

## Гистерезисные свойства наноструктурированных пленок тербия

© А.В. Свалов, В.О. Васьковский, К.Г. Балымов, А.Н. Сорокин, Г.В. Курляндская

Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина,  
620002 Екатеринбург, Россия  
e-mail: Konstantin.Balymov@usu.ru

(Поступило в Редакцию 2 августа 2013 г.)

В температурном интервале 2–230 К исследованы гистерезисные свойства пленок тербия, подвергнутых слоистому структурированию путем введения немагнитных прослоек Ti или Si фиксированной толщины (2 nm). Обнаружено, что варьирование толщины слоев Tb (1.5–360 nm) и материала немагнитных прослоек привело к существенным изменениям уровня и температурных проявлений магнитного гистерезиса. Установленные закономерности связаны с изменением структурного состава пленок, который формируется из нанокристаллической, гранулированной и аморфной фаз Tb.

### Введение

Нанокристаллическое состояние вещества является основой для создания как современных магнитомягких, так и магнитотвердых материалов. Уменьшение размеров характерных элементов микроструктуры (зерен, гранул, частиц) до десятков и единиц нанометров может существенно менять их свойства. Влияние размерного фактора на фундаментальные свойства магнетиков (температура Кюри, намагниченность насыщения) подробно исследовано как для чистых 3d-, 4f-металлов, так и для их сплавов [1–4]. Размерные и температурные зависимости коэрцитивной силы, ее природа в нанокристаллических объектах широко и детально изучены для 3d-металлов и их сплавов [5–8]. Гистерезисные свойства нанокристаллических редкоземельных металлов (РЗМ) исследованы в меньшей степени.

Магнитное упорядочение в РЗМ обусловлено дальнедействующим косвенным обменным взаимодействием, осуществляющимся через электроны проводимости. Поэтому магнитные свойства РЗМ в большой степени зависят от структурного состояния соответствующих реальных объектов [9]. Например, для нанокристаллического гадолиния было обнаружено уменьшение температуры Кюри [10] и возникновение сильной наведенной магнитной анизотропии, вызванной напряжениями на границах зерен [11], а перевод объемного образца гадолиния путем пластической деформации из крупнокристаллического в нанокристаллическое состояние (размер кристаллитов не превышает десятков нанометров) вызывает значительный рост коэрцитивной силы гадолиния [12]. Получение наноструктурных образцов возможно и с помощью пленочной технологии, позволяющей варьировать размеры структурных составляющих (зерен, гранул) получаемых объектов в довольно широких пределах. Распространенный метод радиочастотного распыления уже сам по себе приводит к образованию мелкокристаллической структуры в неэпитаксиальных относительно толстых пленках (толщиной до нескольких микрон). Кроме того, путем введения немагнитных прослоек можно искусственно структурировать пленочные

образцы, переводя толщину отдельных магнитных слоев в нанометровый диапазон, а также формировать гранулированные структуры, содержащие магнитные наночастицы [13]. В последнем случае необходимо учитывать, что материал прослойки может оказывать влияние на формирование структуры и магнитных свойств РЗМ [14], т.е. быть дополнительным инструментом формирования свойств магнетиков. Целью настоящей работы является изучение гистерезисных свойств слоев тербия различной толщины, входящих в состав многослойных пленок [Tb/Ti]<sub>n</sub> и [Tb/Si]<sub>n</sub>.

### 1. Образцы и методика эксперимента

Пленки были получены методом ионно-плазменного высокочастотного распыления мишеней разного состава на стеклянные подложки при комнатной температуре. Предварительный вакуум в рабочей камере составлял  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar, давление аргона во время горения разряда —  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar. Образцы формировались путем последовательного осаждения слоев Tb различной толщины ( $L_{Tb} = 1.5–12$  nm) и немагнитных прослоек (Ti или Si), толщина которых составляла 2 nm, при скорости осаждения различных материалов  $\sim 0.1$  nm/s. Кроме того, были получены однослойные пленки тербия толщиной 360 nm, которые служили реперными образцами, приготовленными тем же самым методом, что и многослойные образцы. Каждый из образцов имел буферный подслои и защитное покрытие из немагнитного материала (Ti или Si), толщина которых составляла 5 nm. Перед осаждением образцов в рабочей камере в течение 1 h проводилось распыление мишеней Tb и Ti. Данная процедура не только очищала поверхности мишеней, но и, благодаря выраженным геттерным свойствам указанных металлов позволяла понизить содержание остаточных агрессивных газов в рабочей камере. Такое заключение было сделано по результатам последующего анализа состава образцов методами электронной дифракции, который не обнаружил в них присутствия окислов тербия. Данные, полученные с помощью рентгеновской дифракции, показали, что толщина слоев тербия ( $L_{Tb}$ )

оказывает существенное влияние на его структурное состояние [15]. В толстой однослойной пленке тербий обладает ГПУ кристаллической решеткой, средний размер зерна  $D$  составляет 20 нм. При уменьшении  $L_{\text{Tb}}$  слои тербия, входящие в состав многослойных пленок  $[\text{Tb}/\text{Ti}]_n$ , сохраняют нанокристаллическое состояние вплоть до самых малых толщин, а размер кристаллитов примерно совпадает с толщиной слоев тербия. При  $L_{\text{Tb}} = 1.5$  нм в образцах присутствуют нанокристаллическая и аморфная фазы тербия. В многослойных пленках  $[\text{Tb}/\text{Si}]_n$  частичная аморфизация Tb имеет место во всех исследованных образцах, а при  $L_{\text{Tb}} = 3$  нм уже весь образец находится в рентгеноаморфном состоянии.

Исследование магнитных свойств Tb в составе мультислоев  $[\text{Tb}/\text{Ti}]_n$  и  $[\text{Tb}/\text{Si}]_n$  выполнялось с помощью вибромагнитометра (Cryogenics Ltd.). Магнитное поле ориентировалось в плоскости пленок, при этом выделенных в магнитном отношении направлений в плоскости образцов обнаружено не было.

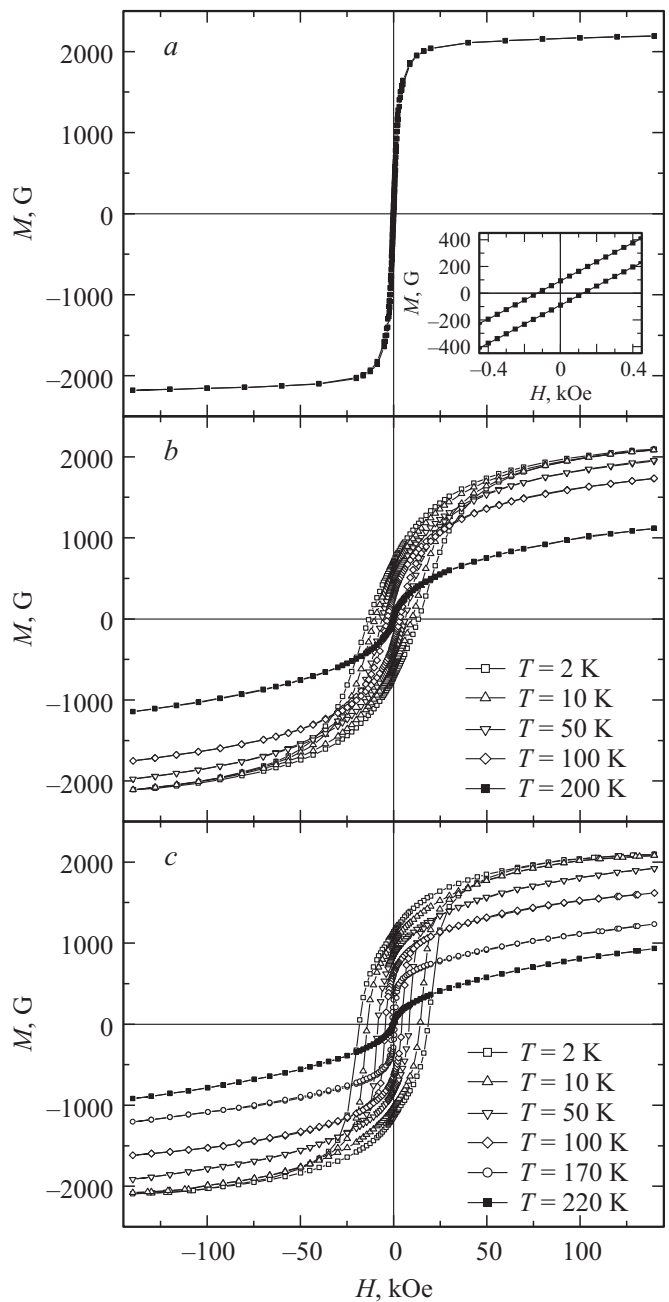
## 2. Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* представлена петля гистерезиса, измеренная при  $T = 2$  К на поликристаллическом прямоугольном образце тербия размером  $5 \times 4 \times 1$  мм, поле прикладывалось в плоскости образца. Петля характеризуется отсутствием насыщения даже при максимальной силе измерения, очень низкой величиной коэрцитивной силы  $H_c$  и практически нулевой остаточной намагниченностью  $M_r$ . Принимая во внимание микроструктуру образца (данные структурных исследований показывают, что размер зерна превышает 150 нм), можно предположить, что при уменьшении поля до  $\sim 10$  кОе происходит разворот намагниченности в соответствии с локальной анизотропией кристаллитов. При этом появляются значительные скачки намагниченности от кристаллита к кристаллиту. Это приводит к возрастанию размагничивающего поля в каждом кристаллите, которое инициирует зарождение обратной магнитной фазы (доменных границ). В результате в интервале полей меньших 10 кОе снижение намагниченности происходит из-за формирования разветвленной доменной структуры. Величина  $H_c$  составляет 120 Ое. Это значение по порядку величины совпадает с оценкой  $H_c$ , сделанной на основе выражения, предполагающего механизм перемагничивания путем движения доменных границ [16]

$$H_c \approx \frac{\sqrt{AK}}{M_s D}, \quad (1)$$

где  $A$  — параметр обменного взаимодействия,  $K$  — константа анизотропии,  $M_s$  — намагниченность насыщения,  $D$  — средний размер зерна, если принять, что в рассматриваемом случае  $K \approx 10^6$  эрг/см<sup>3</sup> (константа анизотропии в базисной плоскости тербия),  $A \approx 10^{-7}$  эрг/см (исходя из оценки температуры Кюри [17]) и  $D \approx 10^{-5}$  см.

Для однослойной пленки тербия относительно большой толщины (360 нм) температура возникновения



**Рис. 1.** Петли гистерезиса массивного образца Tb (*a*), однослойной пленки Tb толщиной 360 нм (*b*) и многослойного образца  $[\text{Tb}(6 \text{ нм})/\text{Ti}]_{20}$  (*c*), измеренные при разных температурах. На вставке показана центральная часть петли гистерезиса в увеличенном масштабе.

ферромагнитного порядка ( $T_{\text{ord}}$ ), определенная из температурной зависимости намагниченности, как и для объемного образца, составила около 220 К. При этом параметры петель гистерезиса пленки во всем диапазоне температур  $T < T_{\text{ord}}$  оказались существенно иными (рис. 1, *b*), и, в частности, очень сильно (более чем на два порядка) увеличилась коэрцитивная сила. Согласно (1) одной из причин возрастания  $H_c$  может быть уменьшение среднего размера кристаллитов, ко-

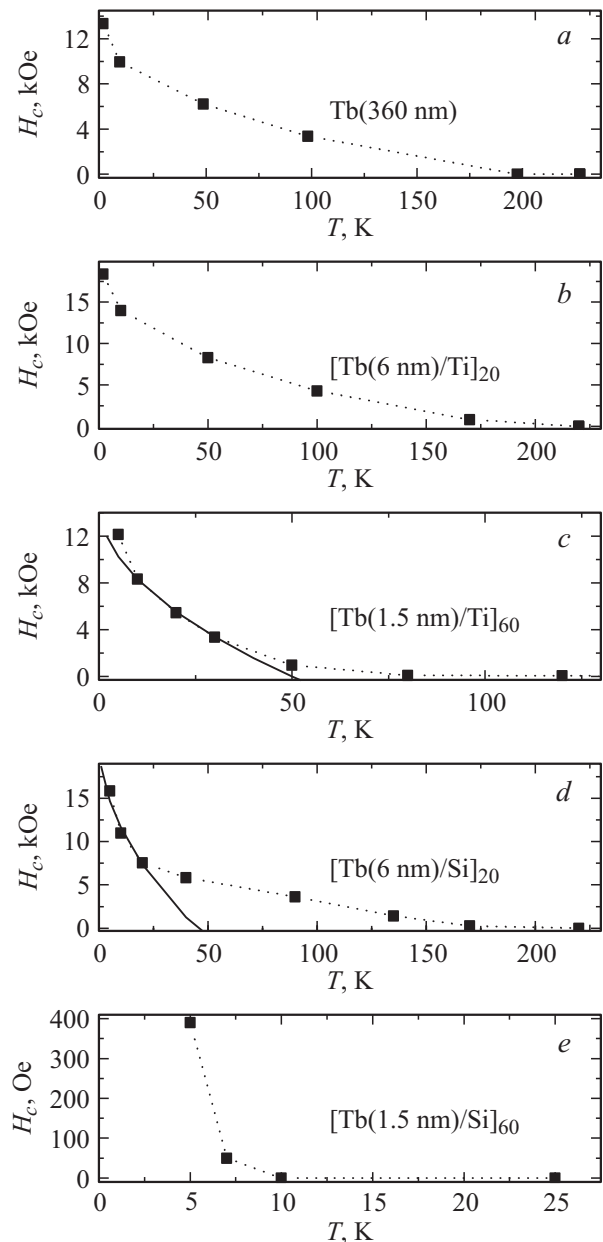
торым обычно сопровождается переход к пленочному состоянию. Действительно, в рассматриваемом случае зафиксировано уменьшение  $D$  до величины  $\sim 20$  nm. Однако соответствующая оценка показывает, что оно не может даже в малой мере оправдать наблюдающееся изменение  $H_c$ .

Приведенные данные позволяют предположить, что в рамках механизма смещения доменных границ существенное возрастание магнитного гистерезиса в пленке может иметь место из-за высокой структурной неоднородности, свойственной нанокристаллическим образцам. Среди прочего это приводит к неоднородным внутренним напряжениям, которые при высокой магнитострикции тербия [9] могут усиливать пространственные флуктуации магнитной анизотропии, обуславливающие задержку смещения доменных границ.

Кроме того, нельзя исключать и вклада в магнитный гистерезис от необратимого вращения намагниченности в отдельных кристаллитах. Очевидно, что этот механизм не является доминирующим из-за низкого значения остаточной намагниченности. В частности, для обсуждаемого образца при  $T = 2$  K  $M_r = 0.26M_s$  ( $M_s$  — намагниченность насыщения массивного Tb). В то же время для изотропного ансамбля невзаимодействующих монодоменизированных частиц тербия, которому свойственна трехосная магнитная анизотропия в базисной плоскости гексагональной кристаллической решетки, остаточная намагниченность должна составлять  $0.75M_s$  [18]. Тем не менее, в пленке может присутствовать некоторая часть кристаллитов, которые в силу своих размерных и структурных характеристик перемагничиваются путем когерентного вращения намагниченности и тем самым участвуют в формировании  $M_r$  и  $H_c$ .

Информация о температурной зависимости  $H_c$  обсуждаемой пленки суммирована на рис. 2, *a*. Как видно, с понижением  $T$  имеет место монотонный рост коэрцитивной силы, который явно усиливается в области низких температур. Как следует из (1), это должно отражать температурное изменение  $M_s$  и  $K$ . Известно, что при  $T < 50$  K намагниченность насыщения Tb изменяется слабо [9,19], а величина магнитокристаллической анизотропии испытывает заметный рост [20]. Последнее, вероятно, и определяет температурное поведение  $H_c$ .

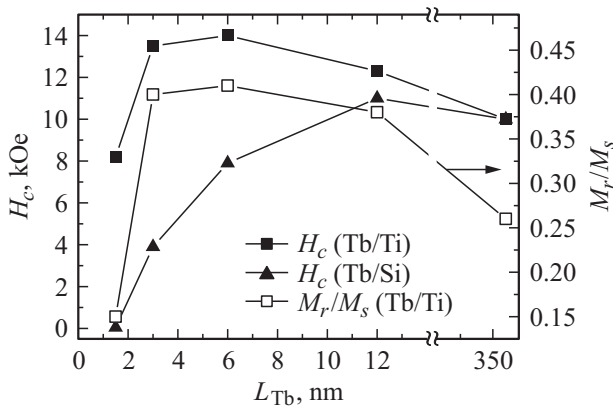
Уменьшение толщины слоев тербия путем разбиения однородной пленки немагнитными прослойками приводит к изменению их магнитных свойств. В качестве примера на рис. 1, *c* приведены петли гистерезиса для образца  $[\text{Tb}(6 \text{ nm})/\text{Ti}]_{20}$ . Как видно, в нем имеет место усиление магнитного гистерезиса по сравнению с однородной пленкой. В целом же для образцов с прослойкой Ti зависимость  $H_c(L_{\text{Tb}})$  нелинейна и имеет максимум вблизи  $L_{\text{Tb}} = 6$  nm (рис. 3). Зависимость  $M_r(L_{\text{Tb}})$  аналогична зависимости  $H_c(L_{\text{Tb}})$ . Можно полагать, что первоначальный рост  $H_c$  с уменьшением толщины в основном обусловлен уменьшением среднего размера кристаллитов при утончении магнитных слоев, что является причиной более сильной задержки смещения доменных границ. В увеличение  $M_r$  определен



**Рис. 2.** Температурные зависимости коэрцитивной силы многослойных пленок, содержащих слой Tb разной толщины. Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — расчет по формуле (2).

вклад может внести усиление относительной роли межзеренного обменного взаимодействия при уменьшении размеров кристаллитов, как это наблюдается, например, в нанокристаллических материалах для постоянных магнитов [21].

Снижение  $H_c$  при  $L_{\text{Tb}} < 3$  nm может быть вызвано целым рядом причин, среди них уменьшение магнитокристаллической анизотропии тербия из-за эффекта аморфизации, снижение эффективной магнитной анизотропии за счет усиления роли обменного взаимодействия между кристаллитами, если размер зерна становится меньше длины обменного взаимодействия



**Рис. 3.** Зависимости коэрцитивной силы и приведенной остаточной намагниченности от толщины слоев Tb для пленок с прослойками Ti и Si.  $T = 10$  К.

$L = (A/K)^{1/2}$  [16] (в нашем случае  $L \approx 3$  nm), несплошность ультратонких слоев Tb, которая ведет к суперпарамагнетизму. При этом возможность образования островковых слоев Tb или гранул Tb в матрице Ti в определенной мере подтверждается результатами структурных исследований [15,22].

В пользу образования гранулированной структуры говорит и температурный ход  $H_c$ , демонстрирующий увеличение скорости изменения  $H_c$  в области низких температур. Для образца с  $L_{Tb} = 1.5$  nm зависимость  $H_c(T)$  имеет вид, характерный для ансамбля суперпарамагнитных частиц (рис. 2, c), который может быть описан известным аналитическим выражением [8]:

$$H_c(T) = H_c(0)[1 - (T/T_b)^{1/2}], \quad (2)$$

где  $H_c(0)$  — коэрцитивная сила частиц при  $T = 0$ ,  $T_b$  — температура блокировки (температура перехода частицы в суперпарамагнитное состояние). В данном случае удовлетворительное согласие между экспериментальной и расчетной зависимостями  $H_c(T)$  удается получить для температурного интервала ниже 50 К, полагая, что  $H_c(0) = 15$  кОе и  $T_b = 50$  К (рис. 2, c, сплошная линия). Используя соотношение, связывающее величину  $T_b$  и размер частиц, можно оценить порядок величины магнитной анизотропии, которой должны обладать данные частицы [8]:

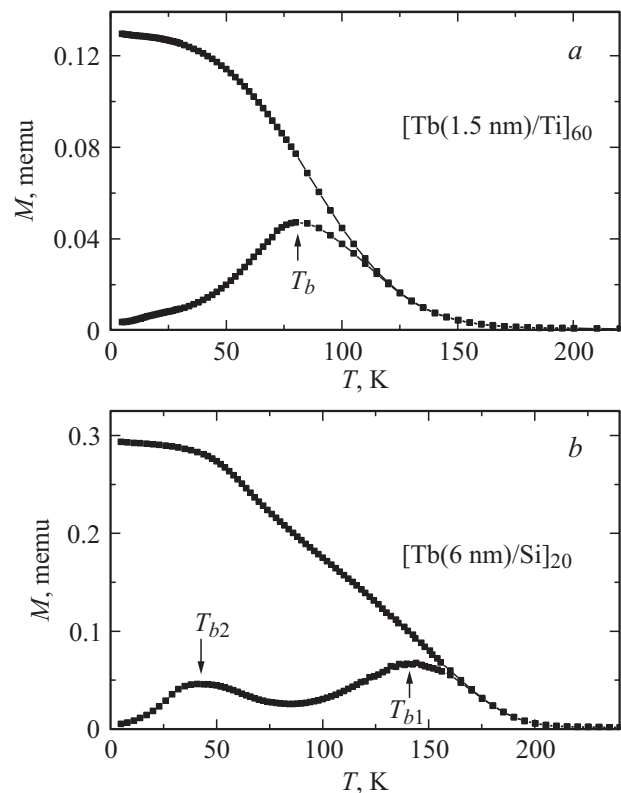
$$V = (25k_B T_b)/K, \quad (3)$$

где  $V$  — объем частиц,  $K$  — константа анизотропии,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Тогда для образца  $[Tb(1.5 \text{ nm})/Ti]_{60}$  при  $T_b = 50$  К и размере частиц  $\sim 2$  nm величина  $K$  должна составлять  $\sim 4 \cdot 10^7$  эрг/см<sup>3</sup>. Данное значение  $K$  удовлетворительно соотносится с известными величинами анизотропии для тербия [9,20].

С другой стороны, температурные зависимости магнитного момента для данного образца, измеренные по стандартной методике после охлаждения образца в магнитном поле (FC) или без него (ZFC), дают несколько большую величину  $T_b \approx 80$  К, если определять ее по максимуму на ZFC-кривой (рис. 4, a). Кроме того, нерезкий характер указанного максимума и относительно

малая величина  $M_r$ , наблюдающиеся для этого образца, свидетельствуют не в пользу однородной гранулированной структуры. Не исключено примешивание и иного механизма формирования магнитных свойств. Нужно иметь в виду, что в слоях тербия присутствуют флуктуации межатомных состояний, свойственные нанокристаллическому состоянию. В силу осциллирующего характера изменения обменного взаимодействия с расстоянием это порождает фрустрации локальной намагниченности (наложение ферро-антиферромагнитного упорядочения) и, как следствие, образование состояния, похожего на спиновое стекло. Это может объяснить как низкую величину  $M_r$ , так и вид зависимости  $H_c(T)$ , подобный тому, который наблюдается для спиновых стекол [23].

В целом же, исходя из особенностей способа приготовления образцов, можно предполагать сосуществование самых разных по форме и размерам образований Tb от протяженных в плоскости островков до частиц, размер которых сравним с номинальной толщиной слоев Tb. Так, для образца  $[Tb(1.5 \text{ nm})/Ti]_{60}$  высокотемпературная часть (от 50 до 130 К) зависимости  $H_c(T)$  может быть обусловлена небольшим количеством ферромагнитной фазы, присутствующей в образце, а быстрый рост  $H_c$  при температурах ниже 50 К вызван фрустрированной составляющей. Рост толщины слоев тербия снижает степень несовершенства их микрострук-



**Рис. 4.** Температурные зависимости магнитного момента, измеренные по методике ZFC–FC для пленок Tb, структурированных различными прослойками. Величина магнитного поля, в котором проводились охлаждение (FC) и измерение свойств образцов составляла 120 Ое.

туры и, следовательно, вероятность формирования и относительную долю фрустрированной магнитной фазы. Это отражается на температурной зависимости  $H_c$  — поведение  $H_c(T)$  становится таким же, как и для толстой однослойной пленки Tb (рис. 2, *a-c*).

Структурирование тербия кремнием приводит к более радикальным изменениям гистерезисных свойств пленок. Примечательно, что для образца [Tb(6 nm)/Si]<sub>20</sub> на температурной зависимости коэрцитивной силы можно выделить два участка, характеризующихся разной скоростью изменения  $H_c$  (рис. 2, *d*). Видно, что высокотемпературная часть зависимости коррелирует с температурным поведением  $H_c$  в однослойной пленке или в образцах с прослойкой Ti и большими величинами  $L_{Tb}$  (рис. 2, *a-b*), а низкотемпературная часть может быть удовлетворительно описана выражением (2), полагая, что  $H_c(0) = 22$  кОе и  $T_b = 45$  К (сплошная кривая на рис. 2, *d*). Это дает основание предполагать, что в пленке присутствует не менее двух Tb-содержащих фаз. По-видимому, часть Tb образует относительно протяженные поликристаллические участки, а часть пребывает в гранулированном или аморфном состоянии. Данное предположение поддерживается видом кривой ZFC, на которой наблюдаются два локальных максимума (рис. 4, *b*). Кроме того, для этого образца по данным рентгеновской дифракции средний размер кристаллитов составляет 3 nm, в то время как в образце с аналогичной толщиной Tb, но с прослойкой Ti средний размер кристаллитов совпадает с номинальной толщиной слоев Tb.

Уменьшение  $L_{Tb}$  в образцах типа [Tb/Si]<sub>n</sub> приводит к постепенному снижению коэрцитивной силы и исчезновению высокотемпературного участка на зависимости  $H_c(T)$ . Так для образца [Tb(1.5 nm)/Si]<sub>60</sub> гистерезис наблюдается только при температурах менее 10 К, а максимальная величина  $H_c$  падает более чем в 10 раз (рис. 2, ). Попытки описать экспериментальную зависимость  $H_c(T)$  с использованием выражения (2) при разумных величинах  $H_c(0)$  и  $T_b$  не увенчались успехом. Вероятно, в данном случае тербий не коагулирует в гранулы, а входит в состав аморфного сплава Tb-Si, который обладает свойствами спинового стекла с очень низкой температурой замерзания [24].

## Заключение

Проведенные исследования выявили определяющую роль структурного состояния в формировании гистерезисных свойств слоев тербия в составе пленок [Tb/Ti]<sub>n</sub> и [Tb/Si]<sub>n</sub>. Коэрцитивную силу в относительно толстых слоях, вероятно, определяет механизм задержки смещения доменных границ. При  $L_{Tb} < 10$  nm уровень магнитного гистерезиса тербия задается соотношением вкладов структурных фаз: протяженных нанокристаллических образований, гранулированной фазы и аморфного Tb, в том числе и в виде твердого раствора с атомами прослойки. Большое влияние на формирование структурных фаз тербия оказывает материал прослойки, при этом кремний играет более активную роль.

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

## Список литературы

- [1] Фролов Г.И., Бачина О.И., Завьялова М.М., Равочкин С.И. // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 8. С. 101–106.
- [2] Farle M. // Rep. Prog. Phys. 1998. Vol. 61. P. 755–826.
- [3] Lang X.Y., Zheng W.T., Jiang Q. // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73. P. 224444–8.
- [4] Svalov A.V., Vas'kovskiy V.O., Barandiarán J.M., Balytov K.G., Orue I., Kurlyandskaya G.V. // Phys. Stat. Sol. A. 2011. Vol. 208. N 10. P. 2273–2276.
- [5] Иванов А.А., Попов И.В., Воробьев Ю.Д. // ФММ. 1984. Т. 58. № 1. С. 11–20.
- [6] Иванов А.А. // ФММ. 1974. Т. 38. № 1. С. 14–21.
- [7] Herzer G. // Script. Met. Mater. 1995. Vol. 33. № 10/11. P. 1741–1756.
- [8] Фролов Г.И. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 7. С. 102–109.
- [9] Никитин С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов. М.: Изд-во МГУ, 1989. 248 с.
- [10] Michels D., Krill III C.E., Birringer R. // J. Magn. Magn. Mater. 2002. Vol. 250. P. 203–211.
- [11] Kruk R., Ghafari M., Hahn H., Michels D., Birringer R., Krill III C.E., Kmiec R., Marszalek M. // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73. P. 054420–6.
- [12] Mulyukov Ya.Kh., Korznikova G.F., Nikitin S.A. // J. Magn. Magn. Mater. 1996. Vol. 153. P. 241–245.
- [13] Yan Z.C., Huang Y.H., Zhang Y., Okumura H., Xiao J.Q., Stoyanov S., Skumryev V., Hadjipanayis G.C., Nelson C. // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 67. P. 054403–5.
- [14] Васковский В.О., Свалов А.В., Горбунов А.В., Щеголева Н.Н., Задворкин С.М. // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 4. С. 672–677.
- [15] Svalov A.V., Vas'kovskiy V.O., Barandiarán J.M., Orue I., Sorokin A.N., Kurlyandskaya G.V. // Sol. Stat. Phenomen. 2009. Vol. 152–153. P. 237–240.
- [16] Herzer G. // IEEE Trans. Magn. 1990. Vol. 26. N 5. P.1397–1402.
- [17] Вонсовский С.В. Магнетизм, М.: Наука, 1971. 1032 с.
- [18] Weissmüller J., Michels A., Michels D., Wiedenmann A., Krill III C.E., Sauer H.M., Birringer B. // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 69. P. 054402–16.
- [19] Hegland D.E., Legvold S., Spedding F.H. // Phys. Rev. 1963. Vol. 131. P. 158–162.
- [20] Birss R.R., Keeler G.J., Shepherd C.H. // J. Phys. F: Metal Phys. 1977. Vol. 7, N 9. P. 1669–1681.
- [21] Rave W., Ramstock K. // J. Magn. Magn. Mat. 1997. Vol. 171. P. 69–82.
- [22] Diercks D., Svalov A.V., Kaufman M., Vas'kovskiy V.O., Kurlyandskaya G.V. // IEEE Trans. Magn. 2010. Vol. 46. N 6. P. 1515–1518.
- [23] Campbell I.A., Senoussi S., Varret F., Teillet J., Hamzic A. // Phys. Rev. Lett. 1983. Vol. 50. P. 1615–1618.
- [24] Hauser J.J. // Sol. Stat. Commun. 1985. Vol. 55. P. 163–166.