

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ СИСТЕМ Dy/Co ПРИ МАГНЕТРОННОМ НАПЫЛЕНИИ

© 2024 г. Г. В. Пруцков^а, И. А. Субботин^а, Е. А. Кравцов^{б,с}, М. В. Макарова^{б,с,*},
М. А. Миляев^{б,с}, Э. М. Пашаев^а

^аНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

^бИнститут физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

^сУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: makarova@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 13.03.2024 г.

После доработки 09.07.2024 г.

Принята к публикации 14.07.2024 г.

Комбинацией рентгеновских и магнитометрических методов исследований показано, что при магнетронном напылении многослойных периодических систем Dy/Co происходит образование интерметаллидов DyCo₂ и DyCo₃. Основной причиной фазообразования различных интерметаллидов является структурное состояние буферного слоя — кристаллического в случае кристаллической подложки и аморфного в случае стеклянной.

Ключевые слова: металлические магнитные сверхрешетки, перпендикулярная магнитная анизотропия, профили распределения поляризуемости, рентгеновская рефлектометрия и дифрактометрия

DOI: 10.31857/S0015323024100039, **EDN:** JFPBHI

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные металлические периодические системы (МПС) являются перспективными материалами для магнитооптической записи и хранения информации [1]. Один из примеров таких материалов — сверхрешетки переходный металл\редкоземельный металл (ПМ/РЗМ), интерес к которым вырос после того, как появилась возможность переключения магнитного момента системы с помощью фемтосекундного лазерного импульса без приложения внешнего магнитного поля [2–5]. Для этого необходимо выполнение трех условий [2]: антипараллельное упорядочение магнитных моментов подрешеток ПМ и РЗМ, наличие температуры компенсации и перпендикулярной магнитной анизотропии. Сверхбыстрое переключение магнитных моментов наблюдали в сверхрешетках с тонкими слоями Gd/Co, Tb/Co, Ho/CoFe [2] и аморфных сплавах GdFeCo [6], TbCo [7], DyCo и т.п.

Магнитные свойства тонких пленок ПМ/РЗМ (толщиной нескольких нм) существенно зависят от состояния как самих слоев, так и интерфейсов. Характерной особенностью этих систем является наличие неоднородной внутрислойной атомной и магнитной структуры, обусловлен-

ной влиянием таких факторов, как размерные эффекты [8], эффекты близости соседних слоев, межслойное обменное взаимодействие, особенности атомной структуры отдельных слоев и межслойных границ [9], образование аморфного сплава РЗМ–ПМ или интерметаллических соединений [10]. Для понимания физических механизмов, приводящих к возникающим особенностям магнитных свойств систем с сочетанием переходного и редкоземельного металлов, необходимо проведение комплексных структурных исследований, в которых будет получена информация как о внутрислойной структуре, так и о структуре межслойных границ. Ранее мы показали, что МПС Dy/Co представляют собой сплавы с модуляцией состава, в которых имеется не только жесткая периодичность в толщинах и составах, но и взаимная диффузия Co и Dy на межслойных границах, которая приводит к периодическому изменению концентраций компонентов с глубиной [11, 12]. В слоях 2–3 нм при магнетронном распылении наблюдали образование стеклообразного интерметаллического соединения DyCo₂ [12]. Фактически эта периодическая многослойная система демонстрировала чередование слоев DyCo₂ и Co, что и определяет

необычное поведение намагниченности многослойной системы с толстыми слоями.

Выбор подложки для последующего формирования планарных систем может оказывать существенное влияние на их структурное фазообразование. Например, в работе [13] при формировании тонких пленок нитрида тантала на кремниевой и стеклянной подложках было обнаружено образование различных структурных фаз системы Ta–N. Цель работы – исследование влияния материала подложки и буферного слоя на процесс формирования периодических многослойных систем Dy/Co и их магнитные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследования выполнены на двух МПС, выращенных методом высоковакуумного магнетронного распыления на монокристаллических и аморфных подложках. Напыление проводили при комнатной температуре. Образец А представляет собой систему $[\text{Dy}(2 \text{ нм})/\text{Co}(3 \text{ нм})]_{40}$, сформированную на монокристаллической подложке Si (100) с буферным слоем Nb (10 нм) и закрытую сверху слоем Al (10 нм). Периодическая структура образца Б $[\text{Dy}(2 \text{ нм})/\text{Co}(3 \text{ нм})]_{20}$ сформирована на аморфной подложке из стекла, с буферным слоем Ta толщиной 5 нм и закрытую сверху защитным слоем Ta толщиной 3 нм. Отметим, что параметр кристаллической решетки объемного тантала ($Im\bar{3}m$, $a = 0.330256 \text{ нм}$ [14]) лишь незначительно отличается от объемного ниобия ($Im\bar{3}m$, $a = 0.330121 \text{ нм}$). Ниобий и тантал являются парамагнетиками. В итоге были получены два образца, выращенные при одинаковых условиях на различных подложках и буферных слоях.

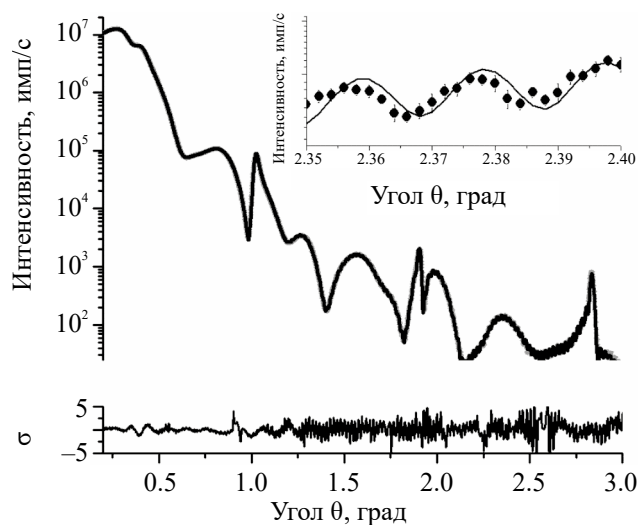


Рис. 1. Теоретические (сплошные) и экспериментальные (точки) кривые рефлектометрии для образца А и кривая невязок σ . На вставке представлен фрагмент кривой в диапазоне 2.35–2.40 град.

Структурные исследования проведены методами рентгеновской рефлектометрии и рентгеновской дифрактометрии. Измерения угловых зависимостей зеркального отражения проведены на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab с вращающимся анодом в $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении. Оптическая схема включала в себя параболическое коллимирующее зеркало и кристаллический монохроматор $2\text{xGe}(220)$. Для уменьшения диффузного рассеяния и повышения соотношения сигнал/шум перед детектором устанавливали узкую щель.

Анализ рефлектометрических данных проведен в рамках ламельного подхода, подробно описанного в [12]. В результате подгонки был восстановлен профиль распределения поляризуемости по глубине структуры. На рис. 1 и рис. 2 показаны экспериментальные и теоретические кривые зеркального отражения для образцов А и Б.

На кривых рис. 1, рис. 2 видны ярко выраженные сверхструктурные пики со средним периодом $\sim 0.85^\circ$. Осцилляции с большим периодом, обусловленные интерференцией рентгеновского излучения от нижней границы защитного слоя, и высокочастотные осцилляции соответствуют интерференции рентгеновского излучения от всей МПС. При этом распределение интенсивности пиков на кривой рентгеновской рефлектометрии позволяет оценить соотношение толщин слоев, составляющих МПС. Повышенное значение фона в области больших углов на кривых рентгеновской рефлектометрии может быть связано как с некогерентным рассеянием, так и с наличием флуоресцентного излучения от диспрозия и кобальта, возбуждаемого падающим $\text{CuK}_{\alpha 1}$.

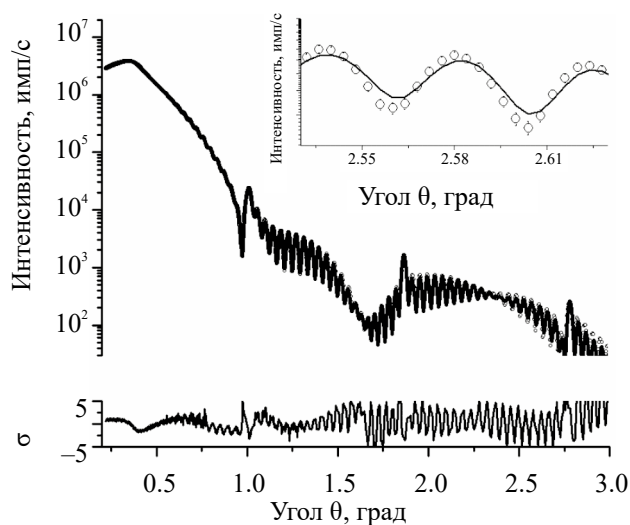


Рис. 2. Теоретические (сплошные) и экспериментальные (точки) кривые рефлектометрии для образца Б и кривая невязок σ . На вставке представлен фрагмент кривой в диапазоне 2.51–2.64 град.

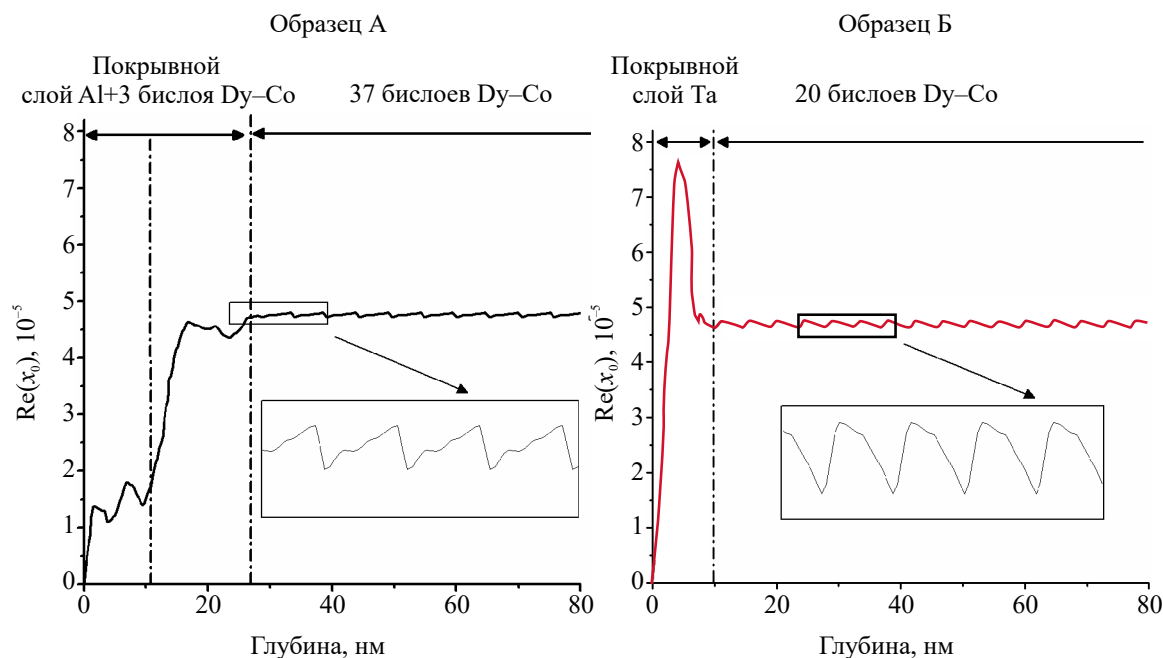


Рис. 3. Профиль распределения реальной части поляризуемости по глубине для образцов А (кристаллическая подложка) и Б (аморфная подложка).

При анализе рефлектограммы от кривой рентгеновской рефлектометрии образца А не удалось получить хорошего согласия с экспериментальными данными, используя модель с номинальными толщинами слоев Dy и Co. Известно, что слой алюминия толщиной 10 нм может не полностью защищать периодическую систему от проникновения атмосферного кислорода [14], что приводит к окислению редкоземельного металла. Поэтому модель была усложнена: распределение поляризуемости последних 3 бислоев перед защитным слоем варьировали отдельно от основной периодической системы. Использование такой модели позволило получить хорошее согласие теоретических и экспериментальных кривых. В результате процедуры подгонки было получено распределение поляризуемости по глубине (рис. 3).

Анализ угловой зависимости интенсивности зеркального отражения от образца Б проводили, используя модель с номинальными толщинами слоев без варьирования отдельных периодов МПС. В результате удалось получить хорошее согласие теоретической и экспериментальной кривых, что может свидетельствовать о хороших покрывных качествах слоя Ta, который не позволяет кислороду проникнуть в структуру и вызвать окисление редкоземельного элемента.

Для системы Dy 2 нм/Co 3 нм среднее значение поляризуемости [12] находится близко к $\bar{\chi}_0 = 4.477 \cdot 10^{-5}$. Профили распределения поляризуемости одного периода для образцов А и Б представлены на рис. 4. Видно, что полученные профи-

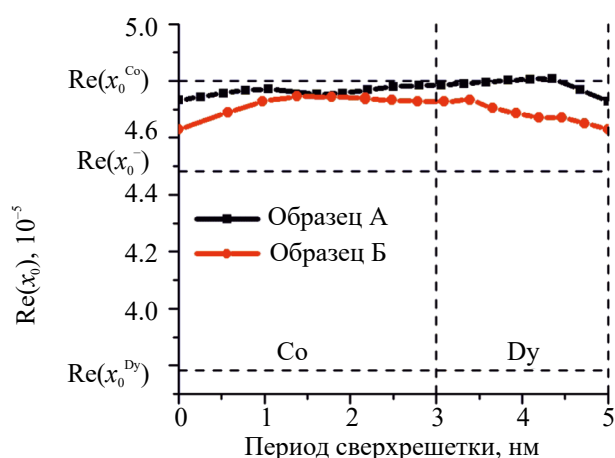


Рис. 4. Профиль распределения реальной части поляризуемости внутри одного периода. Штриховыми линиями отмечены значения реальной части поляризуемости для чистых элементов Dy, Co и среднее значение реальной части поляризуемости для системы Dy 2 нм/Co 3 нм.

ли поляризуемости для обоих образцов находятся выше линии среднего значения поляризуемости $\bar{\chi}_0$, при этом распределение поляризуемости в периоде для образца А отличается от образца Б.

Такое поведение профилей нельзя объяснить в рамках модели с диффузно-перемешанными слоями. Вероятно, в исследуемых образцах наблюдается перемешивание слоев кобальта и диспрозия между собой на границе и/или в объеме с возможным образованием интерметаллидов различного состава. Согласно фазовой диаграмме состояний системы Dy–Co [15], при температуре $T=290$ К

образовываются следующие интерметаллиды: DyCo_2 , DyCo_3 , $\text{Dy}_{12}\text{Co}_7$ и Dy_2Co_7 . Расчетные значения поляризуемости для DyCo_2 и Co близки, что и наблюдается на профиле распределения поляризуемости для образца А. Таким образом, образец А может быть описан как состоящий преимущественно из слоев интерметаллида DyCo_2 и слоев Co. В образце Б ситуация другая, коэффициенты поляризуемости в слоях Dy и Co немного меньшие, чем в образце А, но больше, чем среднее значение поляризуемости χ_0 ($\chi_0 = 4.477 \cdot 10^{-5}$). Это может указывать на то, что в результате взаимодиффузии металлов образовался другой интерметаллид с меньшей поляризуемостью. Следовательно, необходимо уточнение фазового состава.

Для определения фазового состава исследуемых образцов проанализированы кривые дифракционного отражения (КДО), измеренные как в геометрии скользящего падения при различных углах входа падающего излучения, так и в стандартной θ - 2θ -геометрии на дифрактометре PANalytical Empyrean Series 2 с использованием $\text{CoK}_{\alpha 1}$ -излучения. При этом КДО в геометрии скользящего падения более чувствительна к структурным особенностям приповерхностных слоев, а КДО в θ - 2θ -геометрии — к более глубоким слоям.

Исследования показали (рис. 5), что при θ - 2θ -съемке на КДО для образца А наблюдаются пики от Nb и Si, что указывает на кристаллическое состояние буфера и подложки. В то же время КДО для образца Б не содержит дифракционных пиков, не только от подложки, но и буферного слоя Ta. Согласно [16, 17], при напылении тонкого (до 2 нм) слоя Ta на некристаллическую подложку формируется аморфный слой Ta, при увеличении толщины слоя Ta выше 2 нм — тетрагональная кристаллическая решетка β -фазы Ta. В соответствии с этим, можно предположить, что в

слое Ta существует переход от аморфного к нанокристаллическому β -Ta-состоянию. Дифракционных пиков от возможных структурных фазообразований в МПС, измеренных в стандартной геометрии на КДО для обоих образцов не наблюдается, вероятно, из-за их малых толщин слоев.

Рентгенофазовый анализ данных дифракции при фиксированном угле скольжения рентгеновского излучения на исследуемые образцы $\omega=1^\circ$ (рис. 6) подтвердил наличие фазы с кубической решеткой DyCo_2 в образцах А и Б. Наиболее ярко выражены дифракционные пики DyCo_2 (220) и (222). Для образца Б на КДО наблюдаются дифракционные пики, которые могут быть идентифицированы как дифракционные отражения от DyCo_2 и DyCo_3 . Наличие гексагональной фазы DyCo_3 подтверждается отражениями (11–20) и (11–23). Интенсивность пиков от DyCo_2 в образце Б значительно меньше, чем в образце А, что может указывать на то, что интерметаллид находится в нанокристаллическом состоянии. Линии DyCo_3 также являются слабоинтенсивными. Фазообразование интерметаллидов DyCo_2 и DyCo_3 согласуется с фазовой диаграммой Dy–Co [15].

Для обоих образцов первым слоем на буфере являлся слой Dy, и, вероятно, его дальнейшее структурное “поведение” и определяло механизм запуска образования того или другого интерметаллида. В частности, влияние кристаллической подложки кремния приводит к образованию кристаллического буфера ниобия, который, в свою очередь, оказывает влияние на структурообразование кубического DyCo_2 из-за взаимной диффузии металлов. В то же время из-за некристаллической подложки тонкий буферный слой тантала получается аморфным, что не приводит к текстурированию Dy и Co, а ввиду наличия сильного диффузного перемешивания металлов их интерметаллиды могут образоваться в виде нанокристаллитов различной ориентации. В результате для образца Б на КДО формируются низкоинтенсивные дифракционные пики от слоев интерметаллидов.

Образцы А и Б имеют разные магнитные свойства. На СКВИД магнетометре были измерены петли гистерезиса с максимальным внешним полем ± 15 кЭ в диапазоне температур 90–300 К. Магнитный момент M измеряли в магнитном поле, направленном перпендикулярно плоскости образцов. Поскольку исходные данные содержат информацию не только от пленки, но и от подложки, для выделения информации о пленке дополнительно измеряли зависимость $M(H)$ для чистой подложки, которые затем вычитали из исходных данных.

Петли гистерезиса, полученные при температурах 90, 150 и 300 К, представлены на рис. 7 и

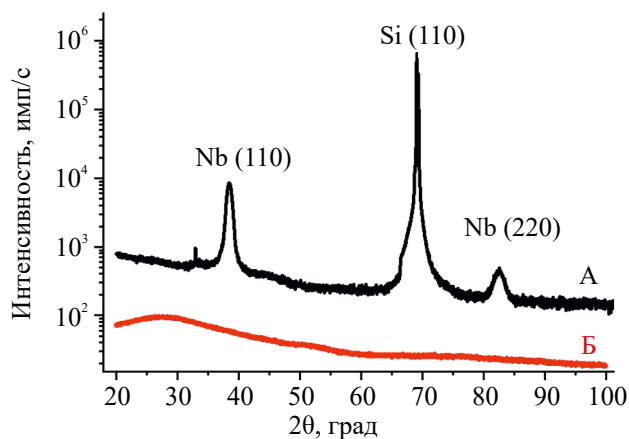


Рис. 5. Дифракционные кривые от образцов А (кристаллическая подложка) и Б (аморфная подложка) в геометрии θ - 2θ .

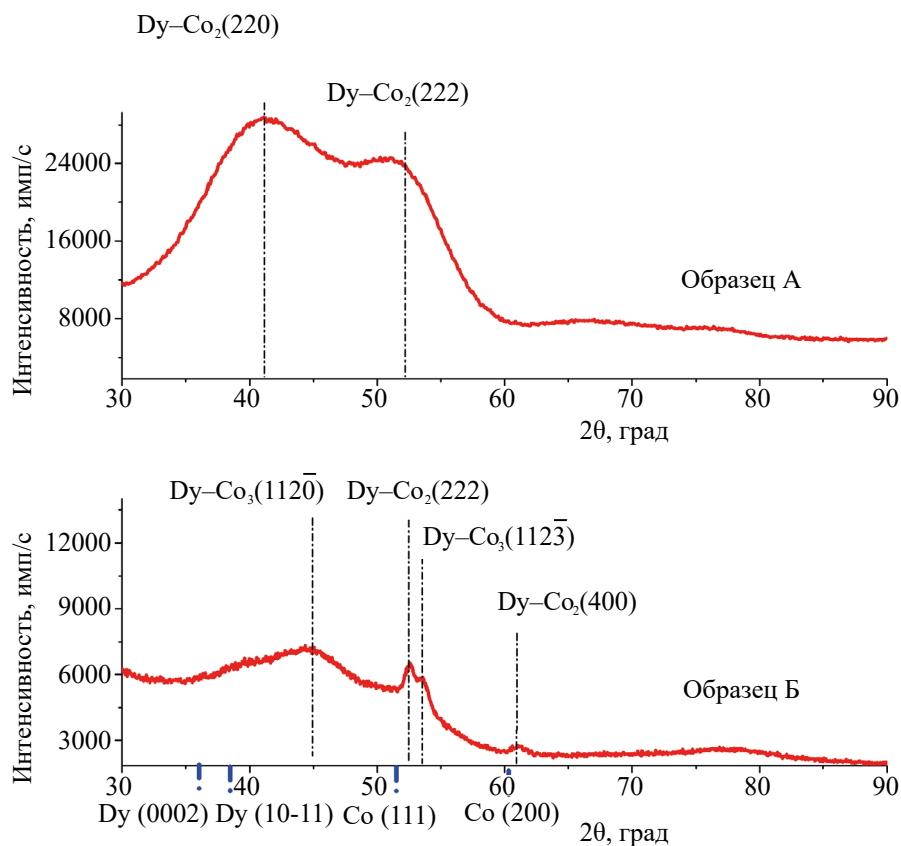


Рис. 6. Дифракционные кривые от образцов А и Б в геометрии скользящего отражения при $\omega = 1^\circ$. Линии на оси абсцисс соответствуют объемным Dy и Co.

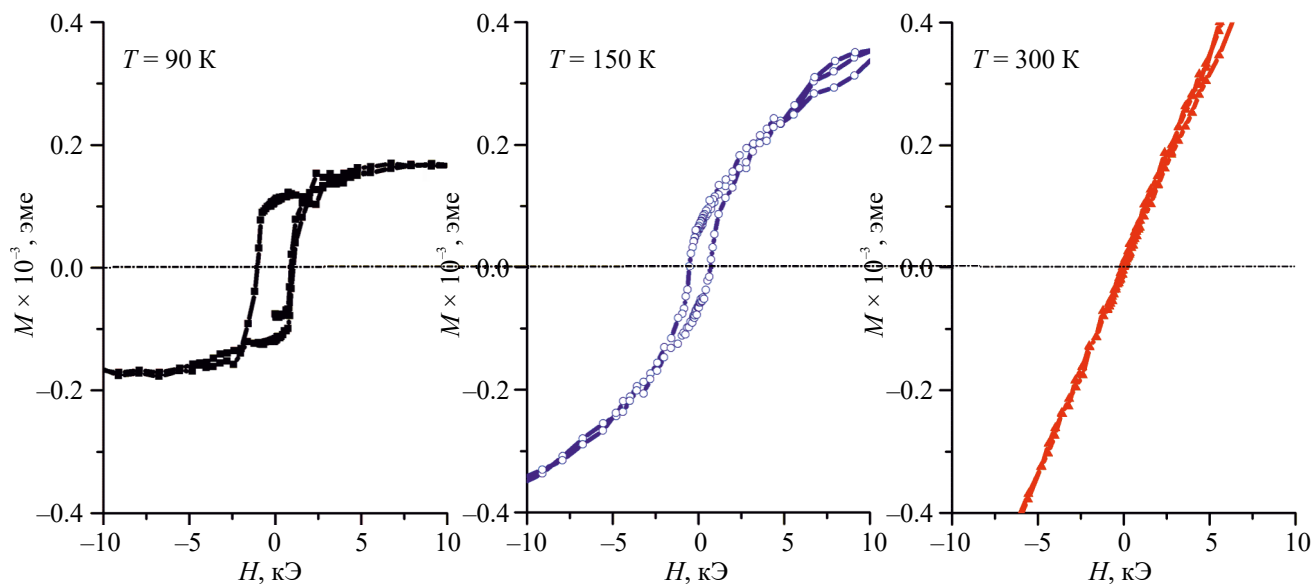


Рис. 7. Петли гистерезиса для образца А с подложкой из кристаллического Si при разных температурах в магнитном поле, направленном перпендикулярно плоскости образца.

рис. 8. Петля гистерезиса для образца А на кристаллической подложке Si(001), снятая при 90 К, имеет прямоугольную форму. Интерметаллид DyCo₂ является ферримагнетиком с температурой Кюри 150 К [18]. При 90 К вдоль внешнего

магнитного поля проявляется сильная перпендикулярная анизотропия. Согласно [19], температура компенсации T_{comp} рассмотренной системы находится вблизи 110 К. В полях насыщения ниже T_{comp} вдоль внешнего поля ориентируется

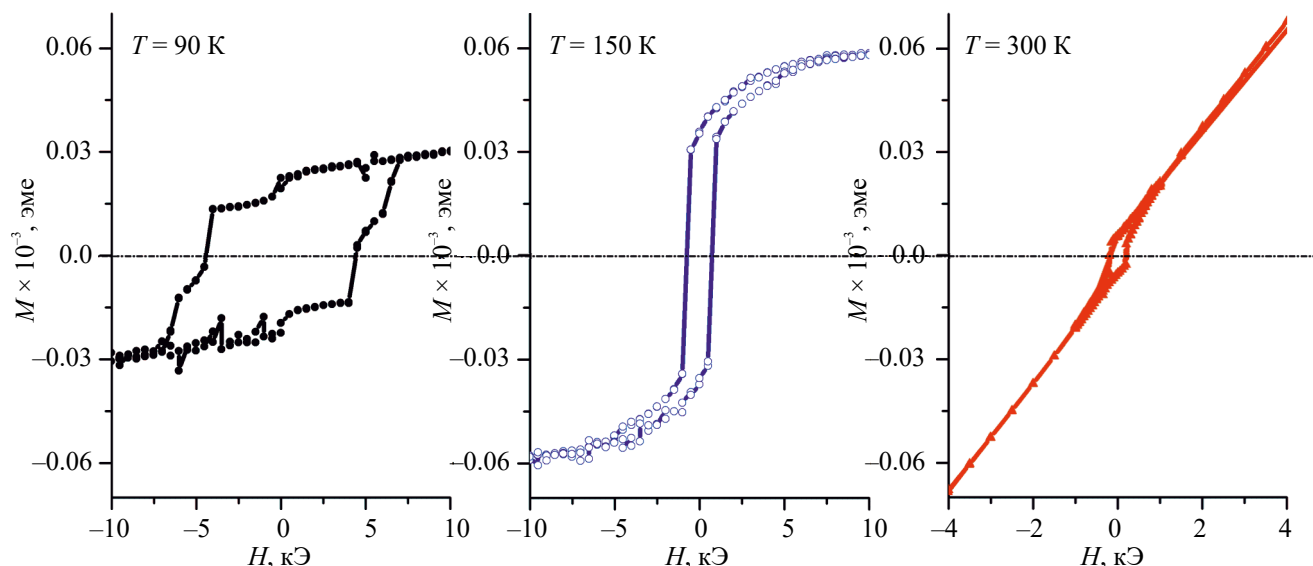


Рис. 8. Петли гистерезиса для образца Б с подложкой из аморфного стекла SiO_2 при разных температурах в магнитном поле, направленном перпендикулярно плоскости образца.

магнитный момент подрешетки диспрозия, а против поля — магнитный момент подрешеток кобальта. Выше 150 К магнитный момент образца лежит в плоскости пленки.

Для образца Б петля гистерезиса при температуре 90 К состоит из двух петель (рис. 8). Это свойственно для материалов с более чем одной магнитной фазой, например, DyCo_2 и DyCo_3 , которые перемагничиваются неодновременно. Температура Кюри DyCo_2 составляет около 150 К, а DyCo_3 около 450 К. Таким образом, при температуре выше 150 К только магнитный момент DyCo_3 остается ориентированным вдоль нормали к поверхности пленки. При 300 К магнитный момент образца лежит в плоскости пленки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодополняющими рентгеновскими и магнитометрическими исследованиями многослойных периодических систем Dy/Co показано, что при магнетронном распылении образование той или иной фазы зависит от материала и кристаллической структуры подложки и буферного слоя.

В образце, выращенном на кристаллической подложке Si, формируется кристаллический буферный слой Nb, что приводит к образованию интерметаллида DyCo_2 . В образце, выращенном на стеклянной подложке, образуется рентгеноаморфный буферный слой Ta, на котором формируются интерметаллиды DyCo_2 и DyCo_3 .

Основной причиной фазообразования различных интерметаллидов является структурное

состояние буферного слоя — кристаллического в случае кристаллической подложки и аморфного в случае стеклянной. Наличие таких фаз приводит к изменениям магнитных свойств периодических структур Dy/Co .

Работы по синтезу образцов выполнены при финансовой поддержке Российской Федерации, Министерства науки и высшего образования, соглашение № 075-15-2022-830 от 27 мая 2022 г. (продолжение Соглашения № 075-15-2021-1358 от 12 октября 2021 г.). Исследования методом рентгеновской дифрактометрии выполнены в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Спин”, № 122021000036-3).

Эксперименты по рентгеновской диагностике, выполненные на оборудовании Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований НИЦ “Курчатовский институт”, и анализ экспериментальных данных проведены при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования, соглашение № 075-15-2021-1350 от 5 октября 2021 г. (внутренний номер 15.СИН.21.0004).

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tudu B., Ashutosh T.* Recent Developments in Perpendicular Magnetic Anisotropy Thin Films for Data Storage Applications // *Vacuum*. 2017. V. 146. P. 329–341.
2. *Mangin S., Gottwald M., Lambert C.-H., Steil D.* Engineered materials for all-optical helicity-dependent

- magnetic switching // *Nature Materials*. 2014. V. 13. P. 286–292.
3. Hansen P., Klahn S., Clausen C., Much G., Witter K. Magnetic and magneto-optical properties of rare-earth transition-metal alloys containing Dy, Ho, Fe, Co // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69. P. 3194–3207.
 4. Schubert C., Hassdenteufel A., Matthes P., Schmidt J., Helm M., Bratschitsch R., Albrecht M. All-optical helicity-dependent magnetic switching in an artificial zero moment magnet // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. P. 082406.
 5. Becker J., Tsukamoto A., Kirilyuk A., Maan J.C., Rasing T., Christianen P.C.M., Kimel A.V. Ultrafast Magnetism of a Ferrimagnet Across the Spin-Flop Transition in High Magnetic Fields // *Phys. Rev. Lett.* 2017. V. 118. P. 117203.
 6. Savoini M., Medapalli R., Koene B., Khorsand A.R., Le Guyader L., Duò L., Finazzi M., Tsukamoto A., Itoh A., Nolting F., Kirilyuk A., Kimel A.V., Rasing Th. Highly efficient all-optical switching of magnetization in GdFe-Co microstructures by interference-enhanced absorption of light // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 86. P. 140404(R).
 7. Alebrand S., Gottwald M., Hehn M., Steil D., Cinchetti M., Lacour D., Fullerton E.E., Aeschlimann M., Mangin S. Light-induced magnetization reversal of high-anisotropy TbCo alloy films // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. P. 162408.
 8. Shan Z.S., Sellmyer D.J. Magnetism of rare-earth-transition-metal nanoscale multilayers. I. Experiments on Dy/Co, Dy/Fe, and Tb/Fe // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 42. P. 10433.
 9. Svalov A.V., Vas'kovskiy V.O., Kurlyandskaya G.V. Influence of the Size and Structural Factors on the Magnetism of Multilayer Films Based on 3d and 4f Metals // *Phys. Met. Metal.* 2017. V. 118. № 13. P. 1263–1299.
 10. Васковский В.О. Магнетизм наносистем на основе редкоземельных и 3d-переходных металлов. Хрестоматия. Екатеринбург: УрГУ, 2007. 263 с.
 11. Макарова М.В., Кравцов Е.А., Проглядо В.В., Хайдуков Ю.Н., Устинов В.В. Структура и магнетизм сверхрешеток Co/Dy // *ФТТ*. 2020. Т. 62. № 9. С. 1499.
 12. Subbotin I.A., Pashaev E.M., Vasilev A.L., Chesnokov Yu.M., Prutskov G.V., Kravtsov E.A., Makarova M.V., Proglyado V.V., Ustinov V.V. The Influence of Microstructure on Perpendicular Magnetic Anisotropy in Co/Dy Periodic Multilayer Systems // *Physica B: Condensed Matter*. 2019. V. 573. P. 28–35.
 13. Nie H.B., Xu S.Y., Wang S.J., You L.P., Yang Z., Ong C.K., Li J., Liew T.Y.F. Structural and electrical properties of tantalum nitride thin films fabricated by using reactive radio-frequency magnetron sputtering // *Applied Physics A*. 2001. V. 73. P. 229–236.
 14. Mueller M.H. The lattice parameter of tantalum // *Scripta Metallurgica*. 1977. V. 11. P. 693–693.
 15. Okamoto H. Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Ag-Ho, Ag-Tb, Ag-Y, Cd-Na, Ce-Sn, Co-Dy, Cu-Dy, Cu-Sn, Ir-Pt, Mg-Pb, Mo-Ni, and Sc-Y // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2014. V. 35. No. 2. P. 150–156.
 16. Zuo J.D., Wang Y.Q., Wu K., Zhang J.Y., Liu G., and Sun J. Phase tailoring of Ta films via buffer layer thicknesses controlling // *Scr. Mater.* 2022. V. 212. P. 114582.
 17. Наумова Л.И., Заворницын Р.С., Миляев М.А., Девятериков Д.И., Русалина А.С., Криницина Т.П., Павлова А.Ю., Проглядо В.В., Устинов В.В. Гелимагнитная и кристаллографическая текстуры роста нанослоев диспрозия на буферных слоях Co₉₀Fe₁₀, Nb и β-Ta // *ФММ*. 2023. Т. 124. № 8. С. 692–702.
 18. Laguna-Marco M. A., Chaboy J., and Piquer C. Experimental determination of the R(5d)–T(3d) hybridization in rare-earth intermetallics // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 77. P. 125132.
 19. Макарова М.В., Кравцов Е.А., Проглядо В.В., Субботин И.А., Пашаев Э.М., Холин Д.И., Хайдуков Ю.Н. Магнитная структура сверхрешеток Dy-Co вблизи температуры компенсации // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2023. № 4. С. 50–54.

PECULIARITIES OF THE FORMATION OF Dy/Co PERIODIC MULTILAYER SYSTEMS UPON MAGNETRON SPUTTERING

G. V. Prutskov¹, I. A. Subbotin¹, E. A. Kravtsov^{2,3}, M. V. Makarova^{2,3,*},
M. A. Milyaev^{2,3}, and E. M. Pashaev¹

¹National Research Center “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

²Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620108 Russia

³Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, 620002 Russia

*e-mail: makarova@imp.uran.ru

X-ray and magnetometry methods are used to show that, during magnetron sputtering of Dy/Co periodic multilayer systems, the DyCo₂ and DyCo₃ intermetallics form. The main reason for the phase formation of various intermetallics is the structural state of buffer layer, namely, its crystalline and amorphous state in the case of crystalline and glass substrate, respectively.

Keywords: metallic magnetic superlattices, perpendicular magnetic anisotropy, polarizability distribution profiles, X-ray reflectometry and diffractometry