

Двухкомпонентная намагниченность тонких пленок $\text{Pd}_{99}\text{Fe}_{01}$

В. В. Больгинов, О. А. Тихомиров, Л. С. Успенская¹⁾

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 3 ноября 2016 г.

После переработки 8 декабря 2016 г.

Впервые представлены магнитометрические измерения пленок PdFe толщиной 5–40 нм. Установлено, что по мере уменьшения толщины пленок имеет место не только понижение температуры перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние и уменьшение намагниченности насыщения, но и принципиально изменяются свойства: изменяется вид температурных зависимостей намагниченности, появляется сильная полевая зависимость температуры Кюри, а в нулевом поле выявляются две температуры перехода. Мы полагаем, что обнаруженные эффекты объясняются переходом от трехмерного распределения ферромагнитных кластеров, группирующихся вокруг примесных атомов железа, к двумерному, и подтверждают модель примесного ферромагнетизма Коренблита и Шендера.

DOI: 10.7868/S0370274X17030055

Сплавы $\text{Pd}_{1-x}\text{Fe}_x$ с низкой концентрацией атомов железа привлекают внимание исследователей с начала 60-х гг. 20 века [1, 2]. Сплав остается ферромагнитным материалом при уменьшении концентрации железа вплоть до 0.1 ат.%. При этом, несмотря на уменьшение температуры Кюри T_C и спонтанной намагниченности материала M_s , величина магнитного момента, приходящаяся на один атом Fe, возрастает и достигает $12\mu_B$ на атом (при расчетной спиновой поляризации $\sim 3\mu_B$). Эти данные интерпретируются как эффективная спиновая поляризация атомов палладия примесными атомами железа, причем измеряемая намагниченность соответствует поляризации примерно 200 ближайших атомов Pd [3]. Выполненные до последних лет исследования касались в основном свойств объемных материалов и керамик ([4–9] и ссылки в них), в то время как работ по исследованию магнитных свойств тонких пленок совсем немного [10–12].

Однако в последние годы рассматривается возможность практического применения ультратонких пленок слабых магнито-мягких ферромагнетиков в криоэлектронике – новом, интенсивно развивающемся направлении электроники [13–15]. Невысокая намагниченность и малая коэрцитивность позволяют использовать такие ферромагнетики и, в частности, $\text{Pd}_{99}\text{Fe}_{01}$ в качестве прослойки между двумя сверхпроводящими слоями в гибридных структурах сверхпроводник–ферромагнетик–сверхпроводник для управления сопротивлением и фазой сверхпроводящего тока слабыми магнитными полями

[10, 12, 16–18]. При таких применениях критически важным параметром является толщина магнитного слоя, которая должна быть сравнима с длиной когерентности куперовских пар в этом слое.

Очевидно, что свойства тонких пленок $\text{Pd}_{99}\text{Fe}_{01}$ могут существенно отличаться от уже известных для объемных материалов. Близость поверхности, где параметры анизотропии и обмена отличаются от объемных, напряжения на интерфейсе и многие другие факторы влияют на магнитные свойства пленок. Ситуация усугубляется тем, что косвенное обменное взаимодействие между атомами железа в $\text{Pd}_{99}\text{Fe}_{01}$ носит перколяционный характер и может быть существенно затруднено при переходе от трехмерного распределения примесных атомов к квазидвумерному. Например, недавно нами было показано, что в двухслойных структурах $\text{Pd}_{99}\text{Fe}_{01}/\text{Nb}$ магнитная однородность пленок $\text{Pd}_{99}\text{Fe}_{01}$ нарушается, и при толщине порядка 40 нм пленки демонстрируют свойства, соответствующие парамагнитной матрице Pd с вкраплениями зерен, по составу близких к Pd_3Fe [19, 20]. В данной работе мы исследуем магнитные свойства пленок $\text{Pd}_{99}\text{Fe}_{01}$ толщиной 5–40 нм, изготовленных на оксидированных кремниевых подложках. Мы показываем, что несмотря на то, что все пленки толщиной $d > 10$ нм являются ферромагнитными, их свойства критическим образом изменяются при толщине $d > 30$ нм. Полученные результаты мы связываем с существованием двух механизмов формирования спонтанного магнитного момента в неупорядоченных системах (Коренблит, Шендер [21]) и изменением соотношения их вклада в намагниченность с изменением толщины пленок.

¹⁾e-mail: uspenska@issp.ac.ru

Эксперименты проводились на пленках $\text{Pd}_{99}\text{Fe}_{01}$, осажденных на подложку из оксидированного кремния методом ионно-плазменного ВЧ-распыления. Базовый вакуум составлял $2 \cdot 10^{-6}$ мбар, давление аргона при распылении $1.5 \cdot 10^{-2}$ мбар, скорость осаждения пленки $2 \text{ \AA}/\text{с}$. Перед напылением проводилась ионная очистка подложки при давлении аргона $1.5 \cdot 10^{-2}$ мбар в течение 3 мин. Зависимости $M(H)$ и $M(T)$ измерялись с помощью СКВИД-магнитометра [22] в продольном магнитном поле. Температура Кюри T_C для пленки каждой толщины определялась по исчезновению нелинейности на зависимости напряжения Холла от магнитного поля $V_H(H)$ [17, 19]. Анизотропия и однородность магнитных свойств исследовались методом магнитооптической визуализации распределения индукции (МО) с помощью пленок иттрий-железистого граната, помещаемых на исследуемый образец, как это делалось и ранее [19, 20]. Чувствительность МО по индукции ≈ 1 Гс, разрешение ≈ 1 мкм. Основные эксперименты выполнялись на пленках толщиной $d = 20, 25$ и 40 нм. Согласно холловским измерениям, $T_C(d)$ для наших образцов было 5.5, 7.5 и 12 К, соответственно. Ранее было показано, что зависимость $T_C(d)$ для пленок $\text{Pd}_{99}\text{Fe}_{01}$ нелинейна: возрастающая, начиная с толщины пленки $d \approx 10$ нм, имеет излом при $d_c \approx 30$ нм и переходит на более пологую зависимость от толщины [19]. Таким образом, можно было ожидать, что свойства образцов толщиной больше и меньше d_c могут отличаться.

На рис. 1а представлены температурные зависимости намагниченности $M(T)$, измеренные при охлаждении и нагреве пленок толщиной 40 и 20 нм от $T = 40$ К в постоянном магнитном поле 0.6–45 Э. Отчетливо видно, что зависимости $M(T)$ для пленок 40 и 20 нм существенно отличаются. Для толстой пленки эти зависимости, измеренные в слабых полях 2 и 5 Э, имеют классический, типичный для обычных ферромагнетиков вид – спадающие с температурой куполообразные кривые с достаточно резким перегибом при температуре $T_k \approx T_C$ (рис. 1а, кривые 4, 5). Увеличение поля до 45 Э приводит к спрямлению купола, небольшому размыванию перехода и смещению T_k примерно на 1 град (рис. 1а, кривая 6). Зависимости $M(T)$, измеренные при охлаждении в поле и при нагреве практически совпадают. Для тонкой пленки только зависимость $M(T)$, измеренная в слабом магнитном поле 0.6 Э, имеет типичный для классического ферромагнетика вид с перегибом вблизи 4.5 К, что на градус ниже T_C , определенной по холловским измерениям (рис. 1а, кривая 1). В больших

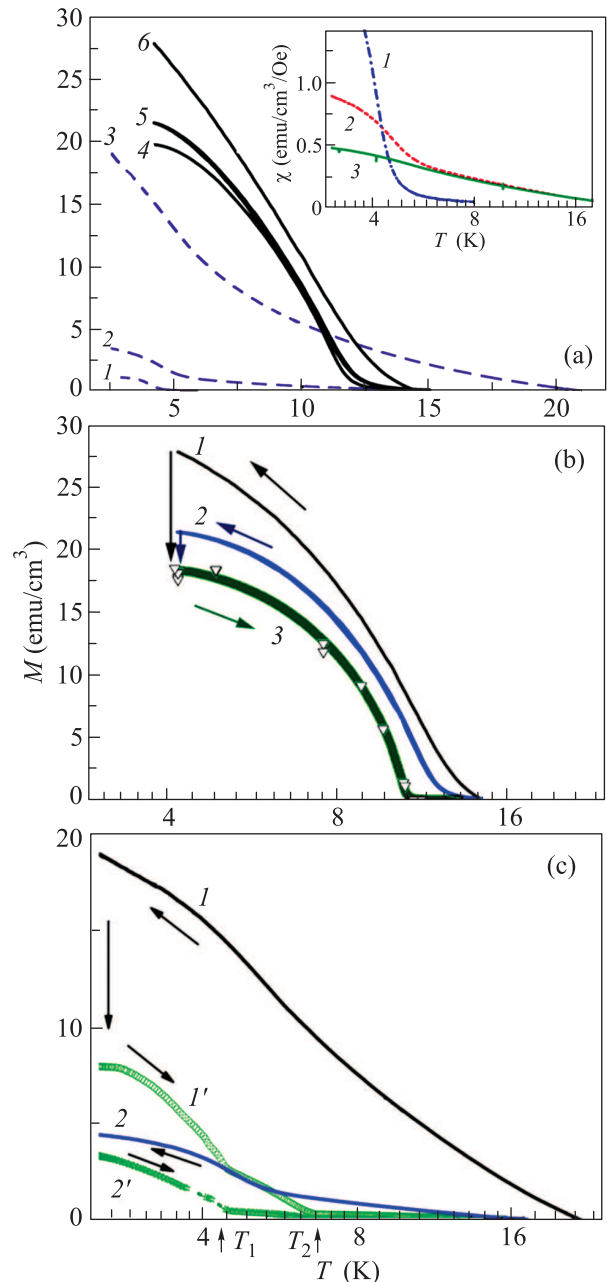


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – $M(T)$ для пленок толщиной $d = 20$ нм, измеренные при охлаждении при $H = 0.6, 5, 40$ Э соответствуют кривым 1–3, и толщиной $d = 40$ нм при $H = 2, 5, 45$ Э соответствуют кривым 4–6; на вставке дана зависимость $\chi(T)$, соответствующая кривым 1, 2, 3; (б) – $M(T)$ для пленки $d = 40$ нм при охлаждении при $H = 45$ Э (кривая 1 и 5 Э (кривая 2), и при отогреве при $H = 0$ после охлаждения при $H = 45$ и 5 Э (кривая 3, совпадают). (с) – $M(T)$ для пленки $d = 20$ нм при охлаждении при $H = 40$ Э (кривая 1) и 5 Э (кривая 2), а также при отогреве при $H = 0$ после охлаждения при $H = 40$ Э (кривая 1') и 5 Э (кривая 2')

полях переход размывается, $M(T)$ становится вогнутой кривой, точка перегиба смещается к 7 К (рис. 1а, кривые 2, 3). При этом парамагнитная составляющая начинает давать значительный вклад в намагниченность пленки, о чем свидетельствуют зависимости магнитной восприимчивости от температуры $\chi(T)$, совпадающие для измерений в поле 5 и 40 Э при $T > T_C$ (вставка на рис. 1а, кривые 2, 3). Отметим, что обратная восприимчивость $1/\chi$ не является линейной функцией температуры по крайней мере до 24 К (график $\chi(T)$ дан в полулогарифмическом представлении). Таким образом, в относительно небольшом магнитном поле, величиной всего 40 Э, точка перегиба на зависимостях $M(T)$ смещается в сторону увеличения температуры на 1 град. (8% величины) для пленки толщиной 40 нм и на 2.5 град. (40% величины) для пленки толщиной 20 нм.

Различие свойств тонких и толстых пленок особенно сильно проявляется при их отогреве в нулевом поле, следующим за охлаждением в поле (рис. 1б, с). Намагниченность всех пленок уменьшается при выключении внешнего поля. Однако для толстой пленки остаточная намагниченность имеет одну и ту же величину, независимо от того, осуществлялось ли охлаждение в поле 45 Э или всего 2 Э (рис. 1б, кривые 1, 2), и получающаяся при последующем нагреве зависимость $M(T)$ имеет классический куполообразный вид (рис. 1б, кривая 3) с резким переходом при 11 К, т.е. несколько ниже T_C , определенной по данным эффекта Холла. Для тонкой пленки остаточная намагниченность зависит от величины поля, в котором проводилось охлаждение (рис. 1с, кривые 1, 1' и 2, 2') и, кроме того, вид кривых $M(T)$ отличен от зависимостей, полученных в поле. На $M(T)$ вместо одного перегиба при $T = T_k$ появляются два излома, имеющие место при $T_1 \approx 4.5$ К и $T_2 \approx 7$ К.

При $T < T_C$ все пленки демонстрируют типичные для ферромагнетиков петли гистерезиса $M(H)$ (рис. 2). Особенностью данных петель является их трансформация при изменении температуры. По мере приближения к T_C гистерезисная часть петли сужается и, соответственно, увеличивается область обратимого перемагничивания, связываемая обычно с процессами вращения вектора намагниченности. Для толстых пленок низкотемпературные петли более "прямоугольны", чем для тонких. Заметим, что показанные петли гистерезиса снимались на длинных прямоугольных образцах с соотношением геометрических размеров 6 (5) : 1 : 0.00004 (0.00002). Для контроля были измерены петли на наиболее "ферромагнитном" (толщиной 40 нм) образце квадратной формы. Ни форма петли, ни ее наклон, ни

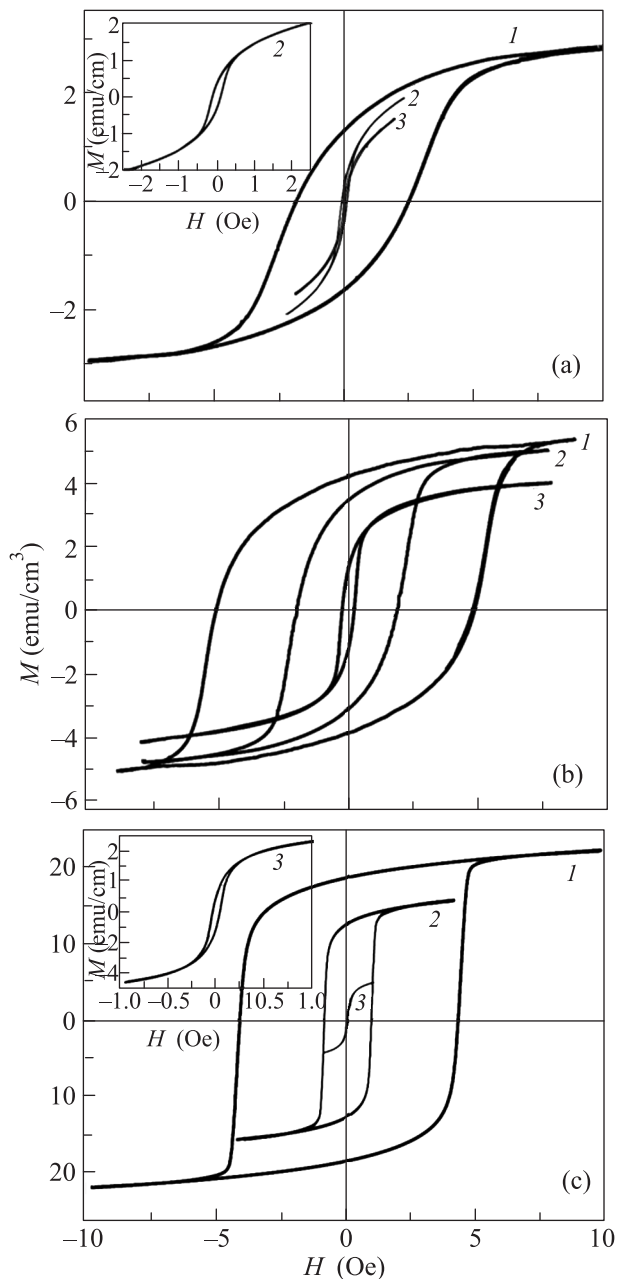


Рис. 2. Зависимость $M(H)$ для пленок толщиной 20 нм (а), снятые при $T = 2.5, 3.7, 4.1$ К – кривые 1–3, толщиной 25 нм (б) при $T = 2.1, 2.9$ и 4.2 К – кривые 1–3 и толщиной 40 нм (с) при $T = 4.1, 7.6, 10.6$ К – кривые 1–3

коэрцитивность не изменились, таким образом, имеющийся наклон восходящей и нисходящей ветвей петли гистерезиса не связан с геометрическим фактором.

Зависимость коэрцитивности от температуры $H_c(T)$ для пленок трех толщин приведена на рис. 3: коэрцитивность плавно уменьшается при повыше-

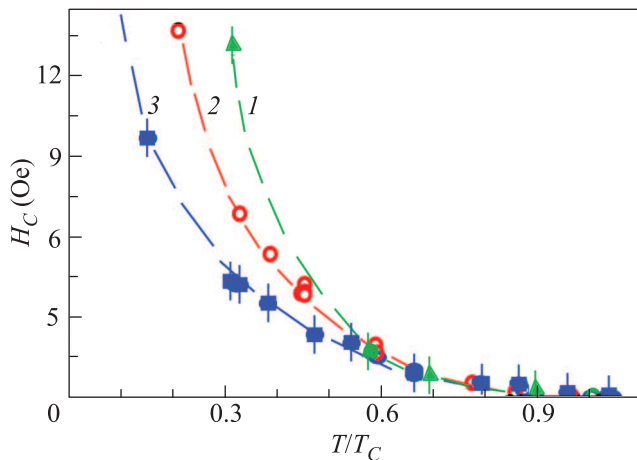


Рис. 3. (Цветной онлайн) Уменьшение коэрцитивности с температурой для пленок толщиной 20, 25 и 40 нм (кривые 1–3)

нии температуры и падает до нуля при $T \simeq T_C$. При этом в области температур $(0.2-1)T_C$ для пленки толщиной 40 нм, $(0.4-1)T_C$ для пленки толщиной 25 нм, $(0.6-1)T_C$ для пленки толщиной 20 нм зависимость $H_c(T)$ спрямляется в обратной шкале температуры.

Итак, пленки $\text{Pd}_{99}\text{Fe}_{01}$ толщиной 20–40 нм обладают ферромагнитными свойствами в диапазоне температур ниже соответствующего $T_C = 5.5, 7.5$ и 12 К для $d = 20, 25$ и 40 нм. Процесс перемагничивания этих пленок характеризуется наличием гистерезиса и длинным участком обратимого перемагничивания (см. рис. 2). С помощью МО было установлено, что пленки изотропны, не имеют анизотропии в поле ни при перемагничивании, ни по остаточной намагниченности, в процессе перемагничивания доменные границы обнаружены не были. Изменение формы образца с длинной полоски на квадрат не влияло на наклон петель гистерезиса. Поэтому естественно предположить, что в пленках, выращенных как на кремнии, так и на ниобии [19, 20, 23], имеются ферромагнитные кластеры, группирующиеся вокруг примесных атомов железа, и на “быстром” участке перемагничивания происходит скачкообразное переключение направления намагниченности в крупнейших кластерах, характеризующихся наличием спонтанной намагниченности и кристаллографической анизотропии. Далее, по мере увеличения поля, последовательно перемагничиваются более мелкие ферромагнитные кластеры, коэрцитивность которых растет пропорционально уменьшению размера, как и в ферромагнитных частицах [24]. Одновременно идет намагничивание мельчайших, суперпара-

магнитных кластеров. В пользу представления о субмикронных ферромагнитных и суперпарамагнитных кластерах, погруженных в парамагнитную матрицу, говорят и другие результаты, в частности, большой вклад парамагнитной составляющей в магнитную проницаемость пленок, особенно тонких. Обменное взаимодействие в разбавленных железом сплавах палладия имеет перколяционную природу [21]. Для эффективного взаимодействия двух случайно помещенных магнитных атомов необходимо наличие достаточного числа траекторий, связывающих эти атомы через изначально парамагнитную среду. В достаточно тонких пленках, где число возможных соседей в одном из направлений относительно невелико, мала и плотность этих траекторий, в результате чего растет вероятность разрушения обменных связей возможными дефектами и тепловыми флуктуациями. Таким образом, по мере уменьшения толщины пленок трехмерный магнетизм начинает разрушаться и возрастает парамагнитный вклад.

Наиболее интересным представляется результат появления новой критической температуры, при которой наблюдается излом на зависимости $M(T)$ при нагреве (см. рис. 1с). Первое естественное предположение, что при $T = T_1$ поле H_c становится меньше M , поэтому происходит быстрое размагничивание, не верно, так как при разной остаточной намагниченности переход происходит при одной и той же температуре (кривые 1' и 2' на рис. 1с). Следующее объяснение: в пленках в результате случайного распределения атомов железа имеются ферромагнитные кластеры $\text{Pd}_{1-x}\text{Fe}_x$ и небольшое количество кластеров атомов Fe, при $T = T_1$ исчезает ферромагнитное упорядочение первой фазы, а при $T = T_2$ – второй фазы. Однако радиус суперпарамагнитной блокировки наночастиц Fe [25] при $T = 7$ К составляет $\simeq 3$ нм, т.е. сотни атомов Fe при его средней концентрации всего 1% должны случайно собраться, чтобы такие кластеры могли образоваться, а это очень маловероятно. Нам представляется, что наиболее вероятен сценарий, рассмотренный в [21] и учитывающий природу ферромагнетизма в сплаве $\text{Pd}_{1-x}\text{Fe}_x$. Возникновение примесного ферромагнетизма обусловлено косвенным взаимодействием примесных спинов через сильно скоррелированные электроны в узкой d -зоне Pd. В качестве основных рассматриваются две компоненты плотности магнитного момента m_1 и m_2 . Первая обусловлена вкладом в обменный интеграл малых волновых чисел k и спадает с расстоянием как экранированный кулоновский потенциал. Вторая дальнедействующая происходит от вклада больших k , носит осциллирующий

характер в соответствии с обычной формулой РК-КИ (Рудермана–Киттеля–Касуи–Иосиды). Основной вклад в суммарный магнитный момент дает компонента m_1 , вклад m_2 существенно меньше, однако эта компонента является более дальнедействующей. Поэтому m_2 может оказаться определяющей, например, при очень малых концентрациях железа, когда расстояние между примесными атомами велико, или когда компонента m_1 отсутствует. В силу различной природы и неодинаковой зависимости от расстояния компоненты m_1 и m_2 должны иметь существенно разные значения эффективной температуры Кюри. Поэтому следует ожидать, что при повышении температуры указанные два механизма будут выключаться не одновременно, а последовательно, один после другого. При этом зависимость намагниченности от температуры может принять вид, качественно подобный наблюдаемому экспериментально (см. рис. 1с). Мы считаем, что наблюдаемые в нашем эксперименте особенности зависимости $M(T)$ связаны именно с наличием двух указанных вкладов в магнитный момент палладия. Приложенное внешнее поле ориентирует магнитные моменты атомов Fe, поляризующие в свою очередь окружающую матрицу Pd. При низких температурах работают оба вклада в обменный интеграл; в районе T_1 один из механизмов подавляется под действием растущих тепловых флуктуаций, и остается только одна компонента, которая выключается при $T = T_2$.

Авторы выражают глубокую благодарность И.Н. Хлюстикovu за помощь в проведении измерений на его уникальном СКВИД-магнетометре и обсуждение результатов. Л.С.У. благодарит И.С. Бурмистрова, А.И. Морозова, В.В. Рязанова и А.А. Фрайермана за содержательное обсуждение результатов. Работа (экспериментальная часть) выполнена в рамках проекта # 14-12-01290 Российского научного фонда. О.А.Т. (теоретическая трактовка результатов) признателен за поддержку в рамках программы РАН “Современные проблемы физики низких температур”. В.В.Б. (технология изготовления PdFe и холловские измерения) благодарит проект РФФИ # 15-02-06743.

1. A. M. Clogston, B. T. Matthias, M. Peter, H. J. Williams, E. Corenzwit, and R. C. Sherwood, *Phys. Rev.* **125**, 541 (1962).
2. J. Crangle and W. R. Scott, *J. Appl. Phys.* **36**, 921 (1965).
3. G. G. Low and T. M. Holden, *Proc. Phys. Soc.* **89**, 119 (1966).

4. B. Heller, K.-H. Speidel, R. Ernst, A. Gohla, U. Grabow, V. Roth, G. Jakob, F. Hagelberg, J. Gerber, S. N. Mishra, and P. N. Tandon, *J. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **142**, 133 (1998).
5. R. V. Chepulsii, S. V. Barabash, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **85**, 144201 (2012).
6. J. Kudrnovský, V. Drchal, S. Khmelevskiy, and I. Turek, *Phys. Rev. B* **84**, 214436 (2011).
7. R. Skomski, A. Kashyap, A. Solanki, A. Enders, and D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.* **107**, 09A735 (2010).
8. Y. Kondo, K. Swieca, and F. Pobell, *J. Low Temp. Phys.* **100**, 195 (1995).
9. Z. Wang, H. P. Kunkel, and G. Williams, *J. Appl. Phys.* **73**, 5674 (1993).
10. M. Schöck, C. Stürgers, and J. van Löhnese, *Eur. Phys. J. B* **14**, 1 (2000).
11. G. C. Papaefthymiou, K. J. Bryden, and J. Y. Ying, *Physica B: Cond. Mat.* **311**, 279 (2002).
12. R. I. Salikhov, I. A. Garifullin, N. N. Garif'yanov, L. R. Tagirov, K. Theis-Brühl, K. Westerholt, and H. Zabel, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 087003 (2009).
13. В. В. Рязанов, *УФН* **169**, 920 (1999).
14. M. Yu. Kupriyanov, A. A. Golubov, and M. Siegel, *Proc. of SPIE* **6260**, 62600S (2006); doi: 10.1117/12.681774.
15. M. G. Blamire and J. W. A. Robinson, *J. Phys: Condens. Matter* **26**, 453201 (2014).
16. H. Z. Arham, T. S. Khaire, R. Loloee, W. P. Pratt, Jr., and N. O. Birge, *Phys. Rev. B* **80**, 174515 (2009).
17. В. В. Больгинов, В. С. Столяров, Д. С. Собанин, А. Л. Карпович, В. В. Рязанов, *Письма в ЖЭТФ* **95**, 408 (2012).
18. Т. И. Larkin, V. V. Bol'ginov, V. S. Stolyarov, V. V. Ryazanov, I. V. Vernik, S. K. Tolpygo, and O. A. Mukhanov, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 222601 (2012).
19. L. S. Uspenskaya, A. L. Rakhmanov, L. A. Dorosinskii, S. I. Bozhko, V. S. Stolyarov, and V. V. Bolginov, *Mater. Res. Express* **1**, 036104 (2014).
20. Л. С. Успенская, А. Л. Рахманов, Л. А. Доросинский, А. А. Чугунов, В. С. Столяров, О. Скрыбина, С. Егоров, *Письма в ЖЭТФ* **97**, 176 (2013).
21. И. Я. Коренблит, Е. Ф. Шендер, *УФН* **126**, 233 (1978).
22. И. Н. Хлюстикov, *Приборы и техника эксперимента* **6**, 167 (1984).
23. I. A. Golovchanskiy, V. V. Bolginov, N. N. Abramov, V. S. Stolyarov, A. Ben Hamida, V. I. Chichkov, D. Roditchev, and V. V. Ryazanov, *J. Appl. Phys.* **120**, 163902 (2016).
24. М. Праттон, *Тонкие ферромагнитные пленки, Судостроение, Ленинград* (1967), гл. 7.
25. J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials Cambridge University Press, N. Y.* (2010), p. 267.