

PACS numbers: 75.30.Et, 75.47.-m, 75.50.-y, 75.70.Cn, 75.75.Cd, 76.50.+g, 78.20.Ls

Магнетні властивості інтерфейсів наноплівкових структур на основі 3d-металів

О. І. Дмитрієв, А. М. Касумов, В. М. Караваєва, К. О. Вишневська,
Л. І. Фіялка, К. А. Коротков, А. І. Євтушенко

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3,
03142 Київ, Україна*

Проаналізовано експериментальні та теоретичні аспекти збільшення ефективного магнетного моменту наноплівкових структур на основі 3d-металів (Fe, Co, Ni). Магнетні властивості наноплівкових структур типу 3d-метал (Fe, Co, Ni)/4f-метал залежать від d/f -взаємодії на їхній роздільчій межі. У випадку наноструктур 3d-метал/оксид РЗМ непряма обмінна d/f -взаємодія (суперобмін через Оксиген), ймовірно, буде грати роль в результаті гібридизації орбіталей 3d-металу з орбіталями 4f-металу за участю Оксигенових орбіталей в інтерфейсі. Однак вплив індукованих поверхневих магнетних вакансій не виключений. Питання про те, який з цих механізмів найбільш сильно змінює магнетні властивості, вимагає подальшого опрацювання. У наноструктурах з плівок Fe, Co, Ni та діямагнетних металів (Cu, Ag, Au), парамагнетного металу (Pd) чи то полімеру поліетилентерефталату (ПЕТ) також був експериментально виявлений ефект збільшення магнетних властивостей систем. Але d/f -взаємодія в цих системах не можлива. Ефект збільшення магнетних властивостей таких систем можна пояснити додатковою поверхневою індукцією магнетизму домішками та вакансіями. У всіх розглянутих випадках основна роль належить станам інтерфейсу структур.

The experimental and theoretical aspects of increasing the effective magnetic moment for nanofilm structures based on 3d-metals (Fe, Co, Ni) in the different combination are analysed. The magnetic properties of nanofilm structures of d -metal (Fe, Co, Ni)/ f -metal are affected by the d/f interaction in their interface. In the case of d -metal/REM-oxide nanostructures, an indirect exchange d/f interaction (superexchange through oxygen) is likely to play a role because of hybridization of the d -metal orbitals with the f -metal orbitals by means of the participation of oxygen orbitals in the interface. However, the concept of the theory of induced surface magnetic vacancies is not excluded. The question of which of these mechanisms most strongly affects the magnetic properties needs further elaboration. In nanostructured

films from Fe, Co, Ni and non-magnetic films such as diamagnetic metals (Cu, Ag, Au), paramagnetic metal (Pd) or polymer polyethylene terephthalate (PET), the effect of increasing the magnetic properties of the systems is also experimentally revealed. However, d/f interaction in these systems is not possible. The effect of increasing the magnetic properties of such systems can be explained by the additional surface induction of magnetism by impurities and vacancies. In all these cases, the main role belongs to the interface states of structures.

Ключові слова: d/f -взаємодія, наноплівкові структури, діаманетики, парамагнетики, магнетні вакансії, інтерфейс.

Key words: d/f interaction, nanofilm structures, diamagnetic, paramagnetic, magnetic vacancies, interface.

(Отримано 9 червня 2020 р.)

1. ВСТУП

Інтерфейс — межа поверхонь різнорідних матеріалів, що відіграє важливу роль у будь-якій сфері людської діяльності. Особливо це стосується актуальних напрямів сучасних нанотехнологій і наноматеріалів, пов'язаних з інтерфейсами, які мають виняткові магнетні властивості, наприклад, у магнетооптиці [1], спінтроніці [2], медицині та біології [3], доменній магнетній пам'яті [4] й інших областях. У багатьох випадках умови, що виникають на межі фаз, супроводжуються зростанням ефективного магнетного моменту атомів і намагнетованості шарів в області інтерфейсу. Це дає можливість досягти посилення властивостей (гальваномагнетних, магнетооптичних), які залежать від намагнетованості нанооб'єктів, без втрат енергії, що є важливою перевагою для нанотехнологій. Для використання таких переваг необхідне розуміння процесів, що приводять до зростання ефективного магнетного моменту.

В даній роботі ми розглянули ймовірні причини зміни магнетних властивостей у з'єднаннях наноплівок на основі $3d$ -металів (Fe, Co, Ni) у комбінаціях з: $4f$ -металами (рідкісноземельними металами (РЗМ)), оксидами РЗМ, полімером (поліетилентерефталатом (ПЕТ)), діаманетними та парамагнетними металами.

2. ЕКСПЕРИМЕНТ

2.1. Наноструктури $3d$ -метал/ $4f$ -метал

Матеріали з унікальними магнетними властивостями, які засновані на взаємодії електронів $3d$ -оболонки перехідних металів групи

заліза (Fe, Co, Ni) та 4*f*-оболонки рідкісноземельних металів (РЗМ), вже давно привертають увагу дослідників. Визначальну роль у магнетних властивостях 3*d*- та 4*f*-металів (далі — *d*-, *f*-; як зразок — *d*- й *f*-метали) відіграє обмінний зв'язок електронних магнетних моментів *d*- й *f*-електронів. Завдяки такій обмінній взаємодії в даних металах встановлюється магнетна впорядкованість.

Тонкі плівки, які складаються з контактувальних шарів, що містять *d*- й *f*-метали, вперше було систематично розглянуто у [5]. На прикладі їх було продемонстровано наявність обмінної *d/f*-взаємодії в інтерфейсі поверхонь різнорідних магнетиків і фактично вказано спосіб штучного формування складних магнетних структур.

На межі контакту *d*- й *f*-металів можуть утворюватися їхні сполуки та стопи. Вони можуть виникати за рахунок міжшарового перемішування при одержанні, наступному відпалюванні чи йонному опромінюванні плівок. У кристалічному стані *d/f*-стопи через відмінності йонних радіусів існують як стабільні інтерметалеві сполуки. Особливими властивостями таких сполук є високі магнетна анізотропія та магнетострикція. В реальності дуже тонкі шари *d*- та *f*-металів, а напевно, й їхні сполуки, в інтерфейсі мають схильність до аморфізації. До істотних властивостей аморфних *d/f*-плівок можна віднести високу структурну стійкість, наявність магнетного впорядкування у широкій області температур, монотонну зміну основних магнетних характеристик за варіації складу.

Поява нових метод нанесення структур тонких плівок (йонне розпорошення, молекулярно-променева епітаксія) та вивчення їхніх магнетних властивостей (нейтроніграфія, Мессбауєрова спектроскопія, синхротронне рентгенівське випромінювання), а також можливості практичного застосування багатошарових *d/f*-плівок у спінтроніці знову відродили інтерес до таких багатошарових структур [6], який зберігається і в наш час.

2.2. Магнетоопір наноструктур 3*d*-метал/оксид РЗМ

Окиснення *f*-металів і перехід їх до оксидів приводить до просторового розділення йонів цих металів атомами Оксигену. У результаті металічний зв'язок між *f*-атомами порушується, а концентрація вільних електронів, які зумовлюють магнетну взаємодію *f*-оболонки, різко зменшується. Тому більшість стехіометричних оксидів РЗМ є діелектриками, в яких за кімнатної температури виявляються в основному парамагнетні властивості [7].

Можливість здійснити *d/f*-взаємодію на межі між шарами *d*-металів та оксидів *f*-елементів було перевірено при порівнянні магнетоопору (МО) плівки Fe та структури Fe/Dy₂O₃, що утворилася після нанесення на цю плівку шару Fe/Dy₂O₃. Шари наносилися електронно-променевим випаровуванням за наступних умов: Fe

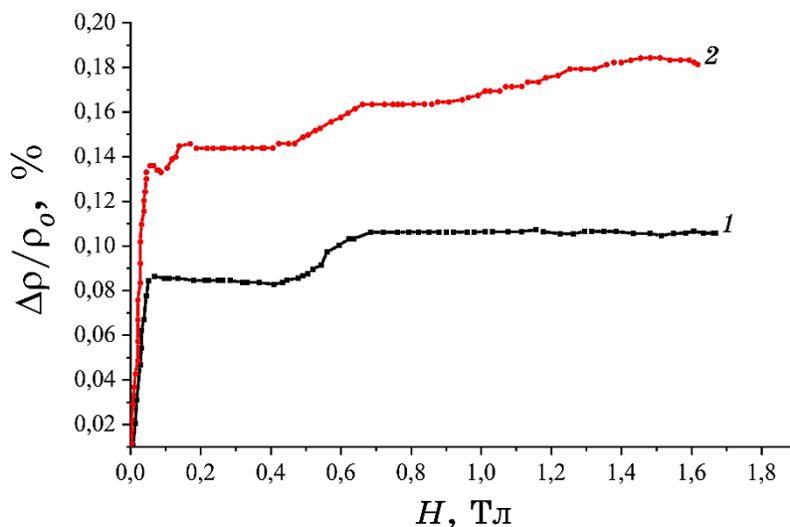


Рис. 1. Залежність магнетоопору $\Delta\rho/\rho_0$ плівки Fe (1) і двошарової структури Fe/Dy₂O₃ (2) від напруженості зовнішнього магнетного поля H , паралельного струму J , що протікає через зразок: $H\parallel J$.¹

($P = 5 \cdot 10^{-3}$ Па, $V = 30$ нм/хв, $t = 200^\circ\text{C}$), Dy₂O₃ ($P_{O_2} = 2 \cdot 10^{-2}$ Па, $V = 30$ нм/хв, $t = 25^\circ\text{C}$). Шари Fe мали полікристалічну, а Dy₂O₃ — аморфну структуру. Товщина шарів Fe та Dy₂O₃ дорівнювала 80 нм.

На рисунку 1 представлено залежність МО $\Delta\rho/\rho_0$ плівки Fe (1) та двошарової структури Fe/Dy₂O₃ (2) від напруженості зовнішнього магнетного поля H . З даного рисунка видно, що після осадження оксиду РЗМ магнетоопір $\Delta\rho/\rho_0$ плівки Fe зростає в середньому в 1,6 рази. Це може бути викликано наявністю магнетної взаємодії між Fe та Dy₂O₃. Оскільки електричний опір шару Dy₂O₃ ($1,67 \cdot 10^4$ Ом·см) на десять порядків вищий, аніж у Fe ($9,8 \cdot 10^{-6}$ Ом·см), то шар оксиду РЗМ не може вплинути на величину МО зразка. Крім того, плівка Fe є суцільною, і її провідність залишається металічною як без шару, так і з шаром Dy₂O₃; тому зміна характеру провідності після осадження оксиду РЗМ не може бути причиною зміни МО, що спостерігається на рис. 1. Вплив незбігу параметрів структури контактних шарів Fe та Dy₂O₃ на МО шару заліза також малоімовірний, оскільки структура шару Dy₂O₃ є аморфною. Таким чином, рис. 1 є свідченням наявності магнетної взаємодії між Fe та Dy₂O₃. У цьому випадку, вірогідно, основну роль відіграє непряма обмінна взаємодія (суперобмін через Оксиген) в результаті гібридизації орбіталей d -металу з орбіталями f -металу за участю орбіталей Оксигену в інтерфейсі [8].

На підставі відомого виразу, що встановлює зв'язок між МО $\Delta\rho/\rho_0$ плівки феромагнетика Fe та її намагнетованістю I [9]:

$$\Delta\rho/\rho_0 \propto I^2, \quad (1)$$

можна зробити висновок про зміну намагнетованості металу, викликаной магнетною взаємодією між Fe та Dy_2O_3 в області їхнього контакту.

2.3. Магнетооптичні властивості наноплівкових структур Fe, Co, Ni/ПЕТ

Експериментальні дослідження показали збільшення ефективного магнетного моменту за умови використання в якості підкладинки матеріалів, що не містять *f*-метали, наприклад, полімеру ПЕТ [10]. Плівки *d*-металів — Fe, Co, Ni, осаджені на полімерну підкладинку ПЕТ, утворюють двошарову структуру Fe, Co, Ni/ПЕТ, яка здатна обертати площину поляризації світла, що проходить через неї (Фарадеїв ефект) під дією зовнішнього магнетного поля. У випадку нормального напрямку падіння світла, а також вектора зовнішнього магнетного поля до поверхні даної структури та намагнетованості *d*-металу кут повороту площини поляризації світла, що проходить, може бути описаний формулою [11], модифікованою для структури Fe, Co, Ni/ПЕТ:

$$\varphi_{Me} = -\text{Re} \left\{ n^{-1} \alpha I \left[\lambda^{-1} \pi h - i (4n)^{-1} (r_{21} - r_{23}) \right] \right\}, \quad (2)$$

де λ — довжина хвилі світла, h — товщина плівки металу, n — коефіцієнт заломлення, $\alpha = \text{const}$, I — намагнетованість; індекси 1, 2 та 3 відповідають середовищам: повітря, метал Fe, Co, Ni та ПЕТ відповідно; елементи матриці відбивання $\|r_{ik}\|$ знаходяться за допомогою Френелевих формул:

$$r_{ik} = (n_i + n_k)^{-1} (n_i - n_k); \quad (3)$$

n_i та n_k — показники заломлення середовищ *i* та *k*.

При виведенні формули (2) прийнято, що плівка та підкладинка є ізотропними середовищами; плівка при цьому достатньо сильно поглинає світло, а багаторазовим відбиванням світла в ній можна знехтувати. Як видно з формули (2), кут Фарадейового повороту двошарової системи прямо пропорційний товщині плівки металу h та її намагнетованості I .

На рисунку 2 представлено залежність кута Фарадейового повороту двошарових структур Fe, Co, Ni/скло та Fe, Co, Ni/ПЕТ від товщини шарів металу. Шари Fe, Co, Ni наносились електронно-променевим випаровуванням хемічно чистих металів за таких умов: $P = 5 \cdot 10^{-3}$ Па, $V = 10\text{--}20$ нм/хв, $t = 20^\circ\text{C}$.

Як видно з рис. 2, зберігається зменшення величини φ_{Me} при переході від Fe до Co та Ni, що відповідає зменшенню намагнетованос-

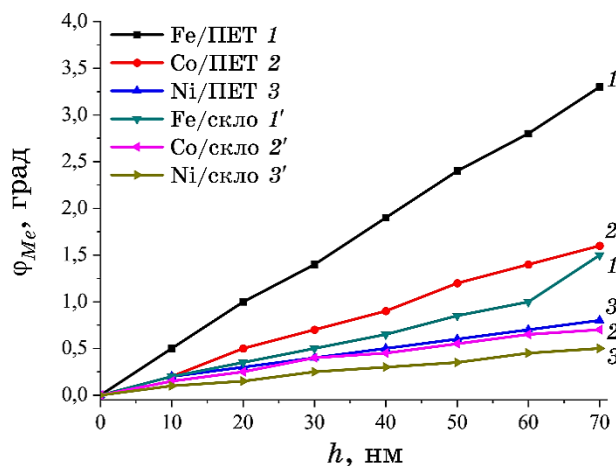


Рис. 2. Залежність Фарадейового кута від товщини плівок Fe, Co, Ni, осаджених на підкладках з ПЕТ і скла. Магнетне поле напруженістю у 0,2 Тл лежить у площині структури.²

ти цих металів. Однак на підкладці з ПЕТ кути φ_{Me} значно більші, ніж на магнетноінертному склі. В [10] вважають, що це може бути викликано взаємодією, що відбувається між ПЕТ і металом, та приводить до, наприклад, росту механічних напружень в острівцях плівки, які стимулюють підсилення Фарадейового ефекту. В такому випадку рис. 2 є очікуваним підтвердженням впливу полімерної підкладки ПЕТ на магнетооптичні властивості тонких плівок з Fe, Co, Ni, що на ній розташовані.

2.4. Феромагнетний резонанс наноструктур Fe/діамагнетик

В [12] описано методику, яка використовує феромагнетний резонанс (ФМР) для міряння намагнетованості насити I надтонких феромагнетних плівок. Він був використаний для визначення відношення намагнетованості насити наноплівок Fe, розташованих у структурах Ag/Fe/Ag, Au/Fe/Ag, Cu/Fe/Ag, Pd/Fe/Ag і Ni/Fe/Ag, відносно фонові плівки Au/5,7MLFe/Ag, де ML — одноатомовий шар. Значення намагнетованості насити, одержані з виразу

$$2\pi f/\gamma = H + I, \quad (4)$$

де f — мікрохвильова частота ФМР, γ — гіромагнетне відношення, H — резонансне магнетне поле, перпендикулярне до площини плівки, мали загальну похибку міряння, трохи більшу за 1%. Всі міряння ФМР проводили за температури у 77 К з метою вивчення тео-

ретичних прогноз того, що атоми Fe, розташовані на поверхнях і в інтерфейсах поблизу чи то біля них, повинні мати посилені магнетні моменти порівняно з атомами Fe в основному масиві. Усі плівки мали співвідношення моментів більше 1,0 ($1,06 \pm 0,01$ – $1,12 \pm 0,01$). На думку авторів [12] це свідчить про те, що атоми Fe в інтерфейсі наноплівки мають посилені магнетні моменти.

3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Контакт наноплівки Fe, Co, Ni/РЗМ приводить до підвищення намагнетованості системи в порівнянні з наноплівками чистих металів, що пояснюється d/f -взаємодією. У разі покриття наноплівки Fe, Co, Ni немагнетними плівками, — оксидами РЗМ, діамagnetними металами (Cu, Ag, Au), парамагнетиком (Pd), полімером (ПЕТ), — експериментально також виявлено ефект підвищення магнетних властивостей систем. Ефект підвищення магнетних властивостей останніх систем можна пояснити не тільки наявністю d/f -взаємодії, але й іншими механізмами, наприклад, додатковим поверхневим індукуванням магнетизму домішками та вакансіями [13]. Істотним є те, що в [12] діамagnetні метали осаджувалися на недосконалу наноплівку. Шар Fe складав від 5,5 до 10,9 товщин його моношару. При цьому складаються умови для утворення вакансій в інтерфейсному шарі. В [13] теоретично показано, що парна взаємодія ідентичних поверхневих дефектів (двох двозарядних домішок або вакансій з двома електронами або дірками) поблизу плоскої поверхні діє як магнетні дефекти з максимальною обмінною енергією на віддалі між дефектами $y \cong 5$ –25 нм. В структурах, що містять полімер, також можлива взаємодія між магнетними моментами d -металів і молекулярними групами полімеру.

4. ВИСНОВКИ

На магнетні властивості наноплівкових структур $3d$ -метал (Fe, Co, Ni)/ $4f$ -метал впливає d/f -взаємодія в їхньому інтерфейсі. У випадку наноструктур $3d$ -метал/оксид РЗМ, вірогідно, роль відіграє непряма обмінна d/f -взаємодія (суперобмін через Оксиген) в результаті гібридизації орбіталей $3d$ -металу з орбіталями $4f$ -металу за участю орбіталей Оксигену в інтерфейсі. Однак, не виключена концепція теорії індукованих поверхневих магнетних вакансій. Питання про те, який з цих механізмів найсильніше впливає на магнетні властивості, потребує подальшого опрацювання.

У наноструктурах $3d$ -метал/ПЕТ, діамagnetні та парамагнетні метали d/f -взаємодія вочевидь виключена. Тому зміну їхніх магнетних властивостей у порівнянні з властивостями використаних ме-

талів, вірогідно, зумовлено виникненням в інтерфейсі індукованих поверхневих магнетних вакансій або взаємодією магнетних моментів $3d$ -металів і молекулярних груп полімеру.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. D. Lobov, *Magnitooptika Mnogosloynnykh Obmenno-Svyazannykh Nanos- truktur s Gigantskimi Anomaliyami Magnitotransportnykh Svoistv* [Magnetoop- tics of Multilayer Exchange-Coupled Nanostructures with Giant Anomalies of Magnetotransport Properties] (Abstract of a Thesis for the Degree of Doctor of Phys.-Math. Sciences) (Yekaterinburg: Inst. of Metal Physics: 2018) (in Russian).
2. F. Hellman, A. Hoffmann, Y. Tserkovnyak et al., *Rev. Mod. Phys.*, **89**, No. 2: 025006 (2017); <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.89.025006>
3. S. P. Turanskaya, A. D. Chetyrkin, I. V. Dubrovin, V. V. Turov, and P. P. Gorbik, *Poverkhnost'*, **3**, No. 18: 343 (2011) (in Russian).
4. D. Denny Tang and Yu.-T. Lee, *Magnetic Memory. Fundamentals and Tech- nology* (Cambridge: Cambridge University Press: 2010).
5. A. Yelon, *Interactions in Multilayer Magnetic Films. Physics of Thin Films - Advances in Research and Development. Vol. 6* (Eds. M. H. Francombe and R. W. Hoffman) (New York: Academic Press, Inc.–Elsevier: 1971), p. 205; <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-533006-0.50011-6>
6. *Magnetizm Nanosistem na Osnove Redkozemelnykh i 3d-Perekhodnykh Metal- lov* [Magnetism of Nanosystems Based on Rare Earth and $3d$ -Transition Metals] (Ed. V. O. Vaskovskiy) (Yekaterinburg: Uralskiy Univ.: 2007) (in Russian).
7. *Fiziko-Khimicheskie Svoistva Okislov: Spravochnik* [Physicochemical Proper- ties of Oxides: Handbook] (Ed. G. V. Samsonov) (Moscow: Metallurgiya: 1978) (in Russian).
8. A. M. Kasumov, V. M. Karavaeva, A. A. Mikitchenko, K. O. Shapoval, M. A. Perepelitsia, and G. V. Lashkariev, *Powder Metallurgy and Metal Ce- ramics*, **57**, Nos. 5–6: 325 (2018).
9. S. V. Vonsovsky, *Magnetizm* [Magnetism] (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).
10. K. O. Shapoval, A. M. Kasumov, and G. V. Lashkarev, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 6: 815 (2017) (in Russian); <https://doi.org/10.15407/mfint.39.06>
11. A. K. Zvezdin and V. A. Kotov, *Magnitooptika Tonkikh Plyonok* [Magne- tooptics of Thin Films] (Moscow: Nauka: 1988) (in Russian).
12. Z. Celinski, K. B. Urquhart, and B. Heinrich, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **166**, Iss. 1–2: 6 (1997); [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(96\)00428-3](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(96)00428-3)
13. A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, M. D. Glinchuk, and R. Blinc, *Phys. B*, **406**: 1673 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.01.039>

*I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine,
3, Krzhyzhanovs'ky Str.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. Dependence of the magnetoresistance $\Delta\rho/\rho_0$ of the Fe film (1) and the two-layer Fe/Dy₂O₃ structure (2) on the external magnetic field strength \mathbf{H} parallel to the current \mathbf{J} flowing through the sample: $\mathbf{H}\parallel\mathbf{J}$.

² Fig. 2. Dependence of the Faraday angle on the thickness of Fe, Co, Ni films deposited on PET and glass substrates. A magnetic field of 0.2 Tl lies in the plane of the structure.