 185 (2003).
- [19] Yu.V. Goryunov, M.G. Khusainov, I.A. Garifullin, F. Schreiber, J. Pelzl, Th. Zeidler, K. Bröhl, N. Metoki, H. Zabel. *J. Magn. Magn. Mater.* **138**, 216 (1994).
- [20] E. Gu, M. Gester, R.J. Hicken, C. Daboo, M. Tselepi, S.J. Gray, J.A.C. Bland, L.M. Brown, T. Thomson, P.C. Riedi. *Phys. Rev. B* **52**, 14 704 (1995).
- [21] J.F. Calleja, Y. Huttel, M.C. Contreras, E. Navarro, B. Presa, R. Matarranz, A. Cebollada. *J. Appl. Phys.* **100**, 053 917 (2006).
- [22] R.M. Bozorth. *Phys. Rev.* **96**, 311 (1954).

- [23] H. Sato, R.S. Toth, R.W. Astrue. *J. Appl. Phys.* **34**, 1062 (1963).
- [24] O. Benamara, E. Snoeck, T. Blon, M. Respaud. *J. Cryst. Growth* **312**, 1636 (2010).
- [25] M.J.M. Pires, A.A.C. Cotta, M.D. Martins, A.M.A. Silva, W.A.A. Macedo. *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 789 (2011).
- [26] J.A. Wolf, J.J. Krebs, G.A. Prinz. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1057 (1994).
- [27] M. Hashimoto, H. Qiu, T. Ohbuchi, M. Adamik, H. Nakai, A. Barna, P.B. Barna. *J. Cryst. Growth* **166**, 792 (1996).
- [28] T. Suzuki, D. Weller, C.-A. Chang, R. Savoy, T. Huang, B.A. Gurney, V. Speriosu. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2736 (1994).
- [29] O. Yabuhara, M. Ohtake, K. Tobar, T. Nishiyama, F. Kirino, M. Futamoto. *Thin Solid Films* **519**, 8359 (2011).
- [30] J.R. Childress, J.L. Duvail, S. Jasmin, A. Barthélémy, A. Fert, A. Schuhl, O. Durand, P. Galtier. *J. Appl. Phys.* **75**, 6412 (1994).
- [31] M. Wuttig, B. Feldmann, J. Thomassen, F. May, H. Zillgen, A. Brodde, H. Hannemann, H. Neddermeyer. *Surf. Sci.* **291**, 14 (1993).
- [32] P. Schmailzl, K. Schmidt, P. Bayer, R. Döll, K. Heinz. *Surf. Sci.* **312**, 73 (1994).
- [33] R. Naik, C. Kota, J.S. Payson, G.L. Dunifer. *Phys. Rev. B* **48**, 1008 (1993).
- [34] F. Scheurer, R. Allenspach, P. Khonneux, E. Courtens. *Phys. Rev. B* **48**, 9890 (1993).
- [35] T. Bernhard, M. Baron, M. Gruyters, H. Winter. *Surf. Sci.* **600**, 1877 (2006).
- [36] J. Shen, C. Schmidthals, J. Woltersdorf, J. Kirschner. *Surf. Sci.* **407**, 90 (1998).
- [37] V.G. Myagkov, L.E. Bykova, L.A. Solovyov. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 1715 (2010).
- [38] N. Miyata, M. Nagiwar, Y. Ichiyanagi, K. Kuwahara, H. Matsufuji. *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 961 (1986).
- [39] В.Г. Мягков, Л.А. Ли, Л.Е. Быкова, И.А. Турпанов, П.Д. Ким, Г.В. Бондаренко, Г.Н. Бондаренко. *ФТТ* **42**, 5, 937 (2000).
- [40] В.Г. Мягков, Л.Е. Быкова, В.С. Жигалов, А.И. Польский, Ф.В. Мягков. *Письма в ЖЭТФ* **71**, 5, 268 (2000).
- [41] В.Г. Мягков, В.С. Жигалов, Л.Е. Быкова, Л.А. Соловьёв, Г.Н. Бондаренко. *Письма в ЖЭТФ* **91**, 9, 481 (2010).
- [42] В.Г. Мягков, Л.Е. Быкова, Л.А. Ли, И.А. Турпанов, Г.Н. Бондаренко. *ДАН* **382**, 4, 463 (2002).
- [43] В.Г. Мягков, Л.Е. Быкова, Г.Н. Бондаренко. *ДАН* **388**, 1, 844 (2003).
- [44] В.Г. Мягков, Л.Е. Быкова. *ДАН* **396**, 2, 187 (2004).
- [45] V.G. Myagkov, L.E. Bykova, S.M. Zharkov, G.V. Bondarenko. *Solid State Phenom.* **138**, 377 (2008).
- [46] В.С. Жигалов, В.Г. Мягков, О.А. Баюков, Л.Е. Быкова, Г.Н. Бондаренко, А.А. Мацынин. *Письма в ЖЭТФ* **89**, 2, 725 (2009).
- [47] В.Г. Мягков, Л.Е. Быкова, Г.Н. Бондаренко. *ДАН* **390**, 1, 35 (2003).
- [48] V.G. Myagkov, V.C. Zhigalov, L.E. Bykova, G.N. Bondarenko. *J. Magn. Magn. Mater.* **305**, 334 (2006).
- [49] V.G. Myagkov, V.C. Zhigalov, L.E. Bykova, G.V. Bondarenko, G.N. Bondarenko. *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 126 (2007).
- [50] В.С. Жигалов, В.Г. Мягков, Л.А. Соловьёв, Г.Н. Бондаренко, Л.Е. Быкова. *Письма в ЖЭТФ* **88**, 6, 445 (2008).
- [51] В.Г. Мягков, Л.Е. Быкова, Г.Н. Бондаренко, В.С. Жигалов. *Письма в ЖЭТФ* **88**, 8, 591 (2008).
- [52] V.G. Myagkov, O.A. Baykov, L.E. Bykova, G.N. Bondarenko. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 2260 (2009).
- [53] В.Г. Мягков, В.С. Жигалов, А.А. Мацынин, Л.Е. Быкова, Г.В. Бондаренко, Г.Н. Бондаренко, Г.С. Патрин, Д.А. Великанов. *Письма в ЖЭТФ* **96**, 1, 42 (2012).
- [54] H. Yang, Y. Liu. *Acta Mater.* **54**, 4895 (2006).
- [55] T. Omori, Y. Sutou, K. Oikawa, R. Kainuma, K. Ishida. *Mater. Trans.* **44**, 2732 (2003).
- [56] W. Zhou, Y. Liu, B. Jiang, P. Zhou. *Mater. Sci. Eng. A* **438–440**, 468 (2006).
- [57] T. Nishizawa, K. Ishida. *Bull. Alloy Phase Diagram* **4**, 387 (1983).