

# Магнитные свойства массивов наночастиц кобальта на поверхности $\text{CaF}_2(110)/\text{Si}(001)$

© Б.Б. Кричевцов, С.В. Гастев, Д.С. Ильющенко, А.К. Кавеев, Н.С. Соколов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: boris@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 7 апреля 2008 г.)

Методом молекулярно-лучевой эпитаксии выращены гетероструктуры  $\text{Co}/\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$  с гофрированной поверхностью (110) буферного слоя  $\text{CaF}_2$ . Полученные структуры представляют собой массивы наночастиц монокристаллического  $\text{Co}$  в основном кубической  $fcc$ -модификации. С помощью магнитооптической методики исследовано поведение петель магнитного гистерезиса в зависимости от плотности покрытия подложки островками кобальта, размеров островков и температуры. При малых плотностях покрытия, когда эффективная толщина пленки кобальта  $d_{\text{eff}}$  меньше критической  $d_{\text{eff}}^c$ , магнитная структура пленок при  $T = 294 \text{ K}$  представляет собой ансамбль суперпарамагнитных слабовзаимодействующих наночастиц и характеризуется небольшими величинами коэрцитивного поля  $H_c$  и остаточной намагниченности  $M_{\text{rem}}$ . Понижение температуры сопровождается сильным увеличением  $H_c$  и  $M_{\text{rem}}$  связанным с переходом островков в заблокированное состояние. Температура блокировки структур составляет  $T_b \sim 280 \text{ K}$ . Параметр магнитной анизотропии  $K$  и намагниченность насыщения  $M_s$  островков зависят от температуры роста кобальта  $T_{\text{Co}}$ . Увеличение плотности покрытия выше критической толщины  $d_{\text{eff}}^c$  при  $T = 294 \text{ K}$  приводит к сильному росту  $H_c$  и  $M_{\text{rem}}$ , появлению анизотропии петель гистерезиса, вызванной гофрированной структурой буферного слоя  $\text{CaF}_2$ . Проводится сравнение экспериментальных результатов с моделью ансамбля невзаимодействующих суперпарамагнитных частиц.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-02-16451, 07-02-00900), а также гранта Президента РФ по поддержке молодых кандидатов наук МК-5204.2007.2.

PACS: 75.30.Gw, 78.20.Ls, 75.70.Cn, 75.60.Ej

## 1. Введение

Магнитные свойства отдельных наночастиц и их массивов в настоящее время интенсивно исследуются различными методами [1,2]. Интерес к таким исследованиям обусловлен необходимостью развития представлений о фундаментальных свойствах магнитных нанообъектов и получения магнитных материалов для сверхплотной записи информации с характерным размером носителя бита информации порядка нескольких нанометров. Для создания упорядоченных ансамблей магнитных частиц малых размеров применяются различные методы, основанные на использовании фото-, электронной или рентгеновской литографии, а также явления самоупорядочения магнитных частиц на специально приготовленных подложках [1]. Наночастицы кобальта в матрицах различного типа представляют особый интерес для исследований благодаря тому, что этот материал характеризуется большой величиной температуры Кюри  $T_c \approx 1400 \text{ K}$ , намагниченности насыщения  $M_s \approx 1.8 \text{ T}$ , магнитной анизотропии  $E_m \sim 10^6 \text{ erg/cm}^3$ , а также магнитооптических параметров [3].

Как показали предыдущие исследования [4–6], эпитаксиальный рост кобальта на диэлектрических поверхностях, в частности на  $\text{CaF}_2$ , в отличие от металлических, например  $\text{Cu}$ , имеет островковый характер вследствие сильного различия между величинами свободной энер-

гии поверхности кобальта ( $W = 2500\text{--}2900 \text{ erg/cm}^2$ ) и поверхности  $\text{CaF}_2$  (111) ( $450\text{--}550 \text{ erg/cm}^2$ ). С помощью выбора времени и температуры роста кобальта в структурах  $\text{Co}/\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$  можно в определенных пределах управлять плотностью и размерами островков. Рост кобальта на подложках с гофрированной поверхностью буферного слоя  $\text{CaF}_2(110)$ , возникающей при определенных условиях роста, позволяет создавать магнитные наноструктуры типа ансамблей отдельных магнитных островков размерами порядка нескольких нанометров, систем нанопроводов, упорядоченных в направлении канавок гофр, а также сплошные пленки, представляющие собой гофрированную поверхность, полностью покрытую островками кобальта.

Изучение магнитных, оптических и магнитооптических свойств сплошных пленок  $\text{Co}/\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$ , выращенных на гофрированной поверхности  $\text{CaF}_2$ , показало, что такие гетероструктуры характеризуются сильной оптической и магнитной анизотропией [4–6]. Анализ анизотропии петель гистерезиса в указанных структурах показывает присутствие областей с осью легкого намагничивания (ОЛН)  $u$ , ориентированной вдоль канавок гофрированной структуры, параллельных оси типа  $\{110\}$  подложки (направление  $U$ ), а также областей, в которых направление ОЛН несколько отклонено от  $U$ . Магнитную структуру пленки можно представить как набор областей с гауссовским распределением ОЛН по углу

в плоскости пленки с максимумом вдоль  $\mathbf{U}$  и полушириной  $w$  в несколько десятков градусов [5]. Процесс перемагничивания этих областей магнитным полем  $\mathbf{H}$  в плоскости пленки описывается моделью Стонера-Вольфарта [7] и при  $\mathbf{H} \perp \mathbf{u}$  сопровождается вращением намагниченности  $\mathbf{M}$ , а при  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{u}$  — скачкообразным изменением направления  $\mathbf{M}$  при  $H = H_a$ , где  $H_a$  — поле анизотропии. Вследствие большой величины параметров  $H_a$  и  $w$  сплошные пленки характеризуются высокими значениями коэрцитивных полей при комнатной температуре  $H_c \approx 0.8\text{--}1$  кОе. Такая величина коэрцитивного поля на несколько порядков превышает характерные значения  $H_c$  в гладких пленках кобальта, выращиваемых, например, на поверхности Cu ( $H_c \approx 1\text{--}10$  Ое [8]), в которых процесс перемагничивания происходит путем образования зародышей фазы с противоположным направлением намагниченности и движения доменных стенок. Различие механизмов перемагничивания гладких (полученных в условиях хорошего смачивания подложки) и островковых пленок указывает на то, что даже в сплошных пленках Co/CaF<sub>2</sub>/Si(001), в которых островки кобальта полностью покрывают подложку, процесс перемагничивания определяется в основном магнитными свойствами областей структуры, состоящих по крайней мере из нескольких островков.

Следует отметить, что размеры островков кобальта в структурах Co/CaF<sub>2</sub>/Si в зависимости от условий роста могут находиться в пределах от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров, что меньше ширины доменной стенки в объемном кобальте (критический диаметр  $d_k$  сферической монодоменной частицы кобальта с одноосной анизотропией составляет  $d_k \sim 70$  нм [2]), поэтому отдельные островки кобальта должны быть монодоменными. В то же время размеры островков оказываются достаточно малыми для того, чтобы величина энергии магнитной анизотропии в них была порядка или меньше энергии тепловых колебаний при комнатной температуре и изолированные островки находились в суперпарамагнитном состоянии. В последнем случае коэрцитивное поле системы невзаимодействующих частиц было бы равным нулю. Большая величина коэрцитивного поля  $H_c \approx 1$  кОе в сплошных пленках появляется в результате обменного и магнитодипольного взаимодействия между островками, а также из-за увеличения магнитной анизотропии структуры, вызванного присутствием гофрированной подложки. Естественно предполагать, что при понижении плотности заполнения подложки островками магнитная структура пленки должна переходить от массива обменно-связанных к массиву изолированных или слабо связанных островков; это должно сопровождаться существенным изменением магнитных свойств таких структур, в частности отражаться на величине коэрцитивного поля и остаточной намагниченности.

Целью настоящей работы явилось изучение перехода магнитной структуры пленок CaF<sub>2</sub>/Co/CaF<sub>2</sub>/Si(001) при

уменьшении количества выращиваемого кобальта от системы обменно-связанных к системе невзаимодействующих или слабо взаимодействующих островков. Для этого были выращены две серии структур (I и II), в которых рост кобальта производился при температуре  $T_{Co} = 100$  и  $300^\circ\text{C}$ , что позволило получать островки кобальта разных размеров. В каждой серии были созданы структуры с различной степенью заполнения подложки островками. Магнитные свойства этих пленок исследовались с помощью магнитооптических методик, позволяющих проводить измерения продольного (меридионального) эффекта Керра в магнитном поле, приложенном в плоскости пленки при различных температурах.

## 2. Образцы и методы исследования

Магнитные гетероструктуры CaF<sub>2</sub>/Co/CaF<sub>2</sub>/Si(001) выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Основные параметры роста и описание особенностей морфологии получаемых структур можно найти в работах [4–6]. Буферный слой CaF<sub>2</sub> на поверхности Si(001) выращивался таким образом, что одна из кристаллографических осей типа  $\langle 110 \rangle$  CaF<sub>2</sub> была ориентирована нормально к поверхности структуры, а другая — в плоскости вдоль аналогичного направления подложки кремния. Поверхность CaF<sub>2</sub> представляла собой набор канавок (гофров) высотой  $\approx 20$  нм, фасетированных плоскостями типа  $\{111\}$ . Рост кобальта на такой поверхности производился при температуре  $T_{Co} = 100^\circ\text{C}$  (серия I) и  $300^\circ\text{C}$  (серия II). Используя различные времена напыления кобальта, создавали структуры с различной степенью заполнения подложки островками, которую можно характеризовать эффективной толщиной пленки кобальта  $d_{\text{eff}}$ . Толщина  $d_{\text{eff}}$  по определению соответствует толщине гладкой пленки при том же количестве нанесенного кобальта, что и для островковой пленки.

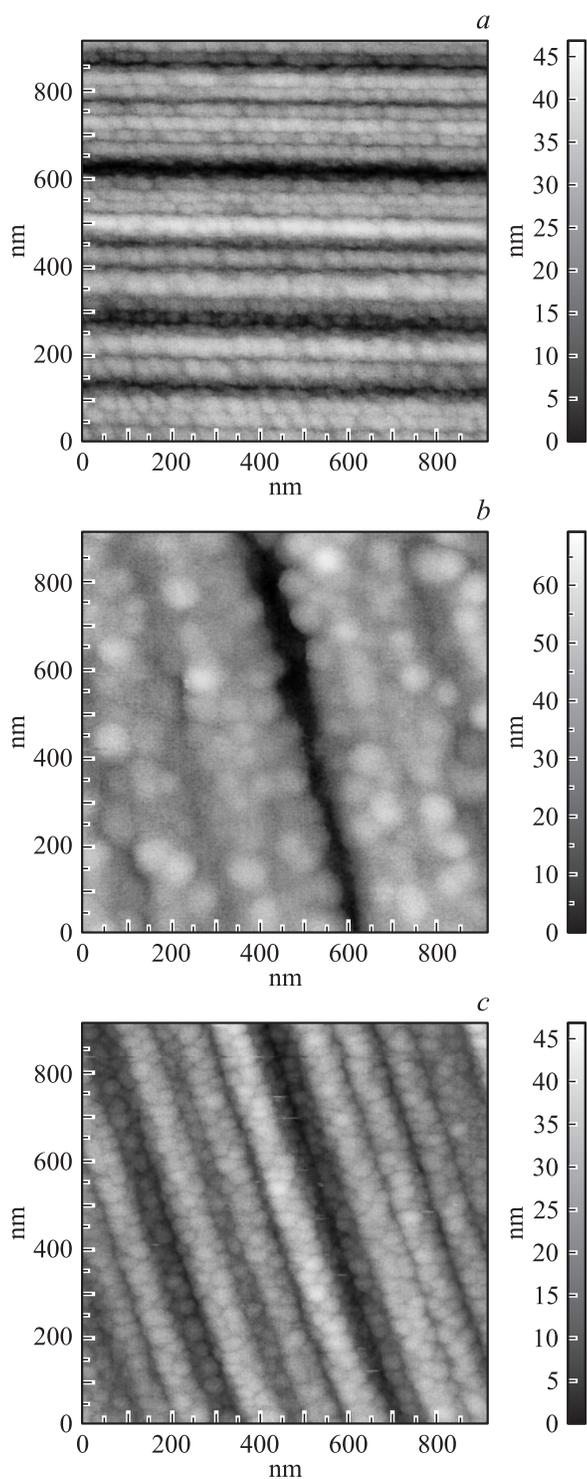
Созданные структуры исследовались с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) с разрешением  $\sim 7$  нм. На рис. 1 представлены типичные АСМ-картины структур, полученных при различных температурах и временах роста кобальта. В таблице приведены основные параметры исследованных структур. Представленные на рис. 1 картины АСМ получены непосредственно после роста структур без защитного верхнего слоя CaF<sub>2</sub>, чтобы исключить искажение изображений островковой структуры кобальта. На АСМ-картинах пленок, выращенных на подложках в плоскости (110) (рис. 1, *a-c*), видна гофрированная структура подложки с направлением гофров вдоль оси  $[1\bar{1}0]$ . На АСМ-изображениях также хорошо заметна гранулированная структура, образованная выросшими на подложке островками кобальта. Как видно из таблицы, усредненные латеральные размеры островков, выросших при температуре  $T_{Co} = 300^\circ\text{C}$  ( $l_{Co} \sim 40$  нм), больше, чем при

температуре  $T_{\text{Co}} = 100^\circ\text{C}$  ( $l_{\text{Co}} \sim 20\text{ nm}$ ), причем размер островков имеет тенденцию к увеличению с ростом  $d_{\text{eff}}$ .

Магнитные свойства полученных структур исследовались с помощью двух автоматизированных магнитооптических методик, позволяющих проводить измерения ме-

Параметры исследованных структур: температура роста кобальта  $T_{\text{Co}}$ , характерный латеральный размер островков  $l_{\text{Co}}$ , эффективная толщина пленки  $d_{\text{eff}}$ , плотность островков  $n_{\text{Co}}$ , полученная из АСМ-изображений структур

Номер структуры, серия	$T_{\text{Co}}$ , $^\circ\text{C}$	$l_{\text{Co}}$ , nm	$d_{\text{eff}}$ , nm	$n_{\text{Co}}$ , $\mu\text{m}^{-2}$
CaF <sub>2</sub> (110)				
5514	300	$35.5 \pm 3.6$	6	$800 \pm 150$
5515	300		8	
5516	300	$43.8 \pm 6.3$	12	$550 \pm 150$
5517	300		20	
5518	300	$61.8 \pm 6.3$	16	$270 \pm 50$
5525	100	$21.9 \pm 2.6$	15	$2100 \pm 500$
5526	100	$31.4 \pm 3.4$	20	$1000 \pm 200$
5529	100	$\sim 10-20$	2	$\sim 5000-10000$
5531	100	$\sim 10-20$	5	$\sim 5000-10000$
5534	100	$\sim 15-20$	10	$\sim 2000$



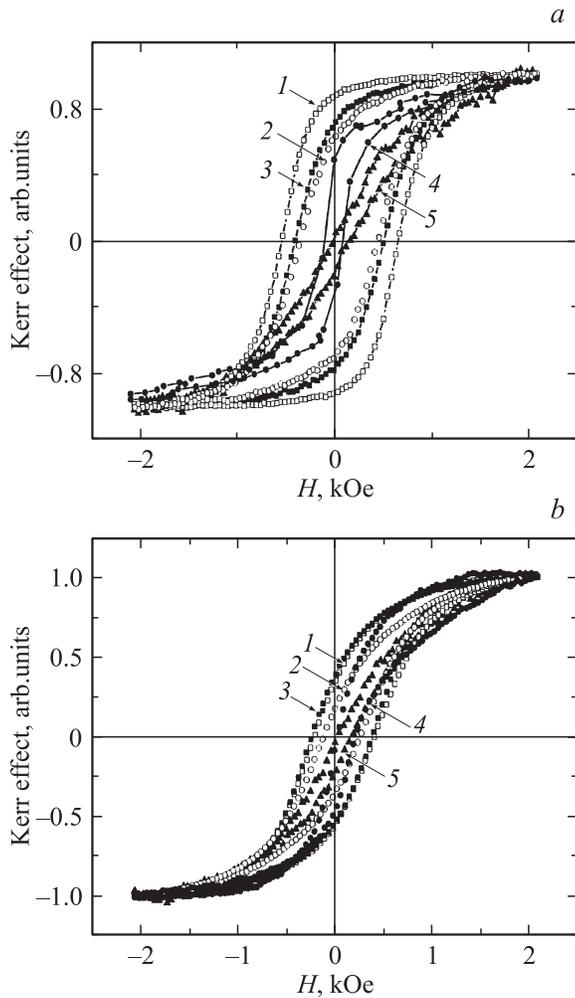
**Рис. 1.** Типичные АСМ-картины пленок кобальта, выращенных на гофрированной поверхности  $\text{CaF}_2$  при температуре роста  $T_{\text{Co}} = 300$  (*a, b*) и  $100^\circ\text{C}$  (*c*) и различных временах роста кобальта.  $d_{\text{eff}} = 6$  (*a*),  $16$  (*b*),  $20\text{ nm}$  (*c*).

рионального (продольного) эффекта Керра (МЭК) [9] на длинах волн  $\lambda = 633$  и  $650\text{ nm}$ . Первая допускала измерения в диапазоне магнитных полей  $H \leq 15\text{ kOe}$  и в температурном интервале  $T = 100-300\text{ K}$  с чувствительностью измерения поворотов плоскости поляризации света  $\Delta\alpha \sim 10''$ . На этой установке измерялись толстые пленки ( $d_{\text{eff}} \sim 20\text{ nm}$ ) и пленки промежуточной толщины ( $d_{\text{eff}} \sim 10\text{ nm}$ ). Сканирование магнитного поля осуществлялось с помощью компьютера, время одного цикла составляло  $\tau \sim 50-100\text{ s}$ . Результаты усреднялись по 3–5 циклам. С помощью второй установки проводились измерения при комнатной температуре с более высокой чувствительностью  $\Delta\alpha \sim 1''$  за счет быстрого  $\tau \sim 1-2\text{ s}$  многократного сканирования магнитного поля величиной  $H \leq 2\text{ kOe}$  и усреднения результатов по многим ( $\sim 10^3$ ) циклам. Эта установка позволяла исследовать тонкие пленки ( $d_{\text{eff}} \sim 3\text{ nm}$ ).

### 3. Результаты эксперимента

На рис. 2 представлены полевые зависимости МЭК в структурах  $\text{CaF}_2/\text{Co}/\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$  с различной эффективной толщиной  $d_{\text{eff}}$  при направлении магнитного поля  $\mathbf{H}$  вдоль (рис. 2, *a*) и перпендикулярно (рис. 2, *b*) направлению канавок гофра  $\mathbf{U}$ . Рост кобальта производился при температуре  $T_{\text{Co}} = 100^\circ\text{C}$ , характерный объем островков в этом случае составлял  $V \sim 10^3\text{ nm}^3$ . Величины МЭК на рис. 2 нормированы к их максимальным значениям при  $H = 2\text{ kOe}$ . Абсолютная величина эффекта Керра в насыщении зависит от количества наносимого кобальта, т. е. от  $d_{\text{eff}}$ , и уменьшается от  $\alpha = 2000''$  при  $d_{\text{eff}} \sim 20\text{ nm}$  до  $\alpha = 2''$  при  $d_{\text{eff}} \sim 2\text{ nm}$ .

При эффективных толщинах  $d_{\text{eff}} \sim 10-20\text{ nm}$  величина коэрцитивного поля находится в диапазоне  $H_c \sim 0.3-0.8\text{ kOe}$ . В таких структурах форма петли, коэрцитивное поле и остаточная намагниченность зависят от ориентации магнитного поля относительно

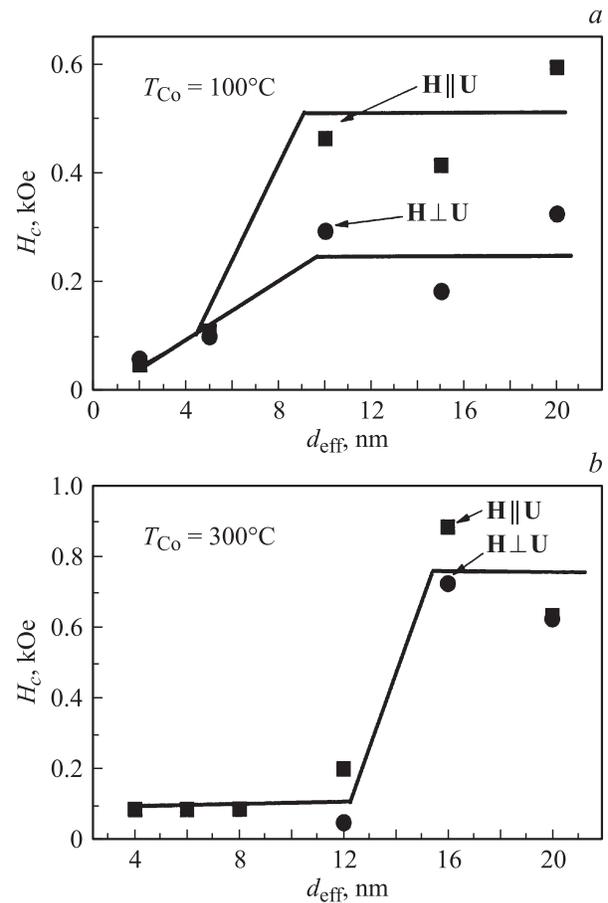


**Рис. 2.** Полевые зависимости меридионального эффекта Керра при комнатной температуре в структурах  $\text{CaF}_2/\text{Co}/\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$  с различной эффективной толщиной  $d_{\text{eff}} = 20$  (1), 15 (2), 10 (3), 5 (4) и 2 nm (5) при приложении магнитного поля  $\mathbf{H}$  вдоль (a) и перпендикулярно (b) направлению канавок гофр  $\mathbf{U}$ . Рост кобальта производился при температуре  $T_{\text{Co}} = 100^\circ\text{C}$ . По вертикальной оси отложены значения величины МЭК, нормализованные к их максимальным значениям в насыщении.

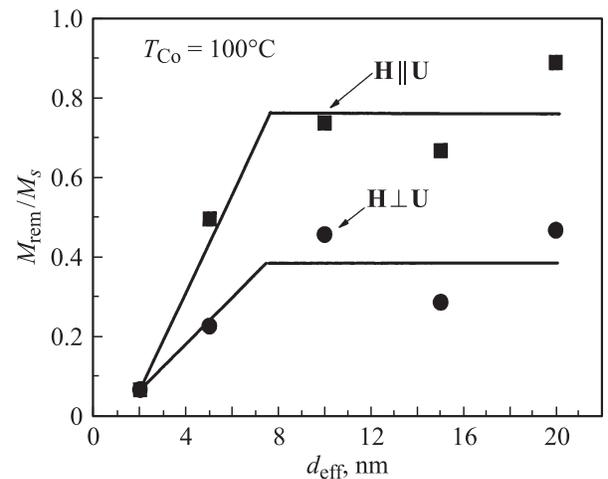
направления  $\mathbf{U}$ . При  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{U}$  форма петли значительно ближе к прямоугольной (рис. 2), чем при  $\mathbf{H} \perp \mathbf{U}$ , что свидетельствует о наличии в структуре одноосной магнитной анизотропии [5]. Структуры, выращенные при  $T_{\text{Co}} = 300^\circ\text{C}$ , показывают аналогичное поведение коэрцитивного поля и остаточной намагниченности, однако анизотропия формы петель в них выражена менее ярко.

Уменьшение эффективной толщины  $d_{\text{eff}}$ , т.е. уменьшение количества островков на подложке, не влияет существенно на форму петель гистерезиса до определенного предела, после которого начинается резкое сужение петель и ослабление их анизотропии. На рис. 3 показаны зависимости коэрцитивного поля от эффективной толщины пленки для структур, выращенных при  $T_{\text{Co}} = 100$  (a) и  $300^\circ\text{C}$  (b). В первом случае резкое

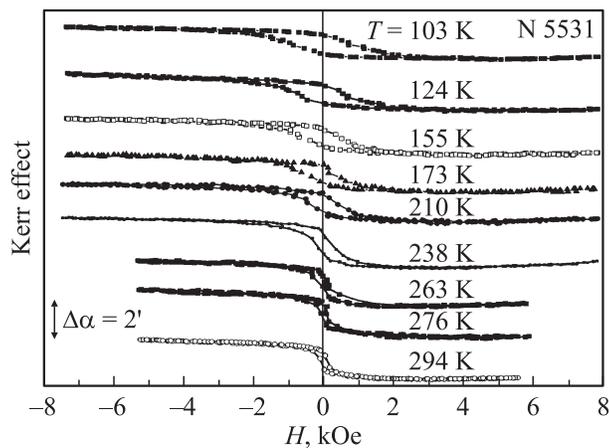
уменьшение  $H_c$  происходит при  $d_{\text{eff}} < 10$  nm, во втором — при  $d_{\text{eff}} < 14$  nm. Аналогично зависит от эффективной толщины  $d_{\text{eff}}$  и остаточная намагниченность  $M_{\text{rem}}$  (рис. 4).



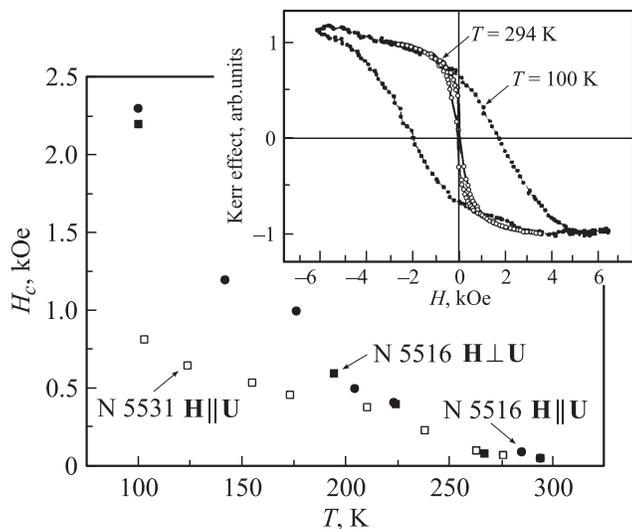
**Рис. 3.** Зависимость коэрцитивного поля  $H_c$  от эффективной толщины кобальта  $d_{\text{eff}}$  для структур, выращенных при  $T_{\text{Co}} = 100$  (a) и  $300^\circ\text{C}$  (b). Сплошные линии проведены для наглядности.



**Рис. 4.** Зависимость остаточной намагниченности  $M_{\text{rem}}$  от  $d_{\text{eff}}$  в структурах, выращенных при  $T_{\text{Co}} = 100^\circ\text{C}$ . Сплошные линии проведены для наглядности.



**Рис. 5.** Петли гистерезиса МЭК в структуре № 5531 ( $T_{\text{Co}} = 100^\circ\text{C}$ ,  $d_{\text{eff}} = 5 \text{ nm}$ ) при различных температурах в геометрии  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{U}$ . Стрелкой показан масштаб угла поворота плоскости поляризации света  $\Delta\alpha$ .



**Рис. 6.** Температурные зависимости коэрцитивного поля в структурах № 5531 и 5516. На вставке приведены петли гистерезиса при  $T = 294$  и  $100 \text{ K}$  для структуры № 5516.

На рис. 5 приведены петли гистерезиса МЭК при различных температурах для структуры № 5531, выращенной при  $T_{\text{Co}} = 100^\circ\text{C}$ , с эффективной толщиной  $d_{\text{eff}} = 5 \text{ nm}$ . При комнатной температуре коэрцитивное поле пленки мало и составляет  $H_c = 0.03 \text{ kOe}$ , но при понижении температуры ширина петли сильно возрастает и достигает величины  $H_c = 0.82 \text{ kOe}$  при  $T = 100 \text{ K}$ . Величина МЭК в насыщении слабо зависит от температуры. В структуре № 5516 ( $T_{\text{Co}} = 300^\circ\text{C}$ ,  $d_{\text{eff}} = 12 \text{ nm}$ ) уширение петли гистерезиса при понижении температуры происходит в больших пределах от  $H_c = 0.06 \text{ kOe}$  при  $T = 294 \text{ K}$  до  $H_c = 2.2 \text{ kOe}$  при  $T = 100 \text{ K}$ . В пленках, которые обладают широкой петлей гистерезиса уже при комнатной температуре ( $d_{\text{eff}} \sim 20 \text{ nm}$ ), при понижении

температуры ширина петли также увеличивается от  $H_c \sim 0.8 \text{ kOe}$  при  $T = 294 \text{ K}$  до  $\sim 1.5 \text{ kOe}$  при  $100 \text{ K}$ .

На рис. 6 представлены температурные зависимости коэрцитивного поля для структур № 5531 и 5516. В обеих структурах наблюдается сильное увеличение  $H_c$  при понижении температуры, которое начинается в области температур  $T \sim 250\text{--}270 \text{ K}$ . В области температур  $100\text{--}300 \text{ K}$  величины коэрцитивных полей в структуре № 5516 примерно в 2 раза выше, чем в № 5531.

Таким образом, экспериментальные результаты показывают, что при комнатной температуре коэрцитивное поле и остаточная намагниченность в исследованных структурах  $\text{CaF}_2/\text{Co}/\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$  резко снижаются при уменьшении эффективной толщины пленки кобальта ниже порогового значения, величина которого зависит от размеров островков кобальта, образующихся на поверхности  $\text{CaF}_2$  в процессе роста. В структурах, имеющих при комнатной температуре узкие петли гистерезиса ( $H_c \approx 0.05 \text{ kOe}$ ), т.е. для  $d_{\text{eff}} < d_{\text{eff}}^c$ , при понижении температуры наблюдается сильное уширение петель, достигающее значений  $H_c \sim 1\text{--}2 \text{ kOe}$  при  $T = 100 \text{ K}$ . Анизотропия петель гистерезиса проявляется в структурах с эффективной толщиной  $d_{\text{eff}} \sim 15\text{--}20 \text{ nm}$  и более, причем в структурах с меньшими размерами островков она проявляется сильнее.

#### 4. Обсуждение результатов

Пороговое уменьшение коэрцитивного поля при сокращении времени роста кобальта, т.е. при уменьшении  $d_{\text{eff}}$ , в структурах  $\text{CaF}_2/\text{Co}/\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$  свидетельствует о переходе магнитной структуры от системы связанных к системе невзаимодействующих или слабо взаимодействующих островков кобальта на поверхности подложки. Этот переход обусловлен увеличением расстояния между ними при уменьшении количества выращенного материала. Пороговое значение эффективной толщины  $d_{\text{eff}}^c$  оказывается меньше для систем, образованных островками меньшего размера (рис. 3). Это можно объяснить тем, что для формирования островков, имеющих большие латеральные размеры ( $S_1$ ) и высоту ( $h_1$ ), требуется большее количество кобальта, чем для образования островков меньшего размера ( $S_{\text{sm}}$ ,  $h_{\text{sm}}$ ). Вследствие этого при одном и том же значении эффективной толщины  $d_{\text{eff}}$  площадь подложки ( $S$ ), занятая большими островками  $S_{\text{large}} \sim S d_{\text{eff}}/h_1$ , будет меньше, чем суммарная площадь островков меньшего размера  $S_{\text{sm}} \sim S d_{\text{eff}}/h_{\text{sm}}$  ( $S_{\text{large}} < S_{\text{sm}}$ ). При равномерной плотности покрытия подложки островками в один слой среднее расстояние между ними будет соответственно больше в случае островков большего размера. В результате связь между островками, возникающая из-за обменного взаимодействия в том случае, когда островки находятся в непосредственном контакте друг с другом, обрывается при больших значениях  $d_{\text{eff}}$ .

Малые значения коэрцитивных полей  $H_c$ , наблюдаемые в структурах с  $d_{\text{eff}} < d_{\text{eff}}^c$  при комнатной температуре, а также температурные зависимости коэрцитивного поля  $H_c(T)$  в этих структурах (рис. 6) указывают на то, что магнитная структура пленок при комнатной температуре представляет собой массив суперпарамагнитных слабовзаимодействующих частиц. Температурное поведение коэрцитивного поля, аналогичное представленному на рис. 6, наблюдалось ранее в различных системах, содержащих суперпарамагнитные наночастицы и кластеры, например в ансамблях наночастиц железа в матрице нитрида кремния [10], в ансамблях кластеров кобальта на поверхности Au(111) [11], наночастиц Co в эпоксидной смоле [12], наночастиц кобальта в полиэтиленовой матрице [13] и др. [2,3].

Температурное поведение коэрцитивного поля и остаточной намагниченности в системах невзаимодействующих суперпарамагнитных частиц, обладающих одноосной магнитной анизотропией, для случаев ОЛН, ориентированных в одном направлении или равномерно распределенных по углу в плоскости пленки, теоретически рассмотрено в работе [14]. Ширина петли гистерезиса в этой модели при  $T = 0$  К определяется соответствующими выражениями модели Стонера–Вольфарта [7] и зависит от величин энергии одноосной анизотропии  $K$  и намагниченности насыщения  $M_s$  частиц, образующих ансамбль. При повышении температуры форма и ширина петли в таких системах изменяются. Учет зависящей от времени релаксации намагниченности в условиях, когда энергетический барьер  $\Delta E(H)$  между метастабильным и основным состояниями системы во внешнем магнитном поле и энергия тепловых колебаний  $k_B T$  становятся близки по порядку величины, приводит к уменьшению коэрцитивного поля  $H_c$  и остаточной намагниченности  $M_{\text{rem}}$  при повышении температуры  $0 < T < T_b$ . Эти параметры обращаются в нуль при температуре блокировки  $T_b$ , величина которой зависит от объема частиц, их магнитных параметров и характерного времени измерения намагниченности  $\tau_m$ . В рамках неелевской модели релаксации намагниченности [15] выражения для коэрцитивного поля в случае (1) набора частиц с ОЛН, направленных в одну сторону вдоль магнитного поля, и (2) равномерно распределенных по углам в плоскости пленки имеют вид [14]

$$h_c(t) = 1 - (2t)^{0.5}, \quad (1)$$

$$h_c(t) = 0.489 - 0.81t^{3/4}, \quad (2)$$

где  $h_c = H_c/H_a$  — безразмерное коэрцитивное поле ( $H_a = 2K/M_s$ ),  $t = T/2T_b$  — безразмерная температура ( $T_b = KV/25k_B$ ),  $V$  — объем частицы,  $K$  — параметр одноосной магнитной анизотропии,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $M_s$  — спонтанная намагниченность.

На рис. 7, *a, b* представлены зависимости коэрцитивного поля  $H_c$  от  $T^{1/2}$  и  $T^{3/4}$  для структур № 5531 и 5516. Температурные зависимости коэрцитивного поля

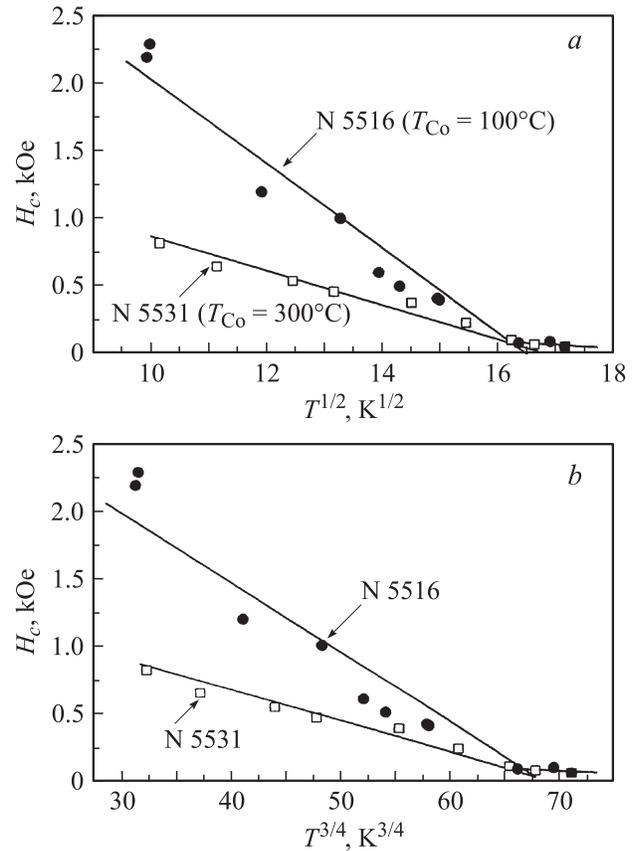


Рис. 7. Коэрцитивное поле  $H_c$  в зависимости от  $T^{1/2}$  (*a*) и  $T^{3/4}$  (*b*) для структур № 5531 и 5516.

в обеих структурах могут быть описаны выражениями (1) и (2) примерно с одинаковой точностью. Величины температуры блокировки  $T_b$  и коэрцитивного поля при  $T = 0$  К,  $H_c(0)$ , полученные путем линейной аппроксимации, для структур № 5531 и 5516 составляют  $T_b = 285_8$  К,  $H_c(0) = 5.5_3$  кОе и  $T_b = 270_8$  К,  $H_c(0) = 2.4_3$  кОе соответственно. Температура блокировки  $T_b$  в структурах № 5516 и 5531 имеет высокое значение  $T_b \sim 280$  К, близкое к комнатной температуре. Более высокие значения температуры блокировки ( $T_b \sim 500$ – $600$  К) наблюдались в ансамблях наночастиц кобальта в полиэтиленовой матрице [13] и частиц кобальта на поверхности графита ( $T_b \sim 320$  К) [16]. В рассматриваемой модели [14] температура блокировки пропорциональна произведению  $KV$  и при одной и той же величине параметра  $K$  должна быть выше для островков больших размеров. Поскольку объем островков, выращенных при температуре  $T_{Co} = 100^\circ\text{C}$ , примерно на порядок меньше, чем при  $T_{Co} = 300^\circ\text{C}$ , можно ожидать такого же различия в величине параметра  $K$ . Оценка величины  $K$  при использовании соотношения  $T_b = KV/25k_B$  и объемов частиц, выращенных при  $T_{Co} = 300$  и  $100^\circ\text{C}$ , дает  $K \sim 10^5$  и  $\sim 10^6$  эрг/см<sup>3</sup> соответственно. Параметр  $K$  в частицах кобальта большего размера ( $T_{Co} = 300^\circ\text{C}$ ) по порядку величины соответствует параметру куби-

ческого fcc-кобальта. Заметное увеличение параметра магнитной анизотропии с уменьшением размеров частиц может быть связано 1) с увеличением поверхностного вклада ( $K_s$ ) в магнитную анизотропию частиц по сравнению с объемным ( $K_v$ ) ( $K = K_v + 6K_s/d$ ) [17]; 2) с повышенным содержанием островков с гексагональной hcp-структурой; 3) с возможным различием в форме островков, выращенных при разных температурах. Вклад последнего механизма для вытянутых в одном направлении островков кобальта в принципе может достигать величины порядка  $\sim 10^6 \text{ erg/cm}^3$  [13]. Однако, как показывают АСМ-картины, форма частиц хотя и не является сферической, также не близка и к сильно вытянутой. Как показали исследования дифракции быстрых электронов, содержание гексагонального кобальта в исследованных структурах невелико [6]. Известно также, что размеры островков существенным образом влияют на реализацию той или иной кристаллической структуры кобальта. Так, fcc-структура реализуется в островках меньшего размера при  $d < 20 \text{ nm}$ , а при  $d > 40 \text{ nm}$  реализуется hcp-структура [18]. Поэтому более приемлемым для объяснения увеличения  $K$  в структурах с меньшими по размеру островками представляется учет поверхностного вклада в магнитную анизотропию. Оценка параметра  $K_s$ , описывающего поверхностную анизотропию, из величин параметра  $K$  для структур № 5516, 5531 и характерных размеров частиц дает величину  $K_s \sim 0.3 \text{ erg/cm}^2$ , что согласуется с теоретическими оценками [17].

Тот факт, что при одинаковых температурах величина коэрцитивного поля  $H_c(T)$  оказывается меньше для ансамбля более мелких островков (№ 5531) по сравнению с крупными (№ 5516), казалось бы, согласуется с общими представлениями о поведении коэрцитивного поля при уменьшении размеров частиц [1,14]. Согласно им, при уменьшении характерных размеров частиц  $d$  до критического значения  $d_k$ , соответствующего переходу частиц в монокристаллическое состояние, величина коэрцитивного поля увеличивается за счет постепенного выключения механизма движения доменных стенок. При  $d < d_k$  в области монокристаллических блокированных частиц величина  $H_c$  довольно резко снижается с уменьшением  $d$ , поскольку убывает энергия магнитной анизотропии частицы и растет влияние тепловых флуктуаций. Зависимость  $h_c$  от объема частиц  $V$  при постоянной температуре и параметрах  $K$  и  $M_s$  определяется выражением [14]:  $h_c = 0.489 - (V/V_0)^{-0.75}$ , где  $V_0 = 25k_B T/2K$  — половина максимального объема, которым может обладать суперпарамагнитная частица при температуре  $T$ . Однако при сравнении частиц различных размеров следует учитывать, очевидно, и различия в них параметров  $K$  и  $M_s$ . Параметр  $H_c(0)$  в модели [14] определяется отношением  $K/M_s$  и зависит от распределения ОЛН частиц в плоскости пленки. Как видно из выражений (1) и (2), в случае однонаправленных ОЛН величина  $H_c(0)$  должна быть в 2 раза больше, чем в случае случайного распределения осей (при тех же значениях  $K$  и  $M_s$ ). Примерно такое соотношение наблюдается для структур

№ 5531 и 5516, что могло бы указывать на то, что в структуре № 5516 упорядочение ОЛН существенно выше, чем в структуре № 5531. Однако в этом случае должна наблюдаться сильная анизотропия петель гистерезиса при намагничивании вдоль и перпендикулярно направлению ОЛН, которая отсутствует в эксперименте. В обеих структурах параметры петель в исследованном температурном диапазоне слабо зависят от направления магнитного поля, что в рамках рассматриваемой модели соответствует случайному распределению ОЛН; следовательно, различие величин  $H_c(0)$  в них обусловлено различием отношения  $K/M_s$  для островков, выросших при разных температурах  $T_{Co}$ . Поскольку величина  $K$  в случае островков меньшего размера (№ 5531) больше, чем для крупных островков (№ 5516), можно ожидать заметного увеличения  $M_s$  в островках меньшего размера. Увеличение намагниченности насыщения при уменьшении размеров наночастиц наблюдалось ранее в работах [19,20]. Причиной увеличения  $\mu_{\text{eff}}$  может быть вклад в намагниченность поверхностных атомов кобальта с большей величиной магнитного момента, чем внутри частицы. Оценка величины эффективного момента  $\mu_{\text{eff}}$  островков, выращенных при  $T_{Co} = 100^\circ\text{C}$ , полученная путем описания полевых зависимостей безгистерезисной части эффекта Керра при  $T = 294 \text{ K}$  ( $K_{\text{anh}} = (K_+ + K_-)/2$ , где  $K_+$  и  $K_-$  соответствуют верхней и нижней ветвям петли) с помощью функции Ланжевена  $L = \text{cth}(\mu_{\text{eff}}H/k_B T) - k_B T/\mu_{\text{eff}}H$ , дает величину  $\mu_{\text{eff}} \sim 3 \cdot 10^4 \mu_B$ , что несколько ниже ожидаемых значений  $\mu_{\text{eff}} \sim 1.5 \cdot 10^5 \mu_B$ . Отметим, однако, что оценка, полученная таким образом, может быть существенно занижена из-за взаимодействия между островками [21,22]. Таким образом, исходя из сравнения модели взаимодействующих частиц с экспериментальными результатами, полученными для структур с  $d_{\text{eff}} < d_{\text{eff}}^c$ , можно заключить, что в системе  $\text{CaF}_2/\text{Co}/\text{CaF}_2/\text{Si}$  магнитные свойства островков кобальта существенным образом зависят от температуры, при которой производится их рост.

Следует отметить, что ненулевые значения коэрцитивного поля  $H_c$  в структурах № 5516 и 5531 наблюдаются и при температурах, превышающих  $T_b$ . Такое поведение может быть связано с присутствием разброса в размерах островков кобальта, а также с проявлением взаимодействия между островками. Взаимодействие между магнитными частицами может приводить к изменению температуры блокировки [23–26], модификации фазовой диаграммы системы, в частности к появлению состояний типа спинового стекла [27], специфической доменной структуры [28], а также к существованию температурной области  $T > T_b$ , в которой реализуется состояние кооперативного магнитного упорядочения с маленькими, но ненулевыми величинами коэрцитивного поля.

Как уже отмечалось выше, коэрцитивное поле в структурах с  $d_{\text{eff}} < d_{\text{eff}}^c$  при  $T < T_b$  и  $T > T_b$  слабо зависит от ориентации магнитного поля в плоскости пленки в отличие от пленок с  $d_{\text{eff}} > d_{\text{eff}}^c$ , в которых

наблюдается заметная анизотропия петель гистерезиса (рис. 2). Это позволяет связать появление одноосной магнитной анизотропии в сплошных пленках с процессом их роста. На начальных стадиях роста на поверхности подложки  $\text{CaF}_2/\text{Si}$  образуются отдельные островки кобальта, причем получившаяся магнитная структура соответствует случайному распределению ОЛН в плоскости пленки. Это свидетельствует о том, что вклад кубической магнитной анизотропии мал, а одноосная анизотропия определяется в основном анизотропией формы островков, которая от островка к островку может меняться случайным образом. Гофрированная структура поверхности в этом случае не приводит к появлению одноосной анизотропии вследствие слабого взаимодействия между островками. Ситуация меняется при  $d_{\text{эф}} \approx d_{\text{эф}}^c$ . При переходе к сплошной пленке происходит сращивание островков, что сопровождается появлением конгломератов, обладающих сильной анизотропией формы, например кусков нитей, вытянутых вдоль направления  $\mathbf{U}$ , или плоскостей, покрывающих часть скатов гофр. В результате одноосная магнитная анизотропия возникает вследствие специальной морфологии поверхности буферного слоя. Проявление этой морфологии сказывается и в случае сплошных пленок, образованных несколькими слоями островков кобальта. Намагничивание таких структур вдоль направления  $\mathbf{U}$  не сопровождается выходом намагниченности из плоскостей, образующих гофрированную структуру, в отличие от намагничивания перпендикулярно  $\mathbf{U}$ , что приводит к анизотропии петель гистерезиса. То обстоятельство, что в сплошных пленках одноосная магнитная анизотропия сильнее проявляется в том случае, когда они образованы из набора более мелких островков, по-видимому, связано с тем, что гофрированная структура буферного слоя лучше проявляется в морфологии магнитной пленки, составленной из мелких, а не из крупных островков.

Отметим, что увеличение коэрцитивного поля  $H_c$  при понижении температуры наблюдается и в случае сплошных пленок с  $d_{\text{эф}} > d_{\text{эф}}^c$ . Это увеличение можно объяснить сильным возрастанием температуры блокировки  $T_b$  в конгломератах обменно-связанных островков. Увеличение эффективных объемов областей, определяющих магнитные свойства структур, должно приводить к существенному превышению величиной  $T_b$  комнатной температуры и соответственно к появлению большой коэрцитивности  $H_c \sim 1 \text{ кОе}$  при  $T = 294 \text{ К}$ . Понижение температуры в структурах с большой, но не бесконечной температурой  $T_b$  должно сопровождаться увеличением коэрцитивного поля, что и наблюдается в эксперименте. Такое объяснение также согласуется с тем фактом, что перемагничивание структур со сплошным покрытием ( $d_{\text{эф}} > d_{\text{эф}}^c$ ) происходит путем вращения намагниченности и в них присутствуют области с различной ориентацией легкой оси [5].

Таким образом, исследование магнитных свойств эпитаксиальных гетероструктур  $\text{CaF}_2/\text{Co}/\text{CaF}_2/\text{Si}(001)$  показало, что при малых покрытиях подложек островками

кобальта  $d < d_{\text{эф}}^c$  магнитная структура пленок при комнатной температуре представляет собой ансамбль суперпарамагнитных взаимодействующих частиц. Размеры частиц, величина параметра одноосной анизотропии  $K$  и намагниченности насыщения  $M_s$  зависят от температуры роста пленки кобальта  $T_{\text{Co}}$ . С уменьшением размеров частиц параметры  $K$  и  $M_s$  увеличиваются. Отсутствие анизотропии петель гистерезиса в таких структурах свидетельствует о случайной ориентации ОЛН в островках. Температура блокировки  $T_b$ , полученная из анализа температурных зависимостей петель гистерезиса, имеет большую величину  $T_b \sim 280 \text{ К}$  и слабо зависит от  $T_{\text{Co}}$ . Повышение величины покрытия подложки кобальтом приводит к резкому росту коэрцитивного поля при  $d > d_{\text{эф}}^c$  и появлению сильной анизотропии петель гистерезиса, обусловленной гофрированной структурой подложки.

## Список литературы

- [1] J.I. Martin, J. Nogues, Kai Liu, J.L. Vicent, I.K. Schuller. *J. Magn. Magn. Mater.* **256**, 449 (2003).
- [2] С.П. Губин, С.П. Кошкарев, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков. *Успехи химии* **74**, 1 (2005).
- [3] С.П. Губин, С.П. Кошкарев. *Неорган. материалы* **38**, 1287 (2002).
- [4] N. Yakovlev, A. Kaveev, N.S. Sokolov, B.B. Krichevstov, A. Huan. *Current Appl. Phys.* **6**, 575 (2006).
- [5] Б.Б. Кричевцов, А.Л. Кавеев, А. Баланев, Н.С. Соколов, J. Camarero, R. Miranda. *ФТТ* **49**, 1410 (2007).
- [6] L. Pasquali, B.P. Doyle, F. Borgatti, A. Giglia, N. Mahne, M. Pedrio, S. Nannarone, A.K. Kaveev, A. Balanev, B.B. Krichevstov, S.M. Sutorin, N.S. Sokolov. *Surf. Sci.* **600**, 4170 (2006).
- [7] E.S. Stoner, E.P. Wohlfarth. *Philos. Trans. R. Soc. A* **240**, 599 (1948).
- [8] J. Camarero, J.J. de Miguel, R. Miranda, A. Hernando. *J. Phys.: Cond. Matter* **12**, 7713 (2000).
- [9] A.K. Zvezdin, V.A. Kotov. *Modern Magneto-optics and magneto-optical materials*. Institute of Physics Publ., Bristol, Philadelphia (1997). P. 386.
- [10] L. Maya, J.R. Thompson, K.J. Song, R.J. Warmack. *J. Chem. Phys.* **83**, 905 (1988).
- [11] E. Dudzik, H.A. Durrik, S.S. Dhesi, G. van der Laan, D. Knabben, J.B. Goedkoop. *J. Phys.: Cond. Matter* **11**, 8445 (1999).
- [12] M.E. McHenry, S.A. Majetich, J.O. Artman, M. DeGraef, S.W. Stacey. *Phys. Rev. B* **49**, 11 358 (1994).
- [13] S.P. Gubin, Yu.I. Spichkin, Yu.A. Koksharov, G.Yu. Yurkov, A.V. Kozinkin, T.A. Nedoseikina, V.G. Vlasenko, M.S. Korobov, A.M. Tishin. *J. Magn. Magn. Mater.* **265**, 234 (2003).
- [14] J. Garsia-Ortego, A.J. Garsia-Bastida, J. Rivas. *J. Magn. Magn. Mater.* **189**, 377 (1998).
- [15] L. Neel. *Ann. Geophysique* **5**, 99 (1949).
- [16] J.M. Bonard, S. Seraphin, J.E. Wegrowe, J. Jiao, A. Chätelain. *Chem. Phys. Lett.* **343**, 251 (2001).
- [17] F. Bodker, S. Morup, S. Linderth. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 282 (1994).

- [18] O. Kitakami, H. Sato, Y. Shimada, F. Sato, M. Tanaka. *Phys. Rev. B* **56**, 13 849 (1997).
- [19] I.M.L. Billas, A. Chatelain, W.A. de Heer. *J. Magn. Magn. Mater.* **168**, 64 (1997).
- [20] I.M.L. Billas, A. Chatelain, W.A. de Heer. *Surf. Rev. Lett.* **3**, 429 (1996).
- [21] P. Allia, M. Coisson, M. Knobel, P. Tiberto, F. Vinai. *Phys. Rev. B* **60**, 12 207 (1999).
- [22] P. Allia, M. Coisson, P. Tiberto et al. *Phys. Rev. B* **64**, 144 420 (2001).
- [23] J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc. *Adv. Chem. Phys.* **98**, 283 (1997).
- [24] M.F. Hansen, S. Múrup. *J. Magn. Magn. Mater.* **184**, 262 (1998).
- [25] J. Dai, J.-Q. Wang, C. Sangregorio, J. Fang, E. Carpenter, J. Tang. *J. Appl. Phys.* **87**, 7397 (2000).
- [26] D. Kechrakos, K.N. Trohidou. *Phys. Rev. B* **58**, 12 169 (1998).
- [27] S. Morup, M.B. Madsen, J. Franck. *J. Magn. Magn. Mater.* **40**, 163 (1983).
- [28] Д.С. Ильющенко, В.И. Козуб, И.Н. Ясиевич. *ФТТ* **49**, 1853 (2007).