

05,13

## Особенности проявления антиферромагнетизма сплава Cr-Mn в составе пленочных композитов типа (Cr-Mn)/Fe

© А.А. Фещенко<sup>1</sup>, М.Е. Москалев<sup>1</sup>, А.Н. Горьковенко<sup>1</sup>, В.Н. Лепаловский<sup>1</sup>, Е.А. Степанова<sup>1</sup>,  
Е.А. Кравцов<sup>1,2</sup>, В.О. Васьяковский<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт физики металлов УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: a.a.feshchenko@urfu.ru

Поступила в Редакцию 17 апреля 2023 г.

В окончательной редакции 17 апреля 2023 г.

Принята к публикации 11 мая 2023 г.

Выполнено подробное исследование гистерезисных свойств пленочных структур на основе бислоев типа Cr-Mn/Fe. Определены температурные зависимости ряда параметров петель гистерезиса слоев Fe в пленках, отличающихся составом и толщиной слоя Cr-Mn, а также структурой буферных покрытий. Установлены композиционные и температурные интервалы существования антиферромагнитного упорядочения в слое Cr-Mn и связанные с ним особенности температурного изменения коэрцитивной силы, анизотропии коэрцитивной силы в плоскости пленок и поля обменного смещения. Выполнен причинно-следственный анализ установленных закономерностей.

**Ключевые слова:** антиферромагнетик, ферромагнетик, слоистость, состав, текстура, толщина, температура, коэрцитивная сила, обменное смещение.

DOI: 10.21883/FTT.2023.06.55651.09H

### 1. Введение

Бинарный сплав Cr-Mn относится к числу высоко-температурных антиферромагнетиков [1] и в этой связи представляет интерес для устройств спинтроники, в частности, спиновых клапанов, как источник магнитного закрепления в слоистых пленочных структурах типа ферромагнетик/антиферромагнетик [2–4]. Однако он слабо исследован в этом качестве. Да и в целом о магнитных свойствах данного сплава в тонкопленочном состоянии, которое может накладывать специфические композиционные и структурные ограничения на реализацию антиферромагнитного упорядочения, в литературе мало сведений [5–8], что затрудняет корректную оценку потенциала пленок Cr-Mn как функциональной среды. Данная работа преследует цель в определенной мере восполнить этот недостаток за счет систематического изучения влияния элементов дизайна на гистерезисные свойства пленочных композитов на основе бислоев (Cr-Mn)/Fe, причем в разрезе по температуре. Последнее, с одной стороны, позволяет выявить специфику фундаментальных магнитных взаимодействий в исследуемых объектах, а с другой стороны, дает непосредственную информацию о термочувствительности важных характеристиках функциональных материалов, в частности, обладающих эффектом обменного смещения.

### 2. Образцы и методики

Объектами исследования в работе являлись многослойные композиты типа glass/X/(Cr-Mn)/Fe/Ta. Они были получены методом магнетронного распыления однокомпонентных мишеней Ta, Fe, Cr, Mn, на стеклянных подложках Corning. При формировании бинарного слоя применялся режим сораспыления Cr и Mn, позволявший путем изменения соотношения электрических мощностей на мишенях варьировать состав этого слоя. Кроме того, менялись толщина слоя Cr-Mn и состав буферного покрытия X, на который он осаждался. Буферное покрытие было однослойным и включало только слой Ta толщиной 5 nm или двухслойным, дополнительно содержащим слой Cr или Fe толщиной 5 nm. Функции других элементов пленочной структуры сводились к следующему. Внешний слой Ta толщиной 5 nm играл защитную роль. Следующий за ним слой Fe толщиной 10 nm являлся индикаторным и нес основную информацию о магнитных свойствах прилегающего к нему слоя Cr-Mn. Процесс формирования всей пленочной структуры проходил в условиях высокочастотного электрического смещения подложки и наличия в ее плоскости однородного магнитного поля (технологическое поле) напряженностью 250 Oe.

Для определения состава слоя Cr-Mn и аттестации его структурного состояния использовались соответственно рентгеновский флуоресцентный спектрометр Nanohunter и рентгеновский дифрактометр PANalytical Empyrean в

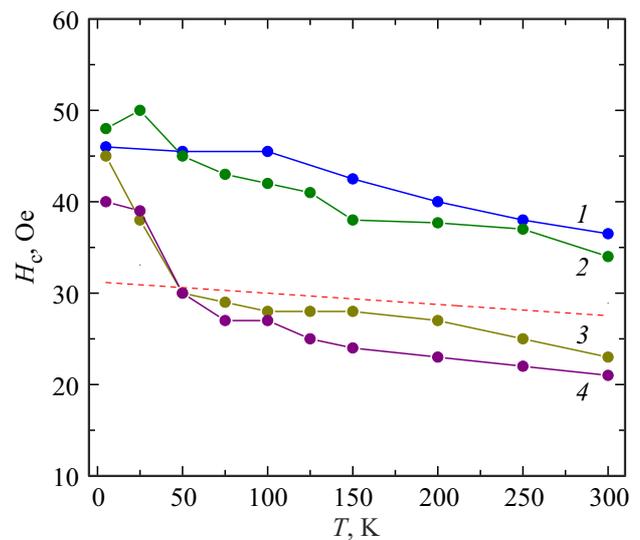
излучении  $\text{Co K}\alpha$ . Аттестация по магнитным свойствам состояла в измерении петель гистерезиса в плоскости пленочных образцов вдоль оси приложения технологического поля (продольные петли) и перпендикулярно этой оси (поперечные петли). Фактически эти петли отражали магнитный гистерезис в слое (или слоях) Fe, присутствовавший во всех образцах. Для магнитных испытаний привлекались Керр-магнитометр EvicoMagnetics, а также измерительные комплексы MPMS EverCool и PPMS DynaCool компании Quantum Design.

### 3. Обсуждение результатов

В целом для получения информации об особенностях магнитного гистерезиса в исследуемых пленочных структурах было использовано три способа варьирования их дизайна: изменение соотношения компонентов в слое Cr-Mn в диапазоне от 10 до 80 at.% Mn; изменение толщины этого слоя  $L$  (20 или 100 nm) и изменение состава буферного покрытия (Ta, Ta/Cr, Ta/Fe). При этом полагалось, что толщина и буферное покрытие могут влиять на микроструктуру пленок за счет изменения размера кристаллитов Cr-Mn или степени их текстурованности. В последнем случае во внимание принималось то, что указанные металлы, как и сплав Cr-Mn, имеют объемно-центрированную кубическую структуру, но отличаются по величине параметра кристаллической решетки — 0.331; 0.289; 0.287 nm для Ta, Cr и Fe, соответственно. Таким образом, наличие буфера будет отражаться в реализации эффекта эпитаксиального наращивания, который часто присутствует при формировании многослойных пленочных структур [9]. В дополнение нужно отметить, что Ta может обладать и тетрагональной решеткой ( $\alpha$ -Ta) [10]. Однако  $\beta$ -Ta в противоположность объемно-центрированной модификации ( $\alpha$ -Ta) является метастабильной структурой [11,12]. Поэтому реализация  $\alpha$ -Ta в буферном слое, несмотря на его малую толщину, представляется более вероятной.

#### 3.1. Гистерезисные свойства пленок со слоями Cr-Mn разного состава

На рис. 1 представлены зависимости продольной коэрцитивной силы  $H_c$  (определена из продольных магнетрических петель гистерезиса) от температуры  $T$  для образцов типа glass/Ta/Cr $_{100-x}$ Mn $_x$ (20)/Fe/Ta с  $L = 20$  nm (указана в скобках). Как видно, все кривые  $H_c(T)$  можно разбить на два вида. Одни (кривые 1, 2) демонстрируют постепенное повышение коэрцитивной силы при понижении  $T$  во всем использованном интервале температур 5–300 K, другие (кривые 3, 4) показывают ее резкое повышение при  $T < 100$  K. Причем для температурной области  $T > 100$  K значения коэрцитивной силы на этих кривых значительно ниже, чем на зависимостях первого вида, и они мало отличаются от уровня  $H_c$  пленки железа (glass/Ta/Fe/Ta), обозначенного на рис. 1 штриховой линией.

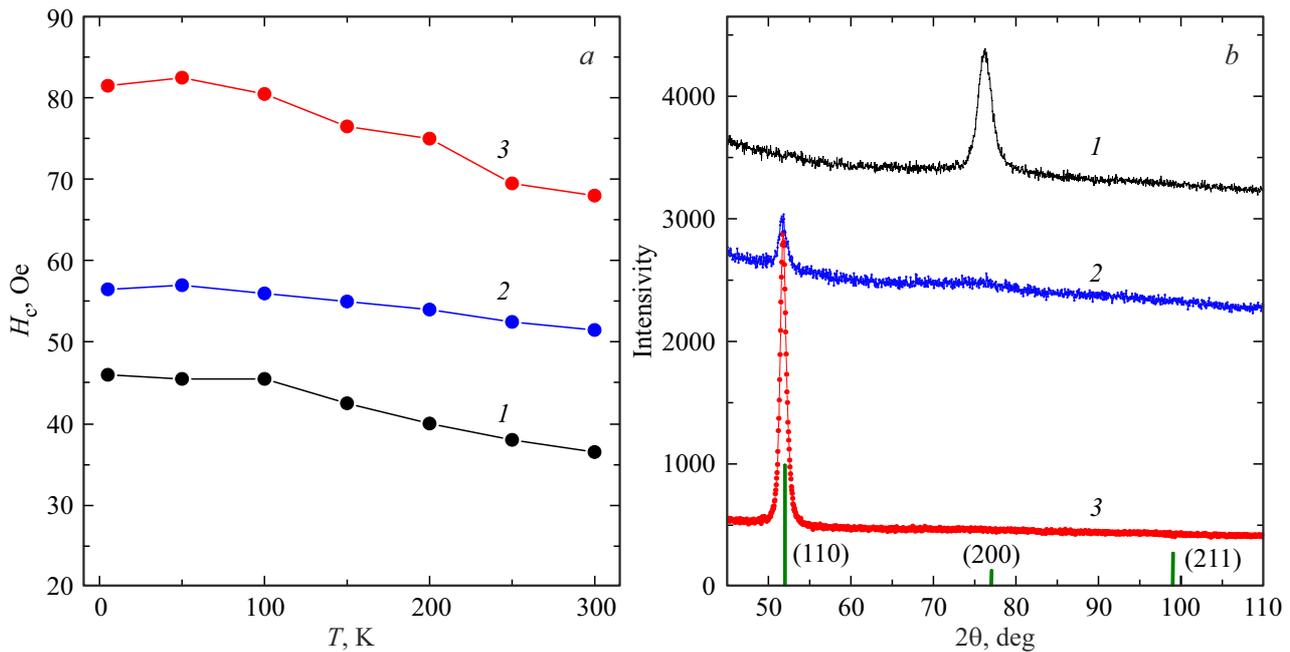


**Рис. 1.** Температурные зависимости коэрцитивной силы образцов типа glass/Ta/Cr $_{100-x}$ Mn $_x$ (20 nm)/Fe(10 nm)/Ta со слоями Cr-Mn разного состава: 1 — 20; 2 — 40; 3 — 60; 4 — 80 at.% Mn. Штриховой линией показан уровень коэрцитивной силы пленки Ta/Fe(10 nm)/Ta.

Представленные данные можно интерпретировать, основываясь на положении о том, что величина коэрцитивной силы слоя Fe отражает не только собственный магнитный гистерезис, но и гистерезис, обусловленный его взаимодействием со слоем Cr-Mn. Если последний находится в неупорядоченном магнитном состоянии, то его вклад в  $H_c$  минимален. В противном случае он существенно повышает коэрцитивную силу прилегающего ферромагнитного слоя [13] за счет того, что его кристаллиты (все или часть), обменно связанные с ферромагнитным слоем, имеют сравнительно низкую магнитную анизотропию. Такие кристаллиты не обеспечивают эффекта обменного смещения, а только затрудняют перемагничивание ферромагнитного слоя, в конечном счете переключаясь вместе с ним. Применительно к нашим результатам это может означать, что области составов  $20 \leq x \leq 40$  во всем рассматриваемом диапазоне температур свойственно антиферромагнитное состояние слоя Cr $_{100-x}$ Mn $_x$ . Причем оно характеризуется низкой магнитной анизотропией, поскольку в плоскости образцов сколько-нибудь выраженной анизотропии гистерезисных свойств не наблюдается. При содержании Mn более 40 at.% антиферромагнетизм реализуется только при низких температурах.

#### 3.2. Гистерезисные свойства и структура пленок с разными буферными покрытиями

Определенной модификации гистерезисного эффекта от межслойной обменной связи можно ожидать, влияя на текстуру антиферромагнитного слоя посредством буферных покрытий. На рис. 2, а представлены температурные зависимости коэрцитивной силы для образцов



**Рис. 2.** Температурные зависимости коэрцитивной силы (а) и дифрактограммы (b) образцов типа glass/X/Cr<sub>80</sub>Mn<sub>20</sub>(20 nm)/Fe(10 nm)/Ta с разными буферными покрытиями X: 1 — Ta; 2 — Ta/Cr; 3 — Ta/Fe. Вертикальными отрезками указано расчетное положение и соотношение интенсивностей дифракционных линий поликристаллического нетекстурованного Cr.

типа glass/X/Cr<sub>80</sub>Mn<sub>20</sub>(20 nm)/Fe(10 nm)/Ta с фиксированным составом слоя Cr-Mn из области реализации антиферромагнитного состояния и разными вариантами буферных покрытий. Видно, что все эти зависимости имеют примерно одинаковый ход и показывают плавное и несильное возрастание  $H_c$  с уменьшением температуры, которое можно отнести за счет роста магнитной анизотропии как самого слоя Fe, так и слоя Cr-M. В то же время, имеет место большое отличие по уровню  $H_c$  для пленок с разными буферными слоями. Причем коэрцитивная сила выше, когда параметры кристаллических решеток покрытия (Cr, Fe) и слоя Cr-Mn близки. Это показывает, что эффект от варьирования состава буферного слоя имеет место и, вероятно, отражает определенные изменения в микроструктуре пленок.

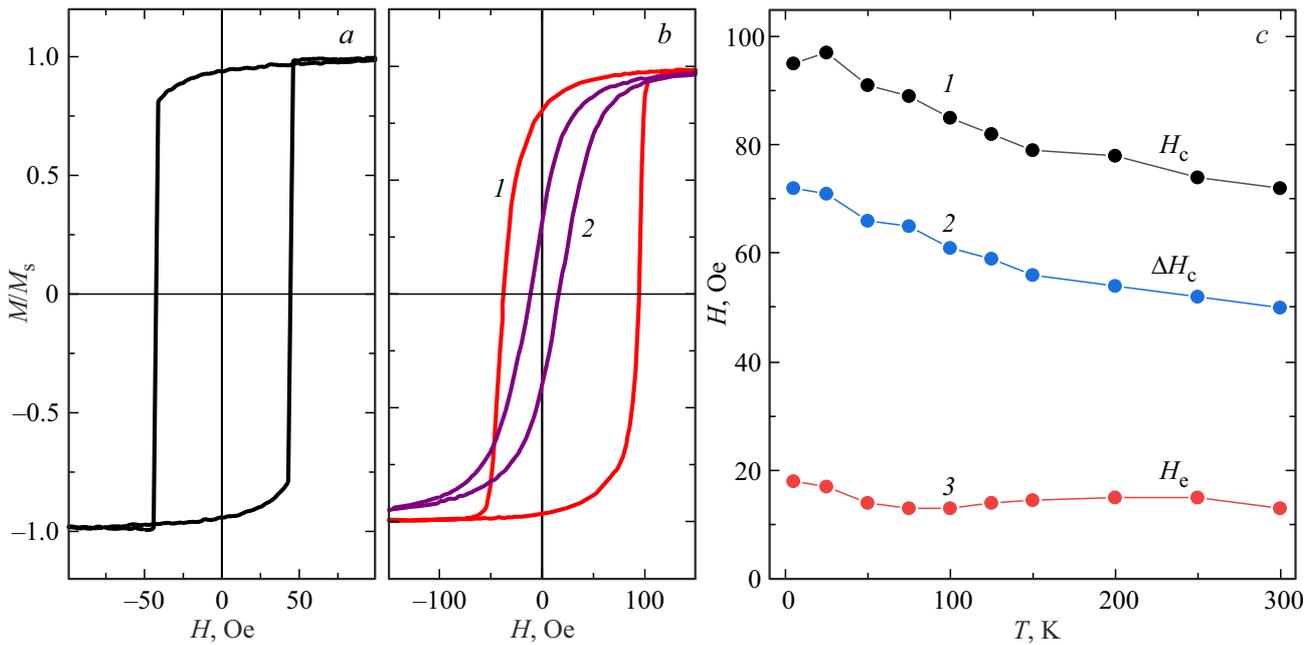
На рис. 2, b приведены дифрактограммы этих же образцов. Выявляющиеся на них линии, скорее всего, формируются слоями Cr-Mn и Fe, имеющими наибольшую толщину и близкие параметры кристаллической решетки. Они, а также кривые качания, дополнительно измеренные вблизи этих линий, показывают, что во всех пленках присутствует кристаллическая текстура, причем разная. На покрытии Ta она относится к типу (200), а на двух других покрытиях — к типу (110). Это некоторым образом коррелирует с данными по гистерезисным свойствам. Из приведенных результатов можно заключить, что текстуре типа (110) соответствует повышенная  $H_c$ . Причем на покрытии Ta/Fe текстура представляется наиболее выраженной, соответственно, и коэрцитивная сила этой пленки наибольшая. Выявленную особенность предположительно можно связать

с повышением эффективности обменной связи на интерфейсе (Cr-Mn)/Fe при сопряжении решеток двух слоев по типу (110), состоящей в вовлечении в переключение большего числа антиферромагнитных кристаллитов.

### 3.3. Влияние толщины слоя Cr-Mn на гистерезисные свойства пленок

Представленные выше результаты косвенным образом свидетельствуют об антиферромагнитном упорядочении в слое Cr-Mn и даже в определенной мере указывают концентрационный и температурный диапазоны его реализации. В то же время ни на одном из исследованных образцов не было обнаружено обменного смещения, то есть сдвига петли гистерезиса слоя Fe по оси магнитного поля, наличие которого можно считать однозначным свидетельством наличия ферро/антиферромагнитной обменной связи. Во всех случаях в плоскости имело место полное отсутствие анизотропии гистерезисных свойств. Вероятной причиной этого может быть низкая константа анизотропии материала и соответственно низкая энергия магнитной анизотропии отдельных кристаллитов, которая и определяет их устойчивость к переключению под действием обменной связи с ферромагнитным слоем. Естественным путем ее повышения является увеличение объема кристаллитов. С этой целью для исследования были привлечены пленки с большей толщиной слоя Cr-Mn (100 nm) в расчете на то, что увеличение толщины повлечет и увеличение среднего размера кристаллитов.

На рис. 3 для сравнения приведены примеры магнитооптических петель гистерезиса пленок glass/Ta/



**Рис. 3.** Петли гистерезиса (*a, b*) и температурные зависимости гистерезисных свойств (*c*) пленок  $glass/Ta/Cr_{80}Mn_{20}(L)/Fe/Ta$  с  $L = 20$  (*a*) и  $100$  nm (*b, c*). Цифрами 1 и 2 на рис. *b* обозначены продольная и поперечная петля соответственно. На рис. *c* цифры 1, 2 и 3 соответствуют величинам  $H_c$ ,  $\Delta H_c$ ,  $|H_{ex}|$ .

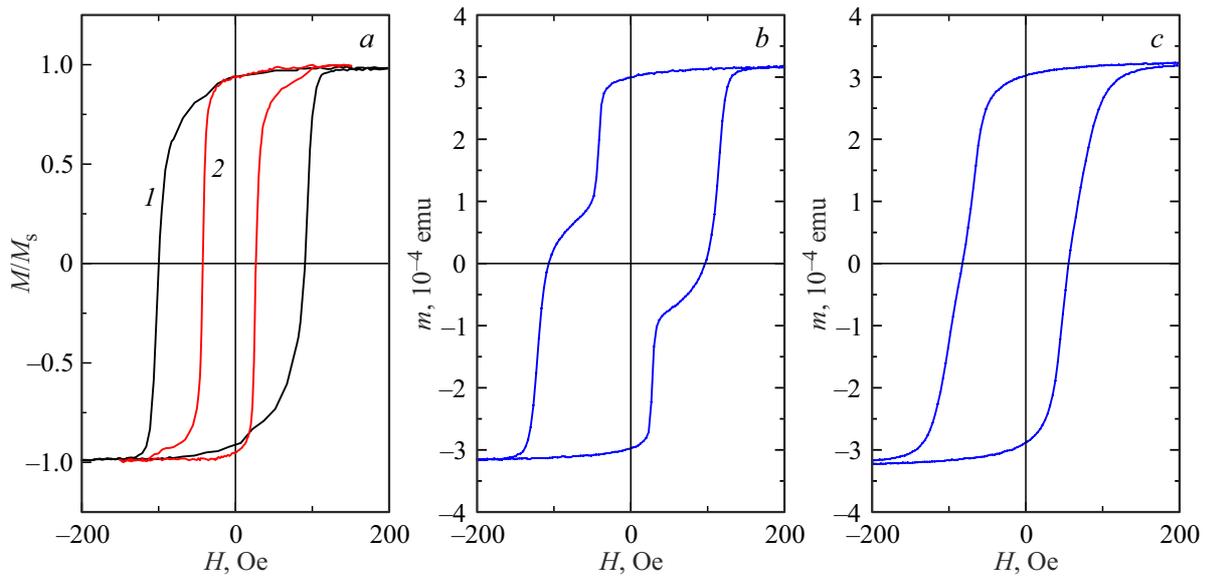
$Cr_{80}Mn_{20}(L)/Fe/Ta$  с  $L = 20$  и  $100$  nm, в том числе измеренных вдоль и поперек оси технологического поля. Действительно, они существенно различаются как в качественном, так и в количественном отношении. Во-первых, в пленках с  $L = 100$  nm возник эффект обменного смещения (кривая 1 на рис. 3, *b*), т.е. появилась однонаправленная анизотропия. Следствием этого стало различие продольной (кривая 1) и поперечной (кривая 2) петель, которое в образце с  $L = 20$  (рис. 3, *a*) полностью отсутствует. Во-вторых, при увеличении толщины слоя Cr-Mn возросла коэрцитивная сила. Если в свободной пленке Fe она при комнатной температуре составляла около 25 Oe, то в образце с  $L = 20$  достигла 45 Oe, а при  $L = 100$  – 65 Oe.

На рис. 3, *c* показаны температурные зависимости основных гистерезисных характеристик пленки  $glass/Ta/Cr_{80}Mn_{20}(100\text{ nm})/Fe/Ta$ , к которым отнесены коэрцитивная сила продольных петель  $H_c$ , разница между коэрцитивными силами продольной и поперечной петель  $\Delta H_c$  и абсолютная величина поля обменного смещения  $|H_{ex}|$ . Как видно, зависимости  $H_c(T)$  и  $\Delta H_c(T)$  очень похожи, что позволяет связывать низкотемпературное усиление магнитного гистерезиса, в первую очередь, с ростом константы магнитной анизотропии антиферромагнетика. Однако поле обменного смещения существенных температурных изменений не претерпевает, косвенно показывая тем самым, что количество стабильных антиферромагнитных кристаллитов с понижением температуры практически не растет. Отметим также, что, согласно данным рентгеноструктурного анализа, кристаллическая текстура в этом образце отсутствует. Все эти данные приводят к следующим выводам. Во-первых,

значительное различие в параметрах кристаллической решетки отрицательным образом влияет на текстуробразование в сопрягающихся слоях при наращивании их толщины. Во-вторых, наличие кристаллической текстуры не является обязательным условием образования обменного смещения.

Несколько иначе показывает себя образец с  $L = 100$  nm на буферном покрытии Ta/Cr. Величина его  $H_c(T)$  слабо зависит от температуры, но в целом имеет более высокий уровень ( $\sim 110$  Oe) по сравнению с пленкой на Ta. А величина  $|H_{ex}|$ , напротив, увеличивается при уменьшении температуры в диапазоне 300–5 K от 10 до почти 30 Oe. Характерно, что кристаллическая текстура типа (110), присущая тонкой пленке на покрытии Ta/Cr сохранилась и при большой толщине антиферромагнитного слоя. Это дает основание предполагать, что наличие текстуры некоторым образом модифицирует распределение антиферромагнитных кристаллитов по размерам, и они находятся в состоянии близком к устойчивому. Понижение температуры инициирует магнитную стабилизацию кристаллитов и формирует зависимость  $|H_{ex}|(T)$  посредством череды переходов через локальные температуры блокировки.

Свою специфику в формировании гистерезисных свойств при варьировании температуры обнаружил и образец  $L = 100$  nm на буферном покрытии Ta/Fe. В нем, так же, как и в пленке на Ta/Cr, при увеличении толщины сохранилась кристаллическая текстура типа (110), но наличие ферромагнитных слоев на обоих интерфейсах слоя Cr-Mn изменило условия перемагничивания всей структуры. На рис. 4, *a* показаны магнитооптические петли, измеренные



**Рис. 4.** Магнитооптические (a) и магнитометрические (b, c) петли гистерезиса, измеренные на образце glass/Ta/F(5 nm)/Cr<sub>80</sub>Mn<sub>20</sub>(100 nm)/Fe(10 nm)/Ta. Цифрами 1 и 2 обозначены петли основного (толщина 10 nm) и буферного (толщина 5 nm) слоев Fe соответственно.

при комнатной температуре с двух сторон образца glass/Ta/F(5 nm)/Cr<sub>80</sub>Mn<sub>20</sub>(100 nm)/Fe(10 nm)/Ta. Они отражают перемагничивание основного (толщиной 10 nm) и буферного (толщиной 5 nm) слоев Fe, которые, как видно, сильно отличаются по коэрцитивной силе. Причем высокая  $H_c$  присуща более толстому слою, что вряд ли бы имело место при свободном перемагничивании. В предположительном плане это можно связать с неоднородностью толщины микроструктуры Cr-Mn, а именно с большим средним размером кристаллитов на верхнем интерфейсе, и, соответственно, с более сильным закреплением основного ферромагнитного слоя.

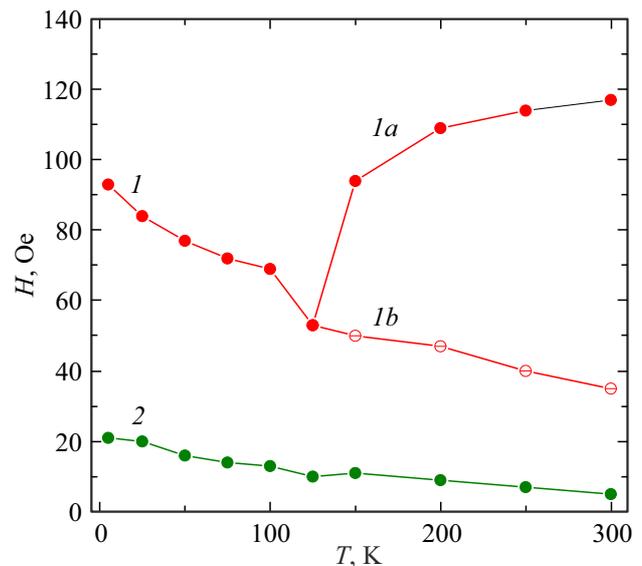
Следует также обратить внимание на обменное смещение обоих слоев Fe. Оно, хотя и небольшое, но уверенно фиксируемое. Причем поле обменной связи у буферного слоя несколько больше (7.5 Oe), чем у основного (5 Oe). Однако это не надо рассматривать как свидетельство более эффективного воздействия на тонкий слой со стороны антиферромагнетика. Просто малая толщина обеспечивает меньшее давление на магнитный момент со стороны внешнего магнитного поля и приводит к повышенному значению  $H_{ex}$ . Это показывают оценки, выполненные с использованием известной формулы [14,15]:

$$H_{ex} = \frac{K_s}{M_s h}, \quad (1)$$

где  $M_s$  — спонтанная намагниченность железа (1700 G),  $h$  — толщина ферромагнитного слоя,  $K_s$  — феноменологическая константа межслойной обменной связи. Значения  $K_s$ , вычисленные по приведенной формуле для слоев толщиной 10 и 5 nm, оказались равными  $85 \cdot 10^{-4}$  и  $65 \cdot 10^{-4}$  erg/cm<sup>2</sup>, соответственно. То есть обменная связь на нижнем интерфейсе антиферромагнитного слоя,

действительно, слабее, чем на верхнем. Причем в обоих случаях по порядку величины она значительно уступает структуре типа Fe-Mn/Fe, для которой  $K_s$  составляет  $340 \cdot 10^{-4}$  erg/cm<sup>2</sup> [16].

Интересно, что относительная независимость в перемагничивании слоев Fe при понижении температуры пропадает. Это видно из сравнения магнитометрических петель гистерезиса, также показанных на



**Рис. 5.** Температурные зависимости продольной коэрцитивной силы (кривые 1) и поля обменного смещения (кривая 2) в образце glass/Ta/F(5 nm)/Cr<sub>80</sub>Mn<sub>20</sub>(100 nm)/Fe(10 nm)/Ta. Части зависимости  $H_c(T)$  относятся к основному (1a) и буферному (1b) слоям Fe, а зависимость  $H_{ex}(T)$  — к основному слою.

рис. 4. При комнатной температуре (рис. 4, *b*) петля ступенчатая, описывающая послойное перемагничивание, а вблизи 100 К (рис. 4, *c*) она принимает обычный вид, свидетельствующий о совместном перемагничивании слоев. Общую картину температурного изменения гистерезисных характеристик в образце glass/Ta/F(5 nm)/Cr<sub>80</sub>Mn<sub>20</sub>(100 nm)/Fe(10 nm)/Ta можно составить из рис. 5. Как видно, коэрцитивная сила буферного слоя монотонно растет при понижении температуры и значительно сильнее, чем в образцах с другими буферными покрытиями. Зависимость  $H_c(T)$  основного слоя показывает резко немонотонный ход, испытывая провал около  $T \sim 120$  К. Вблизи этой температуры происходит объединение перемагничивания двух слоев в единый процесс. Это можно рассматривать как косвенное свидетельство усиления эффективного обменного взаимодействия внутри антиферромагнитного слоя (в том числе за счет температурной блокировки мелких кристаллитов), препятствующего образованию неоднородного распределения намагниченности по толщине всего образца.

#### 4. Заключение

Выполненное исследование показывает, что система Cr-Mn в пленочном состоянии в достаточно широких диапазонах составов и температур проявляет свойства антиферромагнетика, слои которого могут оказывать действие магнитного закрепления на прилегающие слои Fe. Эффективность этого действия, в первую очередь, зависит от толщины антиферромагнитного слоя, а при достаточно большой толщине ( $\sim 100$  nm) определенным образом варьируется в зависимости от материала буферных слоев. В том числе реализуются ситуации, когда коэрцитивная сила монотонно растет с понижением температуры или изменяется немонотонно, а поле обменного смещения также возрастает или слабо реагирует на изменение температуры. Наиболее вероятной причиной установленных закономерностей являются изменение среднего размера кристаллитов при варьировании толщины и, в том числе образование толщинной дисперсии в размерах кристаллитов. Кроме того, на формирование указанных закономерностей оказывает влияние изменение характера кристаллической текстуры и температурное изменение константы анизотропии антиферромагнетика.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 22-22-00814.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] S. Maki, K. Adachi. *J. Phys. Soc. Jpn* **46**, 4, 1131 (1979).
- [2] T. Blachowicz, A. Ehrmann. *Coatings* **11**, 2, 122 (2021).
- [3] K. O'Grady, J. Sinclair, K. Elphick, R. Carpenter, G. Vallejo-Fernandez, M.I.J. Probert, A. Hirohata. *J. Appl. Phys.* **128**, 4, 040901 (2020).
- [4] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean. *Phys. Rev.* **105**, 3, 904 (1957).
- [5] W. Feng, J. Choi, D.D. Dung, S. Cho, X. Hao. *J. Appl. Phys.* **108**, 7, 073915 (2010).
- [6] J. Juraszek, J. Fassbender, S. Poppe, T. Mewes, B. Hillebrands, D. Engel, A. Kronenberger, A. Ehresmann, H. Schmoranz. *J. Appl. Phys.* **91**, 10, 6896 (2002).
- [7] S. Soeya, H. Hosiya, M. Fuyama, S. Tadokoro. *J. Appl. Phys.* **80**, 2, 1006 (1996).
- [8] S. Soeya, H. Hosiya, R. Arai, M. Fuyama. *J. Appl. Phys.* **81**, 9, 648 (1997).
- [9] V.O. Vas'kovskiy, V.N. Lepalovskij, A.N. Gor'kovenko, N.A. Kulesh, P.A. Savin, A.V. Svalov, E.A. Stepanova, A.A. Yuvchenko, N.N. Shchegoleva. *Tech. Phys.* **60**, 116 (2015).
- [10] A.A. Navid, A.M. Hodge. *Mater. Sci. Eng. A* **536**, 49 (2012).
- [11] A. Jara, B. Fraisse, V. Flaud, N. Fréty, G. Gonzalez. *Surf. Coatings Technol.* **309**, 887 (2017).
- [12] D. Bernoulli, U. Müller, M. Schwarzenberger, R. Hauert, R. Spolenak. *Thin Solid Films* **548**, 157 (2013).
- [13] I. Žutić, J. Fabian, S.D. Sarma. *Rev. Mod. Phys.* **76**, 2, 323 (2004).
- [14] K. O'grady, L.E. Fernandez-Outon, G. Vallejo-Fernandez. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 8, 883 (2010).
- [15] D. Mauri, E. Kay, D. Scholl, J.K. Howard. *J. Appl. Phys.* **62**, 7, 2929 (1987).
- [16] V.O. Vas'kovskiy, A.N. Gorkovenko, N.A. Kulesh, V.N. Lepalovskij, M.E. Moskalev. *Thin Solid Films* **764**, 139616 (2023).

Редактор К.В. Емцев