

05,12

Особенности структурных свойств и магнитополевого поведения тонкопленочных трехслойных Fe/полидифениленфталид/Fe-систем

© Е.Е. Шалыгина, А.М. Харламова, А.В. Макаров, Т.П. Каминская, А.Н. Шалыгин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: shal@magn.ru

(Поступила в Редакцию 13 марта 2018 г.)

Представлены результаты исследования структурных и магнитных характеристик, а также магнитополевого поведения тонкопленочных Fe/полидифениленфталид (PDP)/Fe-систем. Обнаружено, что среднее значение шероховатости поверхности изучаемых образцов порядка 5–8 nm; различие локальных приповерхностных магнитных характеристик не превышает 10%; петли гистерезиса имеют двухступенчатую форму с размером ступенек, зависящим от толщины полимерного слоя и разницы толщин магнитных слоев. Полученные данные объяснены влиянием обменного взаимодействия между магнитными слоями через PDP слой на магнитополеванное поведение изучаемых образцов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 15-02-02077.

DOI: 10.21883/FTT.2018.09.46386.064

1. Введение

Электропроводящие полимеры, созданные в конце XX века, привлекли внимание исследователей благодаря разнообразию их механических и оптических свойств, а также высокой проводимости. Было установлено, что полимеры способны изменять свойства при слабых внешних воздействиях, что предопределило их использование в практических приложениях.

Проводящий полимер (полидифениленфталид — PDP) был синтезирован в 1983 году. При нормальных внешних условиях PDP представляет собой диэлектрик с запрещенной зоной ~ 4.3 eV без сопряженных связей. Проведенные в последние годы исследования свидетельствовали о способности полимеров переходить из низкопроводящего состояния в высокопроводящее, инициируемой различными внешними воздействиями, в частности, температурой [1,2], электрическим полем [3] и давлением [4,5]. Изменение граничных условий на интерфейсе металл-полимер также приводило к изменению проводимости полимера. Кроме того, переход в состояние с высокой проводимостью наблюдался при плавлении электрода [6], при изменении параметров потенциального барьера и структуры металл-полимер-металл образцов [7,8]. В ранних исследованиях этот переход был объяснен модификацией конфигурации молекулы полимера, сопровождаемой появлением электронных состояний в запрещенной зоне [9,10]. Следует отметить, что проводимость полимера в высокопроводящем состоянии была близка к металлической и имела сильно выраженную анизотропию. В частности, проводимость вдоль направления, перпендикулярного плоскости полимера, была на 14 порядков больше, чем проводимость вдоль плоскости [11,12]. Описанные выше физические свойства PDP способствовали их практическому применению в микро- и наноэлектронике [13,14].

В целом анализ существующих данных показал, что к настоящему времени получена большая информация о физических свойствах PDP, но практически отсутствуют данные о влиянии полимера, входящего в состав композитных многослойных магнитных систем, на их физические свойства.

В настоящей работе представлены результаты исследования структурных и магнитных характеристик, а также магнитополеванного поведения трехслойных Fe/PDP/Fe тонкопленочных систем.

2. Образцы и методики исследования

Полимерные слои изучаемых трехслойных образцов были получены с помощью метода центрифугирования. Для изготовления слоев различной толщины применялись растворы полимера в циклогексаноне с различной концентрацией. Выбор концентрации определялся толщиной формируемой пленки. Следует отметить, что полимерные растворы с концентрацией от 1 до 10% позволяют получать PDP-пленки толщиной от 5 nm до 1.3 μ m.

PDP имеет следующие свойства. В зависимости от условий синтеза он обладает молекулярной массой порядка 50000–70000 g/mol. Средняя длина молекул 100–150 nm. Полимер является термостойким: температура размягчения $\sim 360^\circ\text{C}$, а температура разрушения $\sim 440^\circ\text{C}$. Полимер растворим в органических растворителях, например, таких как хлороформ, метилхлорид, циклогексанон. Это позволяет эффективно очищать его от примесей. PDP в обычном состоянии является диэлектриком и характеризуется следующими параметрами: ширина запрещенной зоны ~ 4.3 eV, первый потенциал ионизации ~ 6.2 eV.

Нижний и верхний слои железа (Fe_1 , Fe_2) наносились соответственно на стеклянную подложку и полимерную прослойку методом вакуумного термодиффузионного напыления. Толщина слоев Fe и PDP (t_{Fe} и t_{PDP}) изменялась от 14 до 50 nm и от 10 до 35 nm соответственно. Толщина полимерных и Fe-слоев контролировалась с помощью микроинтерферометра МП-4М и атомно-силового микроскопа соответственно.

Морфология поверхности тонкопленочных $Fe_1/PDP/Fe_2$ систем была изучена с помощью атомной силовой микроскопии (AFM). Измерения были выполнены на частоте 223 kHz с использованием кантилевера „Эталон“. Полученные AFM-изображения для изучаемых образцов обрабатывались с помощью математических операций и фильтров программы „Nova“, разработанной изготовителями AFM (<http://www.ntmdt.ru>). Программа позволяет определять среднюю арифметическую шероховатость поверхности образцов, Ra . Особенности приповерхностной микромагнитной структуры (равновесного распределения намагниченности) $Fe_1/PDP/Fe_2$ -образцов были исследованы с помощью магнитной силовой микроскопии (MFM) с использованием кантилевера MFM 01 на частоте 55 kHz.

Информация о приповерхностных магнитных характеристиках изучаемых образцов была получена с помощью магнитооптического микромагнитометра, описанного в работе [15]. Известно, что магнитооптический эффект Керра чувствителен к намагниченности приповерхностного слоя определенной толщины, соответствующей глубине проникновения света в среду, t_{penet} . Величина t_{penet} определяется из соотношения: $t_{penet} = \lambda/4\pi k$, где λ — длина волны падающего света, k — коэффициент поглощения среды. Согласно существующим экспериментальным данным [16], значение t_{penet} для металлических магнитных материалов в области энергии квантов падающего света 0.5–5 eV не превышает 10–30 nm. В данном случае толщина изучаемого приповерхностного слоя была порядка 20 nm. Диаметр измеряемого приповерхностного участка был равен 0.5 mm. Локальные кривые намагничивания были измерены для различных участков поверхности тонкопленочных $Fe_1/PDP/Fe_2$ систем в магнитном поле, приложенном в плоскости образцов вдоль их длинной стороны.

Петли гистерезиса для изучаемых образцов были измерены на вибрационном магнитометре с чувствительностью $\sim 10^{-7} \text{ G} \cdot \text{cm}^3$ в магнитном поле, приложенном в плоскости образцов параллельно их 10-mm длине или 7-mm ширине (обозначены соответственно как $D1$ - и $D2$ -направления). Все измерения были выполнены на открытом воздухе при комнатной температуре.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1, 2 и 3 приведены соответственно типичные AFM-, MFM-изображения и приповерхностные локальные кривые намагничивания, наблюдаемые для изучаемых $Fe_1/PDP/Fe_2$ -образцов.

Анализ полученных данных показал следующее. Среднее значение шероховатости поверхности, Ra , трехслойных $Fe_1/PDP/Fe_2$ тонкопленочных систем порядка 5–8 nm. Рост толщины верхнего магнитного слоя сопровождается уменьшением Ra . Согласно MFM данным, при малых значениях t_{Fe} на поверхности образцов наблюдается полосовая доменная структура (рис. 2, *a* и 2, *b*), а при больших значениях t_{Fe} — хаотическое распределение намагниченности (рис. 2, *c* и 2, *d*). Различия приповерхностных локальных значений поля насыщения, H_S^{loc} , не превышает 10%. Величина H_S^{loc} определялась из кривых намагничивания (рис. 3) как значение приложенного магнитного поля, при котором намагниченность образца достигает 98% намагниченности насыщения образца, M_S .

Наиболее характерные петли гистерезиса, наблюдаемые для изучаемых тонкопленочных систем, представлены на рис. 4–7. Анализ полученных данных показал, что для всех $Fe_1/PDP/Fe_2$ -образцов петли гистерезиса, измеренные в магнитном поле, приложенном вдоль направлений $D1$ и $D2$, отличаются друг от друга (см. приведенные для иллюстрации рис. 4 и 5). Этот факт свидетельствовал о наличии магнитной анизотропии с осью легкого намагничивания, параллельной длине образца. Причиной появления магнитной анизотропии является форма исследуемых образцов, в частности, различие их длины и ширины.

Петли гистерезиса, измеренные вдоль направления $D1$, имеют двухступенчатую форму (обозначаемую в научной литературе как „two-step loops“). Согласно экспериментальным результатам [17–19] и расчетам, выполненным в [20], двухступенчатые петли гистерезиса наблюдаются при антипараллельной ориентации намагниченности в магнитных слоях, обусловленной межслойным обменным взаимодействием через немагнитный разделительный слой. Следует отметить, что в работе [20] было впервые рассмотрено влияние значений $M_{S1}d_1$ и $M_{S2}d_2$ (M_{S1} и M_{S2} — намагниченности магнитных слоев, d_1 и d_2 — их толщина) на магнитное поведение трехслойных систем с толщиной немагнитной прослойки не более 5 nm. Для корректного описания процесса перемагничивания вышеуказанных образцов было выполнено компьютерное моделирование. Было найдено, что в тонкопленочных структурах при $M_{S1}d_1 > M_{S2}d_2$ возникают сложные двухступенчатые петли гистерезиса, обусловленные наличием антиферромагнитного обменного взаимодействия между магнитными слоями через немагнитную прослойку. Причем размер ступеньки зависит от эффективности антиферромагнитного обменного взаимодействия между магнитными слоями. Для иллюстрации этого факта на рис. 8 приведены рассчитанные в работе [20] петли гистерезиса, наблюдаемые при слабом и сильном антиферромагнитном обмене между магнитными слоями.

При дальнейшем обсуждении полученных результатов были приняты во внимание следующие факты. Экспериментальные исследования тонкопленочных систем, представленные, например, в работе [21], свидетельствовали

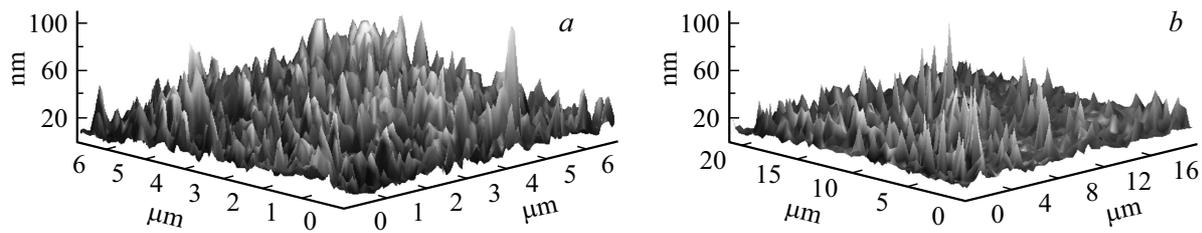


Рис. 1. AFM-изображения, наблюдаемые для Fe (16 nm)/PDP (20 nm)/Fe (15 nm) ($Ra \approx 8$ nm) и Fe (30 nm)/PDP (13 nm)/Fe (30 nm) ($Ra \approx 5$ nm)-образцов, *a* и *b* соответственно.

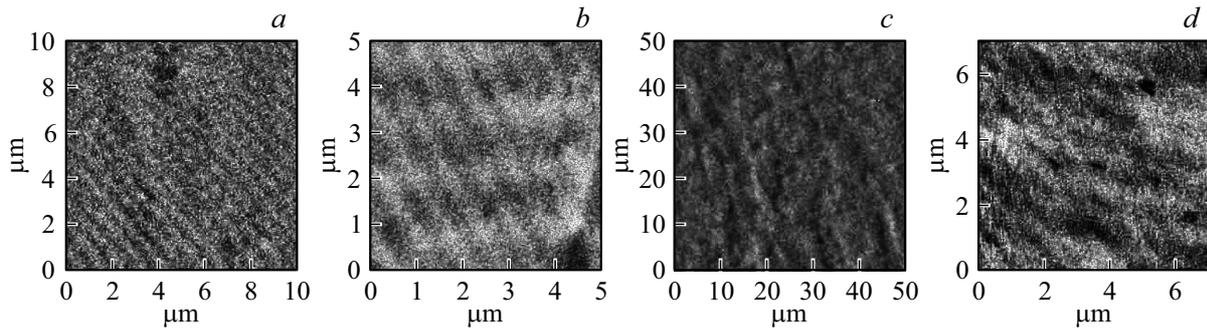


Рис. 2. Типичные MFM-изображения, наблюдаемые для Fe (16 nm)/PDP (20 nm)/Fe (15 nm) (*a, b*) и Fe (30 nm)/PDP (13 nm)/Fe (30 nm)-образцов, *c, d* соответственно.

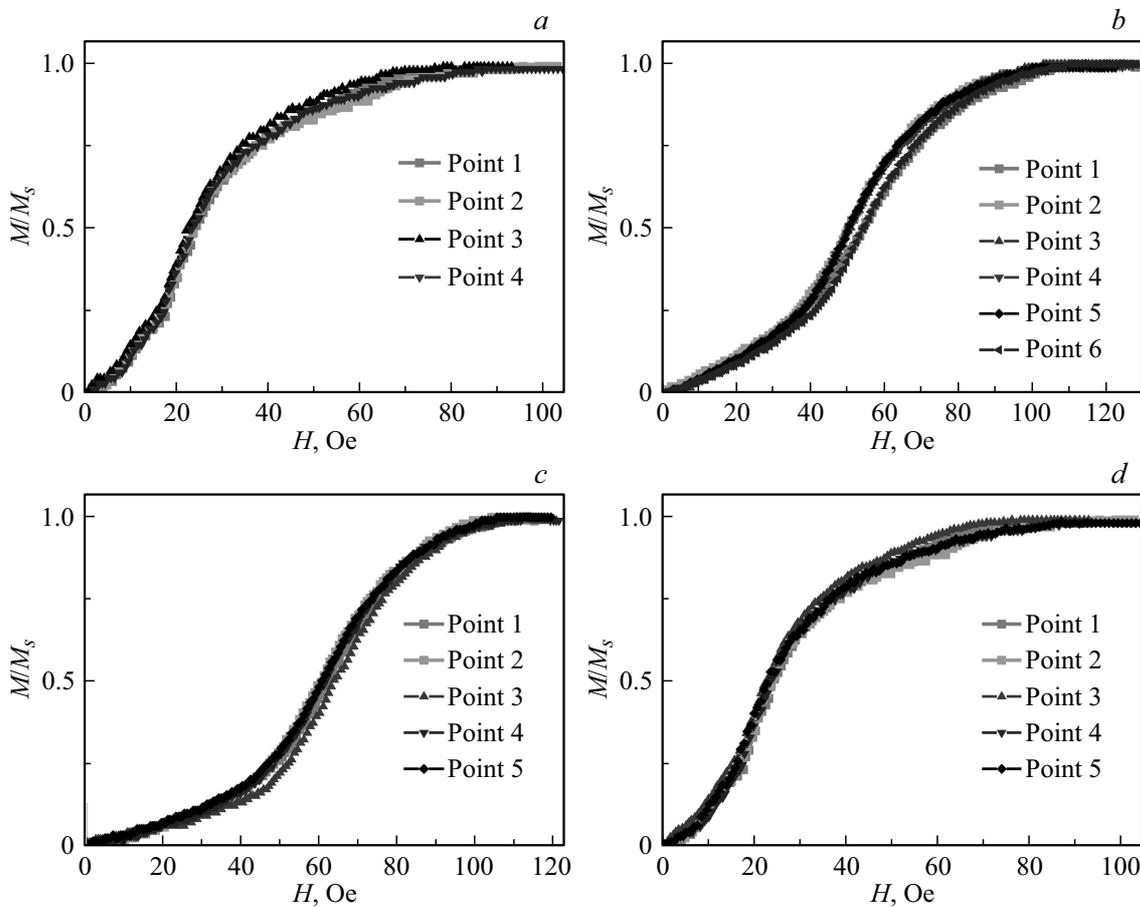


Рис. 3. Типичные приповерхностные локальные кривые намагничивания, наблюдаемые для изучаемых $Fe_1/PDP/Fe_2$ -образцов с $t_{Fe1} = 16$ nm, $t_{Fe2} = 15$ nm, $t_{PDP} = 10$ nm; $t_{Fe1} = 24$ nm, $t_{Fe2} = 16$ nm, $t_{PDP} = 28$ nm; $t_{Fe1} = 24$ nm, $t_{Fe2} = 16$ nm; $t_{PDP} = 6$ nm, $t_{Fe1} = 14$ nm, $t_{Fe2} = 50$ nm, $t_{PDP} = 18$ nm, в магнитном поле, приложенном параллельно $D1$ (*a, b, c, d* соответственно).

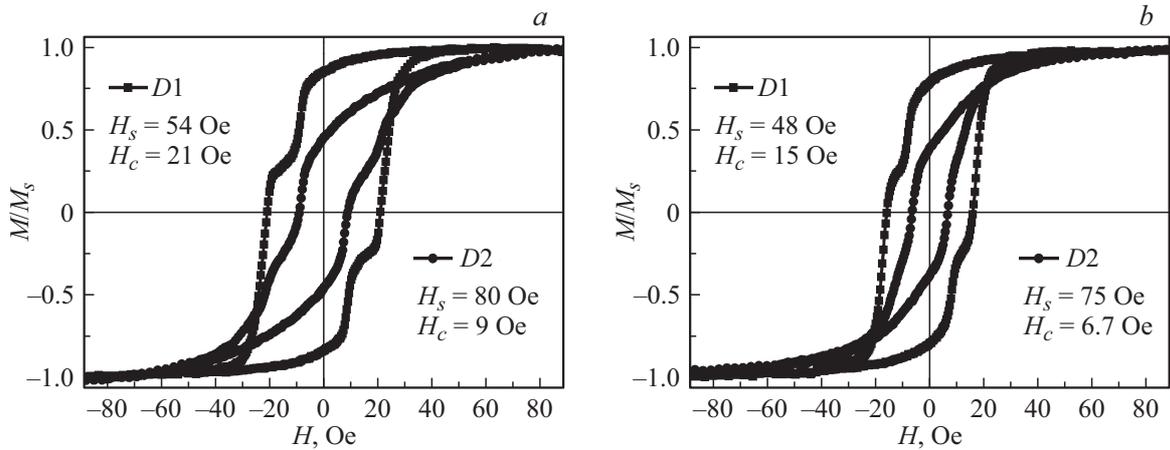


Рис. 4. Петли гистерезиса, наблюдаемые для $Fe_1/PDP/Fe_2$ -образцов с $t_{Fe1} = 16$ nm, $t_{Fe2} = 15$ nm, $t_{PDP} = 10$ nm и 20 nm (*a* и *b* соответственно) в магнитном поле, приложенном вдоль направлений *D1* и *D2*.

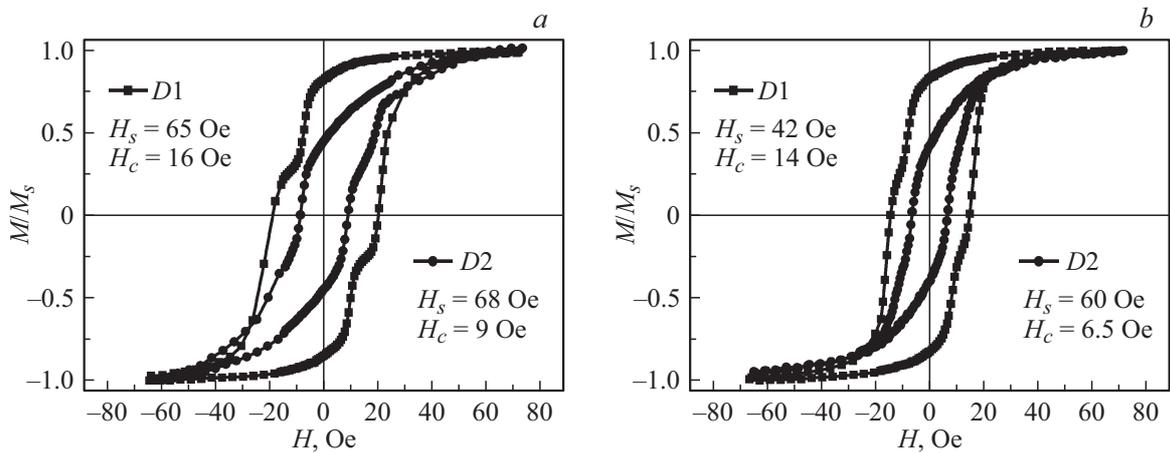


Рис. 5. Петли гистерезиса, наблюдаемые для $Fe_1/PDP/Fe_2$ -образцов с $t_{Fe1} = 17$ nm, $t_{Fe2} = 16$ nm, $t_{PDP} = 10$ nm и 20 nm (*a* и *b* соответственно) в магнитном поле, приложенном вдоль направлений *D1* и *D2*.

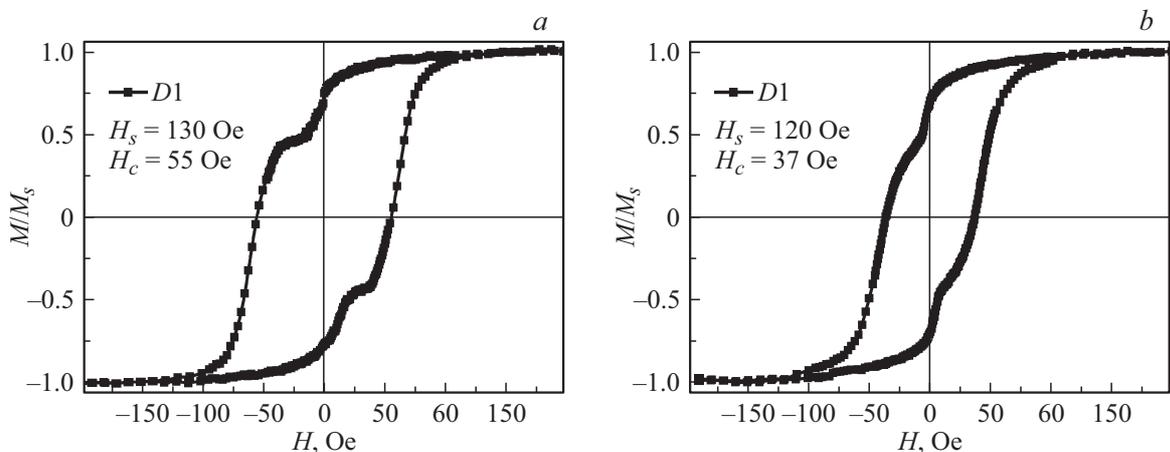


Рис. 6. Петли гистерезиса, наблюдаемые для $Fe_1/PDP/Fe_2$ -образцов с $t_{Fe1} = 24$ nm, $t_{Fe2} = 16$ nm, $t_{PDP} = 6$ nm и 28 nm (*a* и *b* соответственно) в магнитном поле, приложенном вдоль направления *D1*.

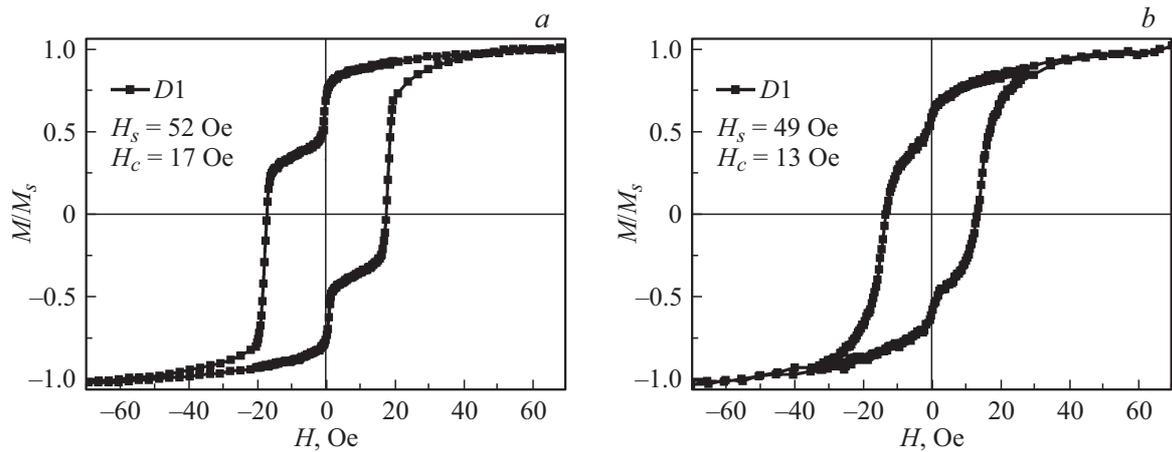


Рис. 7. Петли гистерезиса, наблюдаемые для $\text{Fe}_1/\text{PDP}/\text{Fe}_2$ -образцов с $t_{\text{Fe}1} = 14 \text{ nm}$, $t_{\text{Fe}2} = 50 \text{ nm}$, $t_{\text{PDP}} = 18 \text{ nm}$ и 35 nm (*a* и *b* соответственно) в магнитном поле, приложенном вдоль направления $D1$.

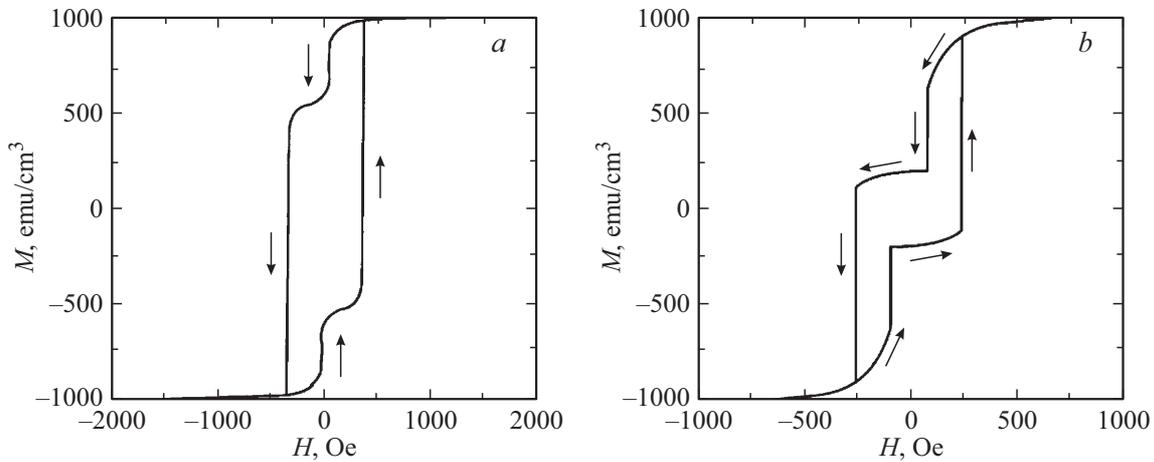


Рис. 8. Петли гистерезиса, наблюдаемые для трехслойных образцов с различными значениями $M_{S1}d_1$ и $M_{S2}d_2$ в слабом (*a*) и сильном (*b*) антиферромагнитном обменном взаимодействии [20].

о наличии межслойного обменного взаимодействия через немагнитный металлический слой (NMML) толщиной вплоть до 7 nm, а данные фотоэмиссионной спектроскопии — до толщин NMML вплоть до 7–10 nm [22–24]. Таким образом, можно предположить, что причиной двухступенчатых петель гистерезиса, наблюдаемых для изучаемых в данной работе образцов с $t_{\text{PDP}} \leq 10 \text{ nm}$ (рис. 4, *a*, 5, *a*, 6, *a*), является обменное взаимодействие между магнитными слоями через PDP-слой. Физическая причина этого явления для тонкопленочных систем с металлическим промежуточным слоем была проанализирована в обзорной работе Bruno [25]. Было показано, что основным механизмом обмена является поляризация электронов проводимости немагнитного слоя, обусловленная взаимодействием с магнитными моментами магнитных слоев. При анализе физической причины обменного взаимодействия в изучаемых тонкопленочных системах с PDP-прослойкой была учтена информация о физических свойствах PDP. Как отмечалось выше, субмикронные пленки PDP, обладая несопряженной системой электронов, могут проявлять нетипичные элек-

трофизические свойства, приводящие к возникновению высокой металлоподобной проводимости без использования методов химического допирования. Поскольку PDP в исходном состоянии является диэлектриком с шириной запрещенной зоны $\sim 4.3 \text{ eV}$, то его проводимость возможна по локализованным состояниям в запрещенной зоне. Такая электропроводность ограничена по величине и должна иметь активационный характер. Однако в [1–8] показано, что в материалах типа PDP проводимость под действием незначительных внешних воздействий может достигать значений, сравнимых с проводимостью металлов. Кроме того, тонкопленочные структуры, содержащие слой PDP, могут реагировать на изменение внешнего магнитного поля. В частности, при нанесении немагнитного PDP-слоя на ферромагнитную подложку его проводимость увеличивается на несколько порядков (вплоть до 12–16) [14,26]. Этот переход PDP из низкопроводящего в высокопроводящее состояние в [9] был объяснен возникновением глубоких электронных состояний в запрещенной зоне полимера, концентрация которых по мере возрастания внешнего

воздействия может достигать критической величины. В результате перекрытия волновых функций электронов в области самого перехода формируется узкая зона когерентного переноса заряда. Металлический характер транспорта в этом случае был неоднократно доказан в экспериментах по исследованию наведенной в полимерной пленке сверхпроводимости [27]. Изложенное выше позволяет предположить, что физическая причина обменного взаимодействия между магнитными слоями через PDP-слой аналогична наблюдаемой в тонкопленочных магнитных системах с NMML.

Что касается $\text{Fe}_1/\text{PDP}/\text{Fe}_2$ -образцов с $t_{\text{PDP}} > 10 \text{ nm}$, то анализ полученных данных показывает, что большая разность толщин магнитных слоев обуславливает также двухступенчатые петли гистерезиса с размером ступеньки, увеличивающейся с уменьшением толщины PDP (рис. 7). В этом случае, принимая во внимание результаты расчетов магнитного поведения трехслойных образцов, представленные в теоретической работе [28], наблюдаемые петли гистерезиса для $\text{Fe}_1/\text{PDP}/\text{Fe}_2$ -образцов можно объяснить магнитостатическим взаимодействием между магнитными слоями. В частности, в работе [28] было показано, что в обменно-связанных тонкопленочных структурах, в которых один слой (магнитомягкий) находится под влиянием размагничивающего поля другого (магнито жесткого), возможно наблюдение сложных, вплоть до инвертируемых петель гистерезиса (при уменьшении/увеличении перемагничивающего поля намагниченность становится отрицательной/положительной, хотя приложенное магнитное поле остается положительным/отрицательным). В случае $\text{Fe}_1/\text{PDP}/\text{Fe}_2$ тонкопленочных систем „магнитомягкость“ и „магнито жесткость“ магнитных слоев обусловлена различием их толщин. Существенно то, что в отличие от обменной связи между магнитными слоями через немагнитную прослойку, действующей в основном на границе слоя, магнитостатическое взаимодействие между слоями действует на весь объем слоев, а следовательно, является более эффективным.

4. Заключение

Впервые исследованы структурные свойства и магнитополовое поведение тонкопленочных $\text{Fe}_1/\text{PDP}/\text{Fe}_2$ трехслойных систем, состоящих из двух магнитных слоев железа и полимерного (полидифениленфтальдиного) промежуточного слоя. Были обнаружены следующие особенности изучаемых характеристик. С ростом толщины верхнего магнитного слоя средняя шероховатость поверхности образцов уменьшается. Различие локальных приповерхностных значений поля насыщения не превышает 10%. Трехслойные $\text{Fe}_1/\text{PDP}/\text{Fe}_2$ -образцы характеризуются двухступенчатыми петлями гистерезиса с размером ступенек, зависящим от толщины PDP-слоя. В случае образцов с $t_{\text{PDP}} \leq 10 \text{ nm}$ этот факт объяснен наличием антиферромагнитного обмена между магнитными слоями через PDP разделительный слой, а при

$t_{\text{PDP}} > 10 \text{ nm}$ — магнитостатическим взаимодействием между магнитными слоями.

Полученные экспериментальные данные могут быть полезны при синтезе тонкопленочных магнитных систем, состоящих из чередующихся магнитных и полимерных слоев, с заранее заданными фотомагнитными свойствами, а также при разработке устройств спинтронники с полимерным спин-транспортным слоем.

Список литературы

- [1] A.N. Lachinov, A.Y. Zherebov, M.G. Zolotukhin. *Synthetic Met.* **59**, 377 (1993).
- [2] А.Ф. Пономарев, В.А. Красильников, М. Васильев, А.Н. Лачинов. *ЖТФ* **73**, *11*, 137 (2003).
- [3] А.Н. Лачинов, А.Ю. Жеребов, В.М. Корнилов. *ЖЭТФ* **102**, 187 (1992).
- [4] А.Н. Лачинов, А.Ю. Жеребов, В.М. Корнилов. *Письма ЖЭТФ* **52**, *2*, 742 (1990).
- [5] А.А. Бунаков, А.Н. Лачинов, Р.Б. Салихов. *ЖТФ* **73**, *5*, 104 (2003).
- [6] М.Н. Николаева, М.С. Дунаевский, А.Н. Ионов. *ЖТФ* **80**, *1*, 145 (2010).
- [7] И.Р. Набиуллин, А.Н. Лачинов, А.Ф. Пономарев. *ФТТ* **54**, *2*, 230 (2012).
- [8] А.Н. Лачинов, Т.Г. Загуренко, В.М. Корнилов, А.И. Фокин, И.В. Александров, Р.З. Валиев. *ФТТ* **42**, *10*, 1882 (2000).
- [9] А.Н. Лачинов, В.М. Корнилов, Т.Г. Загуренко, А.Ю. Жеребов. *ЖЭТФ* **129**, 728 (2006).
- [10] Б.Г. Зыков, Ю.В. Васильев, В.С. Фалько, А.Н. Лачинов, В.И. Хвостенко, Н.Г. Гилева. *Письма в ЖЭТФ* **64**, *6*, 402 (1996).
- [11] A.N. Lachinov, A.Yu. Zherebov, V.M. Kornilov. *J. Synthetic Met.* **44**, 111 (1993).
- [12] A.Yu. Zherebov, A.N. Lachinov. *Synthetic Met.* **44**, 99 (1991).
- [13] А.Р. Юсупов, А.Н. Лачинов, Р.Б. Салихов, Р.Г. Рахмеев, Р.М. Гадиев. *ФТТ* **51**, *11*, 2265 (2009).
- [14] А.Н. Лачинов, Н.В. Воробьева. *УФН* **176**, *12*, 1249 (2006).
- [15] Е.Е. Шалыгина, М.А. Комарова, В.В. Молоканов. *ЖЭТФ* **122**, *3(9)*, 593 (2002).
- [16] E.E. Shalygina, K.H. Shin. *J. Magn. Magn. Mater.* **220**, 167 (2000).
- [17] E.E. Shalygina, A.A. Rojnovskaya, A.N. Shalygin. *Solid State Phenom.* **190**, 514 (2012).
- [18] E.E. Shalygina, E.A. Gan'shina, A.M. Kharlamova, A.N. Mikhin, G.V. Kurlyandskaya, A.V. Svalov. *Solid State Phenom.* **233**, 653 (2015).
- [19] E.E. Shalygina, A.M. Kharlamova, G.V. Kurlyandskaya, A.V. Svalov. *JMMM* **440**, 136 (2017).
- [20] К.А. Звездин. *ФТТ* **42**, *1*, 116 (1999).
- [21] J. Kudrnovsky, V. Drchal, P. Bruno, I. Turek, P. Weinberger. *Phys. Rev. B* **56**, *14*, 8918 (1997).
- [22] J.E. Ortega, F.J. Himpsel. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 844 (1992).
- [23] S. Cramin, S. de Rossi, F. Ciccaci. *Phys. Rev. B* **53**, 13817 (1996).
- [24] J.E. Ortega, F.J. Himpsel. *Phys. Rev. B* **47**, *3*, 1540 (1993).
- [25] P.J. Bruno. *Phys. Rev. B* **52**, 411 (1995).
- [26] N.V. Vorob'eva, A.N. Lachinov, Yu.I. Latypova. *J. Superconduct. Novel Magn.* **28**, *3*, 757 (2015).
- [27] А.Н. Новиков, А.Н. Лачинов, Р. Ренч. *Письма в ЖТФ* **28**, *14*, 69 (2002).
- [28] A. Aharoni. *J. Appl. Phys.* **76**, 6977 (1994).

Редактор Т.Н. Василевская