

05,13

Особенности формирования атомных магнитных моментов в аморфных пленках $RE-Co$ ($RE = La, Gd, Tb$)

© В.О. Васьковский, О.А. Аданакова, К.Г. Балымов, Н.А. Кулеш, А.В. Свалов, Е.А. Степанова

Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: adanakova@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 25 декабря 2014 г.)

Выполнено систематическое исследование магнитных свойств аморфных пленок бинарных систем $(RE)_xCo_{100-x}$ в основном состоянии, содержащих редкоземельные элементы (RE) различного типа. На основе анализа спонтанной намагниченности пленок с немагнитным RE (La), с RE , обладающим сферической электронной оболочкой (Gd), и RE с большим орбитальным моментом (Tb) определены концентрационные зависимости средних атомных магнитных моментов кобальта (m_{Co}), гадолиния (m_{Gd}) и тербия (m_{Tb}). Показано, что в интервале $0 < x < 50$ at.% m_{Co} уменьшается от $1.7 \mu_B$ до нуля, m_{Gd} не меняется и практически совпадает с магнитным моментом свободного атома ($7 \mu_B$), а m_{Tb} монотонно снижается, но скорость уменьшения зависит от способа получения образцов. Установленные закономерности связываются с концентрационным изменением электронной структуры Co и спецификой магнитной структуры пленок, которая имеет ферромагнитный, ферримагнитный или сперимагнитный характер для образцов, содержащих La , Gd или Tb соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (договор № 02.G36.31.0004).

1. Введение

Аморфные пленки, содержащие кобальт и редкоземельные элементы (RE), в силу практически неограниченной взаимной растворимости компонентов известны как модельная среда, интересная для изучения особенностей сосуществования различных видов магнетизма [1] и механизмов наведенной магнитной анизотропии [2], а также как группа функциональных материалов, имеющая потенциал практического применения для записи информации [3,4], MEMS-устройств [5] и магнитной сенсорики [6,7]. Интерпретация и целенаправленное регулирование магнитных свойств аморфных пленок $RE-Co$ прежде всего основываются на понимании их магнитной структуры. При этом в случае тяжелых RE исходят из модели ферримагнитной связи между двумя типами магнитных ионов. В частности, для $RE = Gd$, имеющего сферическую электронную оболочку, такая связь приводит к коллинеарной магнитной структуре, а в случае анизотропных редкоземельных ионов ($RE = Dy, Tb$) формирует более сложное — сперимагнитное — упорядочение [1].

Характеристика магнитной структуры аморфных пленок типа $RE-Co$ в свою очередь базируется на адекватном отражении атомного магнетизма данной системы. Принято считать, что магнитные моменты атомов RE , формируемые внутренней $4f$ -электронной оболочкой, являются локализованными и не подвержены влиянию ближайшего окружения. В противоположность этому магнетизм атомов Co , носящий коллективизированный характер, в большой степени зависит от электронного состояния среды в целом. Эти общие принципы нашли определенное подтверждение в ряде экспериментальных

работ [8–10]. Однако в количественном отношении имеющиеся в литературе концентрационные зависимости средних атомных магнитных моментов заметно различаются. Это связано с прецизионностью соответствующих измерительных процедур, а также со сложностью интерпретации магнитометрических данных для систем с высокоанизотропными RE -компонентами [11].

Главной задачей настоящей работы является количественное описание особенностей атомного магнетизма в аморфной пленочной системе $Tb-Co$. В то же время ее решение строилось на анализе концентрационных зависимостей средних атомных магнитных моментов в более простых в магнитном отношении системах $La-Co$ и $Gd-Co$. Данные, полученные при этом, являются в некотором роде методическим обеспечением исследования, но имеют и определенное самостоятельное значение.

2. Методика исследований

Аморфные пленки $RE-Co$ были получены методом ионного распыления, реализованного в вариантах высокочастотного распыления (образцы типа A) и магнетронного распыления (образцы типа B). В первом случае использовались мозаичные мишени, которые представляли собой диск кобальта с размещенными на нем пластинками La или Tb . Соотношение компонентов в пленочных образцах варьировалось путем изменения относительной площади покрытия мишени Co редкоземельными металлами. Во втором случае был осуществлен режим сораспыления однокомпонентных мишеней Co и одного из редкоземельных металлов

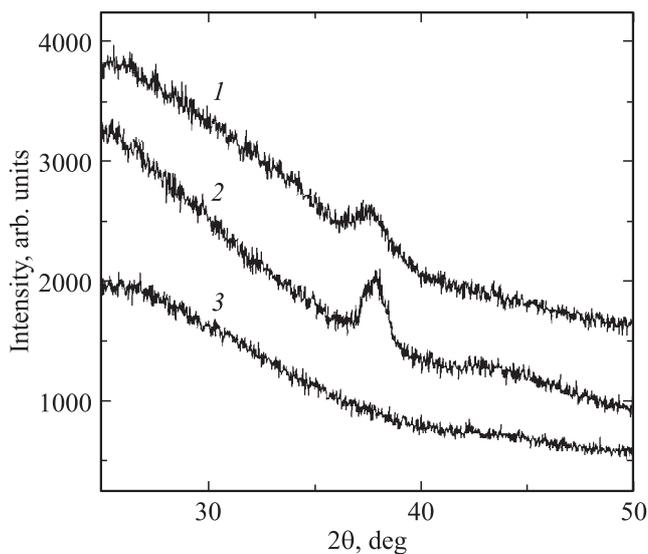


Рис. 1. Дифрактограммы аморфных пленок разного состава. 1 — $Tb_{32}Co_{68}$ (образец типа А), 2 — Gd_8Co_{92} (образец типа В), 3 — $La_{28}Co_{72}$ (образец типа А).

(Gd или Tb), а состав пленок зависел от парциальных скоростей осаждения соответствующих материалов. Распыление проводилось в аргоне при давлении $\sim 10^{-3}$ мм Hg. При этом для обеих методик интегральная скорость наращивания пленок составляла около 0.1 nm/s, а время осаждения $\sim 10^3$ s. Подложками служили стекла Corning, которые подвергались ионной очистке. Кроме того, на все образцы наносилось защитное покрытие Ti толщиной 10 nm. Формирование пленок проводилось в присутствии в плоскости подложек тангенциального однородного магнитного поля напряженностью ~ 150 Oe.

Выборочная аттестация структурного состояния пленочных образцов, выполненная на рентгеновском дифрактометре PHILIPS X'PERT PRO, показала, что все они являются рентгеноаморфными. На дифрактограммах пленок разного состава, полученных по разным методикам (рис. 1), выявляется только один рефлекс, соответствующий отражениям от плоскостей типа (111) Ti, который выполняет роль защитного покрытия и находится в нанокристаллическом состоянии.

Решение задачи определения средних атомных магнитных моментов основывалось на измерениях спонтанных магнитных моментов m_s основного состояния и объемов V пленочных образцов. Магнитные измерения выполнялись на магнитометре MPMS XL7 EC при температуре $T = 5$ K. Погрешность прямых измерений магнитного момента не превышала 1%. Толщина пленок измерялась с помощью стилусного профилометра DekTak-150, площадь образцов — с помощью оптического измерительного микроскопа. Общая погрешность, вносимая при этом в величину V , составляла $\sim 5\%$.

Элементный состав образцов определялся неразрушающим образом на основе анализа спектров рентгеновского флуоресцентного излучения. Они получались на приборе Nanohunter, использующем режим полного

внешнего отражения, и обрабатывались по методикам, специально разработанным для каждой из изучаемых бинарных систем. Интегральная погрешность в определении соотношения элементов в бинарных композициях составляла менее 0.5%. Наряду с этим считалось, что плотности однокомпонентных пленок имели табличные значения, принятые для соответствующих металлов, а в двухкомпонентных образцах они являлись линейными функциями состава. Выборочные эксперименты по измерению плотности пленок в целом дали аналогичные результаты, но характеризовались высокой случайной погрешностью, которая, по нашему мнению, перекрывала систематическую погрешность, вносимую указанным приближением.

3. Полученные результаты

Предварительный анализ магнитных свойств пленок разных составов показал, что при комнатной температуре все они обладают одноосной магнитной анизотропией. При этом ось легкого намагничивания ориентирована в плоскости образцов и совпадает с осью приложения технологического поля, действовавшего во время осаждения пленок. Величина анизотропии пленок, содержащих разные редкоземельные элементы, сильно различается, но во всех случаях растет с понижением температуры. Наряду с этим растет и дисперсия анизотропии. Тем не менее одноосный характер анизотропии сохраняется, что дало возможность во всех случаях выбирать ось легкого намагничивания в качестве оси приложения внешнего магнитного поля при осуществлении магнитометрии образцов.

На рис. 2 показаны части нисходящих ветвей петель гистерезиса нескольких пленок из серий La_xCo_{100-x} и Gd_xCo_{100-x} . Максимальное поле намагничивания во всех случаях составляло 70 kOe. Видно, что представленные зависимости намагниченности $M = m/V$ (m — магнитный момент образцов) от напряженности магнитного поля H имеют практически одинаковый характер и демонстрируют магнитное насыщение образцов при $H > 1$ kOe. Это позволяет считать, что горизонтальные участки зависимостей $M(H)$ отражают уровни спонтанной намагниченности соответствующих образцов. На рис. 2 и далее в тексте спонтанная намагниченность пленок La–Co обозначена M_{Co} , поскольку обусловлена исключительно кобальтовой подсистемой, а пленок с магнитными редкоземельными элементами — M_s (из-за ее мультипликативного характера).

Данные по M_{Co} образцов La–Co разного состава были использованы для определения концентрационной зависимости среднего магнитного момента в расчете на один атом кобальта m_{Co} . Вычисления проводились по следующей формуле:

$$m_{Co}(x) = \frac{M_{Co}(x)}{N_{Co}(x)\mu_B}, \quad (1)$$

где μ_B — магнетон Бора, а N_{Co} — число атомов кобальта в единице объема. Значения $N_{Co}(x)$ вычислялись

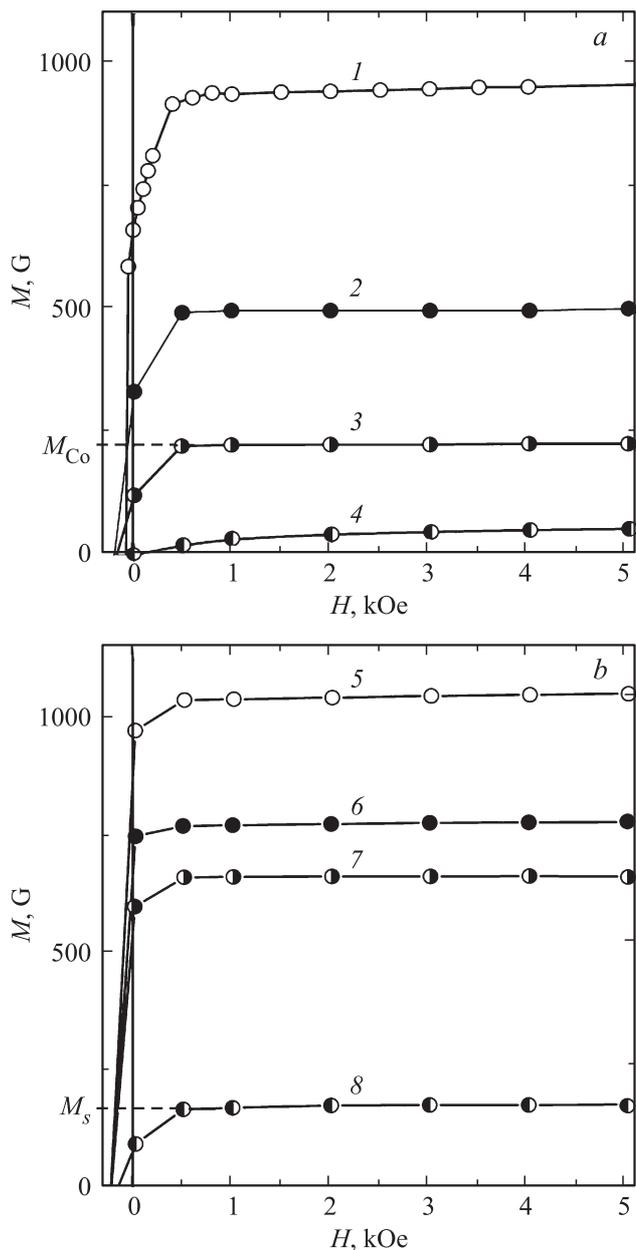


Рис. 2. Кривые размагничивания пленок $\text{La}_x\text{Co}_{100-x}$ типа A (a) и $\text{Gd}_x\text{Co}_{100-x}$ типа B (b) с различной концентрацией редкоземельных элементов. x , at.‰: 1 — 8, 2 — 16, 3 — 26.6, 4 — 49.2, 5 — 35.3, 6 — 8.1, 7 — 27.6, 8 — 16.1.

с учетом расчетного принципа определения плотностей пленок разного состава, указанного выше, по формуле

$$N_{\text{Co}}(x) = \frac{(100 - x)\rho_{\text{Co}} + x\rho_{\text{La}}}{100 \left(A_{\text{Co}} + \frac{x}{100-x} A_{\text{La}} \right)} N_A, \quad (2)$$

где x — концентрация редкоземельного элемента в образце, ρ_{Co} — табличное значение плотности кобальта (8.9 g/cm^3), ρ_{La} — табличное значение плотности лантана (6.16 g/cm^3), A_{Co} — атомная масса кобальта (58.9 g/mol), A_{La} — атомная масса лантана (138.9 g/mol), N_A — число Авогадро ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Зависимость $m_{\text{Co}}(x)$ показана на рис. 3, a. Заметим, при $x = 0$ величина m_{Co} составляет $1.72 \mu\text{B}$, что практически совпадает с литературными данными для массивного материала [12]. С увеличением концентрации La в интервале 0–15 at.‰ изменения среднего магнитного момента не носят выраженного характера. Но при больших x наблюдается резкое и почти линейное уменьшение m_{Co} , и при $x \approx 55 \text{ at.‰}$ магнитоупорядоченное состояние полностью разрушается. Деградация магнетизма Co в композициях с редкоземельными элемента-

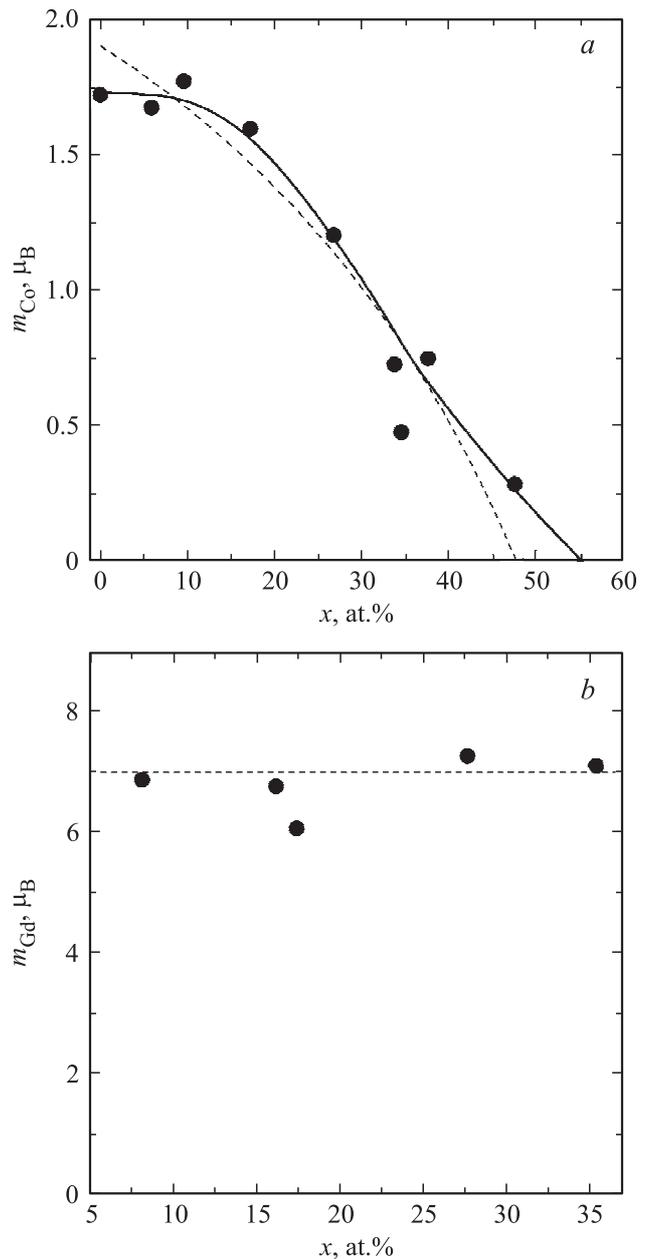


Рис. 3. Концентрационные зависимости средних магнитных моментов атомов Co в пленках $\text{La}_x\text{Co}_{100-x}$ типа A (a) и атомов Gd в пленках $\text{Gd}_x\text{Co}_{100-x}$ типа B (b). Пунктирная линия на части a — аналитическое описание зависимости $m_{\text{Co}}(x)$ по [13], на части b — положение уровня, соответствующего значению m_{Gd} свободного атома.

ми — известное явление [10], которое связывается с заполнением $3d$ -зоны кобальта, ответственной за наличие спонтанного магнитного момента, электронами внешних оболочек RE , в частности La . Именно поэтому при достаточно большом содержании RE кобальт становится фактически немагнитным. В ряде работ [9,10,13], ориентированных на изучение магнитных свойств аморфных пленок $RE-Co$ около состояния магнитной компенсации, которое при комнатной температуре реализуется при $x \sim 20$ at.%, сделаны попытки аналитического описания эмпирических зависимостей $m_{Co}(x)$. Графическое представление одной из таких зависимостей показано на рис. 3, *a* пунктирной линией. Как видно, она относительно неплохо описывает полученные нами данные в области средних концентраций La . Однако на краях рассмотренного концентрационного диапазона расчетная кривая заметно отклоняется от экспериментальной зависимости $m_{Co}(x)$.

Данные, полученные при изучении магнитных свойств системы $La-Co$, были использованы нами для анализа атомного магнетизма аморфных пленок, содержащих магнитные редкоземельные элементы Gd и Tb . Нужно отметить, что результаты подобных исследований на пленках $Gd-Co$, отраженные в литературе, несколько разнятся [3,9,10], но в целом не вызывают серьезных сомнений. Нами данная система была выбрана, скорее, как тестовая, позволяющая косвенным образом оценить качество полученных образцов, а также адекватность использованных модельных и методических аспектов исследования. Ее относительная простота обусловлена отсутствием орбитального момента у Gd , что при анализе магнитной структуры исключает необходимость учета одноионной локальной анизотропии и магнитоупругих эффектов. Общепринято считать [1,14,15], что в аморфных пленках $Gd-Co$ имеет место коллинеарный ферримагнетизм в составе магнитных подрешеток Co и Gd , имеющих парциальные спонтанные намагниченности M_{Co} и M_{Gd} соответственно. Тогда спонтанная намагниченность образцов разного состава определяется соотношением

$$M_x(x) = |M_{Co}(x) - M_{Gd}(x)|. \quad (3)$$

Это приводит к следующей формуле для определения среднего магнитного момента атомов Gd :

$$m_{Gd}(x) = \frac{M_{Co}(x) \pm M_s(x)}{N_{Gd}(x)\mu_B}, \quad (4)$$

где знак „плюс“ соответствует составу, при котором $M_{Co} > M_{Gd}$, а знак „минус“ — составу, при котором $M_{Gd} > M_{Co}$. Для вычисления значений плотности атомов Gd использовалась формула, аналогичная (2):

$$N_{Gd}(x) = \frac{(100-x)\rho_{Co} + x\rho_{Gd}}{100\left(A_{Gd} + \frac{100-x}{x}A_{Co}\right)} N_A, \quad (5)$$

где $\rho_{Gd} = 7.9$ g/cm³ и $A_{Gd} = 157$ g/mol.

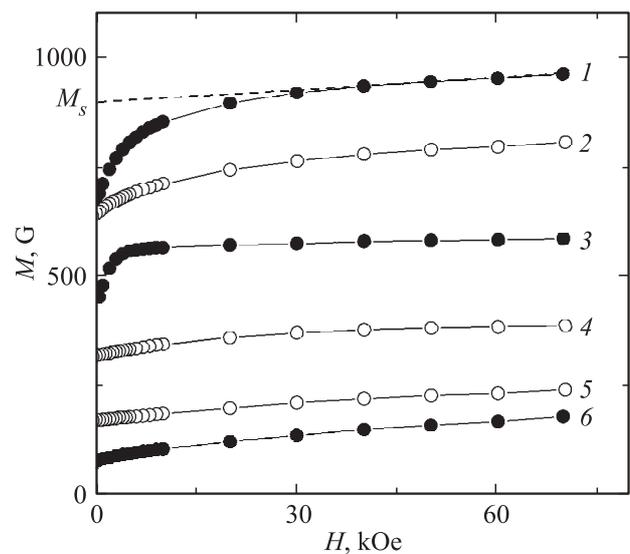


Рис. 4. Кривые размагничивания пленок Tb_xCo_{100-x} , типа *A* (кривые 2, 4, 5) и типа *B* (кривые 1, 3, 6) с различной концентрацией тербия. x , at.%. 1 — 32.5, 2 — 35, 3 — 9.7, 4 — 27, 5 — 23, 6 — 16.1.

На рис. 3, *b* точками показана зависимость $m_{Gd}(x)$, полученная по формулам (4), (5) с использованием значений $M_s(x)$, непосредственно измеренных на пленках Gd_xCo_{100-x} , и $M_{Co}(x)$, найденных при изучении системы La_xCo_{100-x} . Тем самым мы исходили из одинаковости концентрационных зависимостей m_{Co} в аморфных пленках, содержащих различные редкоземельные элементы. Из рис. 3, *b* видно, что средний магнитный момент Gd не обнаруживает регулярной зависимости от состава. В основном значения m_{Gd} колеблются около величины $7\mu_B$, которая отмечена на рисунке пунктирной линией и соответствует магнитному моменту свободного атома. Значимое отклонение показал только образец с $x = 17.4$ at.%. Его состояние при $T = 5$ К близко к компенсационному, что может являться причиной повышенной погрешности при выполнении магнитных измерений. В целом же эти данные можно рассматривать как еще одно подтверждение приемлемости модели коллинеарного ферримагнетизма для описания магнитных свойств аморфных пленок $Gd-Co$ в довольно широкой области составов (8–35 at.% Gd), а также как определенное свидетельство адекватности методического обеспечения проводимого исследования.

Для пленок $Tb-Co$, в которых Tb обладает большим орбитальным моментом, условия формирования магнитной структуры являются более сложными. Как указывалось выше, конкуренция обменного взаимодействия и локальной анизотропии в такого рода средах приводит к сперимагнитной структуре, определение параметров которой фактически и являлось главной задачей нашего исследования. На рис. 4 показаны типичные кривые размагничивания нескольких пленок системы $Tb-Co$. Как видно, независимо от состава и способа получения и в отличие от пленок $Gd-Co$ они демонстрируют суще-

ственное изменение намагниченности во всем использованном диапазоне магнитных полей вплоть до 70 кОе. По нашему мнению, это является прямым следствием сперимагнетизма пленок Tb–Co и обусловлено деформацией их магнитной структуры под действием внешнего поля. Отсюда вытекает необходимость уточнения двух аспектов исследования. Во-первых, веерообразное пространственное распределение магнитных моментов в подрешетке Tb, являющееся отличительным признаком сперимагнетизма, приводит к тому, что вдоль оси антиферромагнетизма ориентирована только их усредненная проекция. Фактически магнитометрический эксперимент позволяет получить информацию только об этой проекции, которая далее и будет подразумеваться под эффективной величиной магнитного момента атомов Tb — m_{Tb} .

Во-вторых, нужно отметить, что на всех зависимостях $M(H)$, измеренных на пленках Tb–Co, в том числе показанных на рис. 4, более или менее отчетливо выделяются два участка. В области относительно малых полей ($H < 20$ кОе) изменение намагниченности происходит интенсивно и носит нелинейный характер. В больших полях ($H > 30$ кОе) магнитная восприимчивость становится меньше, и ход кривых $M(H)$ приближается к линейному. Кроме того, ранее путем прямых наблюдений магнитного рельефа поверхности нами было показано [2], что в пленках Tb–Co в отсутствие магнитного поля может образовываться так называемая стохастическая магнитная структура с характерным размером магнитных неоднородностей $\sim 0.5 \mu m$. Такого рода структура типична для магнитоупорядоченных сред с флуктуирующей анизотропией [16]. С учетом указанного обстоятельства мы предположили, что нелинейные участки на зависимостях $M(H)$ обусловлены в основном изменениями намагниченности в рамках стохастической структуры, а высокополевое намагничивание — следствие деформации веера локальных магнитных моментов Tb. Это дало основание для определения спонтанной намагниченности образцов M_s путем линейной экстраполяции их кривых размагничивания из области больших полей к $H = 0$ (см. рис. 4). Таким образом, были получены исходные данные, позволившие использовать описанную выше методику для нахождения величин m_{Tb} . При этом ρ_{Tb} и A_{Tb} принимались равными 8.2 g/cm^3 и 159 g/mol соответственно.

На рис. 5 представлены результаты вычислений m_{Tb} в образцах Tb–Co различного состава, полученных разными способами. Они позволяют выделить две наиболее существенные особенности в формировании магнитной структуры этих пленок. Во-первых, для всех образцов m_{Tb} меньше величины магнитного момента свободного атома тербия ($9 \mu_B$). Причем по мере увеличения содержания Tb имеет место монотонное снижение эффективного атомного магнитного момента, которое можно трактовать как увеличение дисперсии или угла раствора веера локальных магнитных моментов редкоземельной подсистемы. Вероятно, это является следствием уменьшения упорядочивающего влияния обменного

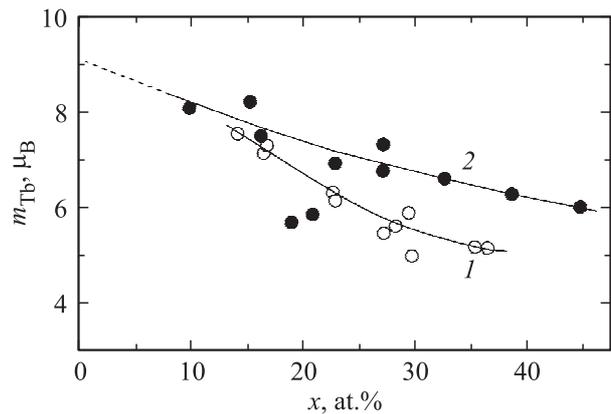


Рис. 5. Концентрационные зависимости эффективного магнитного момента атомов тербия в пленках Tb_xCo_{100-x}, типа A (1) и типа B (2). Штриховая линия — экстраполяция зависимости $m_{Tb}(x)$ к $x = 0$.

взаимодействия, которое в первую очередь исходит от Co, концентрация которого понижается. Отметим, что экстраполяция зависимости m_{Tb} к $x = 0$ (штриховая линия на рис. 5) дает величину магнитного момента Tb, близкую к $9 \mu_B$.

Во-вторых, концентрационное изменение m_{Tb} зависит от технологии осаждения пленок. Как видно из рис. 5, пленки типа A, полученные высокочастотным распылением, характеризуются более резким уменьшением m_{Tb} с увеличением x, чем пленки типа B, осажденные магнетронным способом. Выбросы значений m_{Tb} , наблюдающиеся на зависимости 2 вблизи $x = 20$ ат.%, как и в случае пленок Gd–Co, могут быть обусловлены повышенной погрешностью измерений магнитного момента вблизи состояния магнитной компенсации. Сама же неоднозначность зависимости $m_{Tb}(x)$ не представляется странной, поскольку способ получения пленок может оказывать некоторое влияние на структурно-химическое состояние пленочных объектов. В нашем случае пленки, полученные разными способами, могут, например, различаться по содержанию примеси аргона, являющегося главным рабочим компонентом в методе ионного распыления. Это может отразиться как на эффективности обменного взаимодействия, так на величине „кристаллического“ поля, задающего уровень одноионной локальной анизотропии Tb, конкуренция которых определяет параметры сперимагнитной структуры. Заметим, что в целях более наглядной характеристики магнитной структуры пленок Tb_xCo_{100-x} представленные зависимости $m_{Tb}(x)$ можно трансформировать в концентрационные зависимости угла раствора веера магнитных моментов Tb. Соответствующие оценки выполнены нами в предположении, что величина локального магнитного момента Tb составляет $9 \mu_B$ и распределение магнитных моментов в веере равномерно. Они показывают, что в диапазоне $10 < x < 40$ ат.% угол раствора веера изменяется в пределах $70-160^\circ$.

В заключение констатируем, что главным результатом выполненного исследования можно считать установле-

ние того факта, что величина эффективного момента T_b является технологически чувствительной характеристикой. Это ведет к тому, что температурные зависимости спонтанной намагниченности, включая такие характерные точки, как температура компенсации и температура Кюри, также следует отнести к разряду технологически варьируемых свойств. Данное обстоятельство необходимо учитывать при практическом использовании сред на основе аморфных пленок Tb–Co.

Список литературы

- [1] Y. Kakehashi. Springer Ser. Solid-State Sci. **175**, 347 (2013).
- [2] В.О. Васьковский, К.Г. Балымов, А.В. Свалов, Н.А. Кулеш, Е.А. Степанова, А.Н. Сорокин. ФТТ **53**, 2161 (2011).
- [3] P. Hansen, C. Clausen, G. Much, M. Rosenkranz, K. Witter. J. Appl. Phys. **66**, 756 (1989).
- [4] N. Tiercelin, Y. Dusch, A. Klimov, S. Giordano, V. Preobrazhensky, P. Pernod. Appl. Phys. Lett. **99**, 192507 (2011).
- [5] O. Ducloux, J.W. Park, N. Tiercelin, P. Pernod, V. Preobrazhensky, M. Hamon, Y. Sakai, H. Fujita. MEMS resonators actuated by TbCo/FeCo nanostructured magnetostrictive multilayers in liquid environment. Transducers, Denver, CO, USA (2009). P. 1019.
- [6] M.-S. Lin, C.-H. Lai, Y.-Y. Liao, Z.-H. Wu, S.-H. Huang, R.-F. Jiang. J. Appl. Phys. **99**, 08T106 (2006).
- [7] В.О. Васьковский, К.Г. Балымов, А.А. Ювченко, А.В. Свалов, А.Н. Сорокин, Н.А. Кулеш. ЖТФ **81**, 7, 83 (2011).
- [8] N. Heiman, N. Kazama. Phys. Rev. B **17**, 2215 (1978).
- [9] R.C. Taylor, A. Gangulee. J. Appl. Phys. **47**, 4666 (1976).
- [10] S. Uchiyama. Mater. Chem. Phys. **42**, 38 (1995).
- [11] N. Hassanain, A. Berrada, H. Lassri, R. Krishna. J. Magn. Mater. **140–144**, 337 (1995).
- [12] R. Pauthenet. High field magnetism / Ed. M. Date. North-Holland Publ. Comp. Amsterdam (1983). P. 77.
- [13] A.P. Malozemoff, A.R. Williams, K. Terakura, V.L. Moruzzi, K. Fukamichi. J. Magn. Mater. **35**, 192 (1983).
- [14] M. Richter. J. Phys. D **31**, 1017 (1998).
- [15] А.С. Андреевко, С.А. Никитин. УФН **167**, 605 (1997).
- [16] E.M. Chudnovsky, W.M. Saslow, R.A. Scrota. Phys. Rev. B **33**, 251 (1986).