

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 539.216.2:537.622.6

### МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК Dy, ВЫРАЩЕННЫХ НА ПОДЛОЖКАХ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> С РАЗЛИЧНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИЕЙ

© 2020 г. Д. И. Девятериков<sup>a</sup>, В. О. Васьковский<sup>a,b</sup>, В. Д. Жакетов<sup>c</sup>, Е. А. Кравцов<sup>a,b,\*</sup>,  
М. В. Макарова<sup>a,b</sup>, В. В. Проглядо<sup>a</sup>, Е. А. Степанова<sup>b</sup>, В. В. Устинов<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>c</sup>Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна, 141980 Россия

\*e-mail: [kravtsov@imp.uran.ru](mailto:kravtsov@imp.uran.ru)

Поступила в редакцию 02.09.2019 г.

После доработки 11.08.2020 г.

Принята к публикации 17.08.2020 г.

Методом высоковакуумного магнетронного распыления были синтезированы эпитаксиальные пленки Dy на буферных слоях Nb и Ta на монокристаллических подложках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различными кристаллографическими ориентациями. Установлено, что при росте буферного слоя Nb(Ta) на монокристаллических подложках сапфира различных кристаллографических ориентаций выполняются эпитаксиальные соотношения  $[11\bar{2}0]Al_2O_3 \parallel [011]Nb(Ta)$  и  $[1\bar{1}02]Al_2O_3 \parallel [011]Nb(Ta)$ . Второе соотношение до настоящего времени никогда не наблюдали и оно может быть вызвано тем, что скорости роста при магнетронном распылении примерно на два порядка превышают скорости роста при молекулярно-лучевой эпитаксии. Установлено, что во всех случаях наблюдается расширение кристаллической решетки Dy в базисной плоскости на 2.8–3%. Пленки Dy, выращенные на буферных слоях Ta, в отличие от образцов на Nb, характеризуются большим значением намагнитченности насыщения, причем ее наибольшее значение достигается в поликристаллических пленках Dy.

**Ключевые слова:** редкоземельные магнитные металлы, диспрозий, рентгеновская рефлектометрия и дифрактометрия, магнитное упорядочение

**DOI:** 10.31857/S0015323020120049

#### ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые магнитные редкоземельные металлы (от Gd до Tm), в которых реализуются сложные типы магнитного упорядочения и наблюдаются магнитные фазовые переходы в зависимости от температуры и магнитного поля, уже много лет привлекают внимание исследователей [1]. В то время как магнетизм объемных редкоземельных металлов (РЗМ), сплавов и соединений на их основе сравнительно хорошо изучен, магнитные свойства эпитаксиальных редкоземельных пленок и планарных наноструктур остаются сравнительно малоисследованными [2–4].

Активное изучение вышеуказанных редкоземельных наноструктур началось 30 лет назад после того, как были разработаны экспериментальные протоколы синтеза редкоземельных наноразмерных пленок на монокристаллических подложках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом молекулярно-лучевой эпитаксии [5]. Известно, что объемные РЗМ от Gd до Tm, а также Y и Sc, кристаллизуются в ГПУ (гексаго-

нальная плотная упаковка) фазу с близкими по величине параметрами кристаллической решетки. Параметры кристаллической решетки РЗМ существенно отличаются от кристаллических параметров коммерчески доступных монокристаллических подложек, что делает невозможным их эпитаксиальный рост на таких подложках. Дополнительным ограничением является то, что РЗМ легко образуют гидриды, оксиды, интерметаллические соединения со многими элементами, что резко сужает выбор возможных систем для достижения эпитаксиального роста РЗМ-пленок. Фактически, рост РЗМ пленок без образования интерметаллидов возможен только при их росте на подложках из элементов V и VI группы.

Первый шаг в получении эпитаксиальных РЗМ-наноструктур был сделан в 1981 г., когда было установлено [6, 7], что на монокристаллических подложках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> различных кристаллографических ориентаций можно вырастить эпитаксиальные пленки Nb и Ta, а также сверхрешетки на их основе. Такой эпитаксиальный рост оказал-

ся возможным, несмотря на полное рассогласование кристаллических решеток  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Nb и Ta:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  образует ГПУ-решетку с параметрами  $a = 0.4578$  нм и  $c = 1.299$  нм, Nb и Ta – ОЦК-решетку с параметром  $a = 0.330$  нм. Впоследствии были прецизионно определены эпитаксиальные соотношения  $[11\bar{2}0]\text{Al}_2\text{O}_3 \parallel [011]\text{Nb}$ ,  $[1\bar{1}02]\text{Al}_2\text{O}_3 \parallel [001]\text{Nb}$  и  $[0001]\text{Al}_2\text{O}_3 \parallel [1\bar{1}1]\text{Nb}$  [8]. Вторым шагом стало получение эпитаксиальных РЗМ пленок и сверхрешеток на монокристаллических подложках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с буферным слоем Nb [5, 9]. Были определены и соответствующие эпитаксиальные соотношения  $[011]\text{Nb} \parallel [0001]\text{RE}$ ,  $[001]\text{Nb} \parallel [10\bar{1}2]\text{RE}$ . Следует отметить, что в процитированных работах были также определены основные параметры роста (температуры, скорости, выбор подложек и буферных слоев), обеспечивающие синтез РЗМ-наноструктур методом молекулярно-лучевой эпитаксии, что и привело к успешному развитию исследований РЗМ наноструктур [2–5, 9–11].

Недавно нами было показано [12, 13], что эпитаксиальные тонкие пленки и сверхрешетки РЗМ могут быть успешно выращены методом высоковакуумного магнетронного распыления на тех же структурах, причем выполняются известные эпитаксиальные соотношения  $[11\bar{2}0]\text{Al}_2\text{O}_3 \parallel [011]\text{Nb} \parallel [0001]\text{RE}$ . В частности, нами были успешно выращены эпитаксиальные тонкие пленки Dy и сверхрешетки Dy/Gd. Поскольку скорости роста при магнетронном распылении значительно выше (примерно на два порядка), чем при молекулярно-лучевой эпитаксии, то оптимальные условия роста (температуры) при молекулярно-лучевой эпитаксии и магнетронном распылении также значительно отличаются. Соответственно, отличаются и механизмы роста – термодинамический в случае молекулярно-лучевой эпитаксии и кинетический при магнетронном распылении. Эпитаксиальные соотношения, реализующиеся при молекулярно-лучевой эпитаксии, могут отличаться от соотношений при магнетронном распылении. В настоящей работе мы ставим целью выяснить, какие эпитаксиальные соотношения реализуются при синтезе методом магнетронного распыления наноструктур  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}/\text{Dy}$  на монокристаллических подложках сапфира двух кристаллографических ориентаций: А-плоскости  $[11\bar{2}0]\text{Al}_2\text{O}_3$  и R-плоскости  $[1\bar{1}02]\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также установить, каким образом это сказывается на магнитных свойствах наноразмерных пленок Dy.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

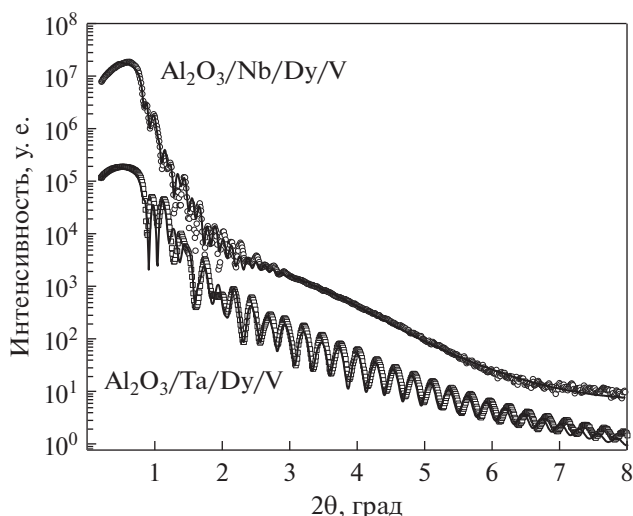
Образцы были синтезированы методом высоковакуумного магнетронного распыления на посто-

янном токе на установке ULVAC-MPS\_4000\_C6. Для роста использовали монокристаллические подложки  $[11\bar{2}0]\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $[1\bar{1}02]\text{Al}_2\text{O}_3$ , которые перед напылением отжигали в течение 1 ч при температуре  $435^\circ\text{C}$ , после чего на них при той же температуре подложки был нанесен буферный слой Nb либо Ta толщиной 40 нм. Далее температура подложки была снижена до  $150^\circ\text{C}$  и на буферном слое был выращен слой Dy толщиной 20 нм. Для защиты от окисления, после охлаждения структуры в ростовой камере до комнатной температуры, был нанесен защитный слой V толщиной от 5 до 15 нм. Всего было исследовано 4 образца, по два для каждого типа буферного слоя (Nb, Ta). Далее мы будем использовать обозначения А–Nb и А–Ta для образцов, выращенных на подложках  $[11\bar{2}0]\text{Al}_2\text{O}_3$  и R–Nb, R–Ta для образцов на подложках  $[1\bar{1}02]\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Структурные характеристики полученных пленок были определены с помощью рентгеновской рефлектометрии и дифрактометрии на лабораторном рентгеновском дифрактометре PANalytical Empyrean Series 2. Измерения проводили в геометрии параллельного пучка на излучении  $\text{Co K}\alpha$  с длиной волны 0.179 нм. Для формирования параллельного пучка на первичном пучке использовано параболическое зеркало на основе сверхрешетки W/Si, обеспечивающее, помимо формирования параллельного пучка, подавление линии  $\text{Co K}\beta$  излучения и непрерывного спектра. Высота пучка, ограниченного щелью, составляла 0.05 мм. При проведении измерений рентгеновской дифракции на вторичном пучке использован позиционно-чувствительный детектор PIXel3D, обеспечивающий разрешение по шкале  $2\theta$  не менее  $0.0016^\circ$ . В рефлектометрических измерениях использован плоскопараллельный коллиматор в комбинации с плоским графитовым монохроматором, коллимирующей щелью с экваториальной апертурой 0.1 мм и точечным детектором. Обработка (фитирование) рефлектограмм проведена с помощью коммерческой программы PANalytical X'Pert Reflectivity. Магнитные измерения выполнены на SQUID магнетометре в интервале температур от 5 до 300 К и в магнитных полях до 5 Тл.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские рефлектометрические измерения показали, что свойства формирующейся слоистой структуры не зависят от ориентации подложки. На рис. 1 представлены рефлектограммы вместе с результатом фитирования, для образцов А–Nb и А–Ta. Рефлектограммы от образцов, выращенных на подложках R-типа, не приводятся, так как они аналогичны приведенным на рис. 1. Из обработки (фитирования) рефлектограмм нами были определены толщины отдельных слоев,

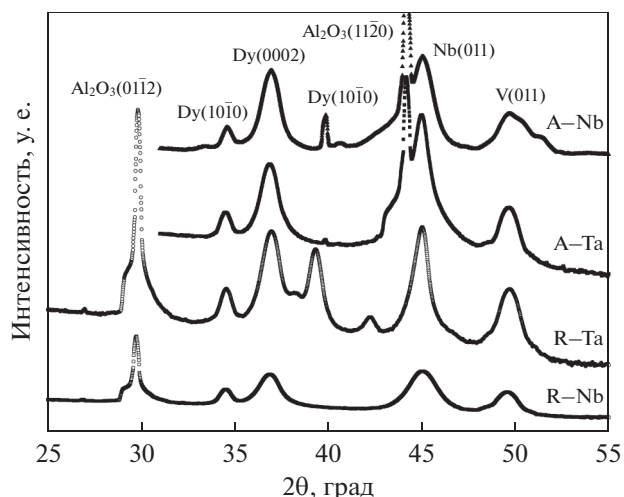


**Рис. 1.** Рефлектометрические спектры (символы) и результат фитирования (сплошная линия) для образцов с буферными слоями Nb и Ta.

образующих наноструктуру, а также среднеквадратичные шероховатости межслойных границ (Nb,Ta)–Dy и Dy–V, которые составляют 5–6 атомных монослоев для всех образцов. Различия в виде рефлектограмм для образцов с разными буферными слоями обусловлено исключительно значительной разницей в показателях преломления Nb и Ta для данной длины волны рентгеновского излучения.

На рис. 2 представлены кривые рентгеновской дифракции от образцов R–Nb(Ta) и A–Nb(Ta), выращенных на подложках сапфира с разной кристаллографической ориентацией. Для удобства представления кривые для разных образцов были умножены на различные множители. На дифрактограммах отмечены индексы наблюдаемых рефлексов.

На дифрактограммах наблюдаются рефлексы первого порядка от подложки, а также от ГПУ-Dy, ОЦК-Nb и ОЦК-V. Отметим следующие особенности полученных результатов. Во-первых, вне зависимости от кристаллографической ориентации подложки, на ней формируется буферный слой Nb либо Ta с текстурой (011) вдоль нормали к поверхности. Таким образом, при росте образцов A–Nb(Ta) методом высоковакуумного магнетронного распыления подтверждается хорошо известное эпитаксиальное соотношение  $[11\bar{2}0]Al_2O_3 \parallel [011]Nb(Ta)$ . При росте R–Nb(Ta), известное в литературе эпитаксиальное соотношение  $[1\bar{1}02]Al_2O_3 \parallel [001]Nb$  не выполняется, а реализуется соотношение  $[1\bar{1}02]Al_2O_3 \parallel [011]Nb(Ta)$ . Насколько нам известно, до настоящего времени такое соотношение никогда не наблюдали и полученный результат является неожиданным.



**Рис. 2.** Дифрактограммы образцов, выращенных с буферными слоями Nb и Ta на подложках  $Al_2O_3$  с разной кристаллографической ориентацией.

Кроме того, наблюдается увеличение параметра  $a$  кристаллической решетки буферного слоя по сравнению с объемным материалом на 0.13% для образца A–Ta и на 0.07% для остальных трех образцов.

В образцах A–Ta и R–Nb на буферном слое растет текстурированная пленка Dy с двумя кристаллографическими фазами  $(10\bar{1}0)Dy$  и  $(0002)Dy$ , а в образцах R–Ta и A–Nb формируется поликристаллическая пленка Dy. В образцах A–Nb и R–Ta с текстурированным Dy параметр  $c$  кристаллической решетки Dy соответствует объемному Dy, а параметр  $a$  увеличен на 2.8%; в поликристаллических образцах R–Ta и A–Nb – параметр  $c$  кристаллической решетки Dy увеличен на 0.18%, а параметр  $a$  увеличен на 3%. Таким образом, в выращенных пленках Dy формируются эпитаксиальные напряжения, вызванные рассогласованием кристаллических решеток подложки и выращенных на ней слоев буферных слоев и пленки Dy.

Различия в деформации кристаллической решетки Dy в образцах, выращенных на подложках с различной кристаллографической ориентацией, существенно сказываются на магнитных свойствах пленок Dy. На рис. 3 приведены данные температурной зависимости намагниченности образцов, измеренные в магнитном поле  $H = 1.5$  кЭ, приложенном в плоскости образца. Образцы были сначала охлаждены в нулевом магнитном поле, и далее было приложено магнитное поле в базисной плоскости и проведены измерения. На приведенных графиках хорошо виден фазовый переход из парамагнитного в антиферромагнитное (геликоидальное) магнитное состояние при температурах  $T_N = 183–185$  К, температура пере-

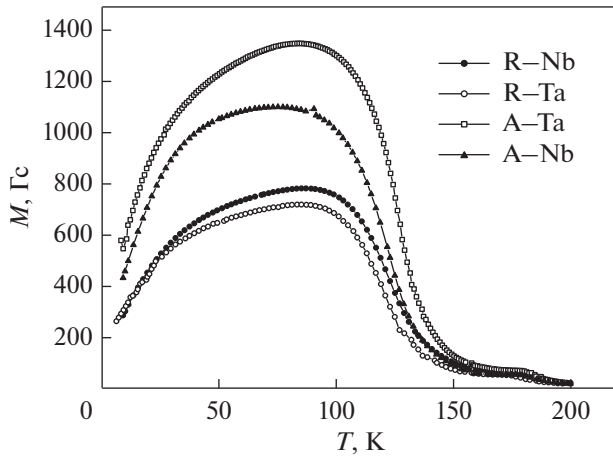


Рис. 3. Температурная зависимость намагниченности образцов, измеренная в магнитном поле 1.5 кЭ, приложенном в базовой плоскости.

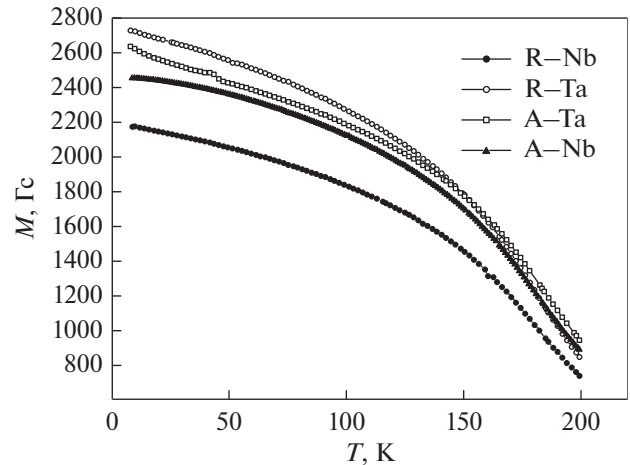


Рис. 5. Температурная зависимость намагниченности образцов, измеренная в магнитном поле 50 кЭ, приложенном в базовой плоскости.

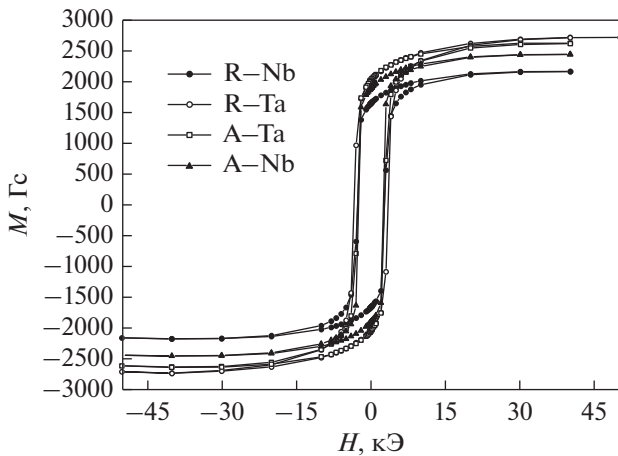


Рис. 4. Петли гистерезиса, измеренные при температуре  $T = 15$  К при приложении магнитного поля в плоскости образца.

хода близка к значению температуры Нейля для объемного диспрозия  $T_N = 188$  К. Переход в ферромагнитную фазу, наблюдающийся в объемном Ду при  $T_C = 88$  К, подавлен, образцы остаются антиферромагнитными при всех температурах.

Для определения намагниченности насыщения образцов были проведены измерения в больших полях. На рис. 4 приведены петли гистерезиса, измеренные при температуре  $T = 15$  К. Как следует из приведенных графиков, поле насыщения для всех образцов не превышает  $H = 30$  кЭ. На рис. 5 приведены данные температурной зависимости намагниченности образцов, измеренные в магнитном поле  $H = 50$  кЭ, приложенном в плоскости образца что гарантированно превышает поле насыщения образцов при всех температурах.

Из приведенных кривых следует, что пленки диспрозия с наибольшим магнитным моментом растут на буферном слое Та, величина намагниченности в этом случае составляет 95% от объемного значения для R-Ta и 90% для A-Ta. При росте пленок Ду на буферном слое Nb достигается 83% от объемного значения намагниченности Ду для образца A-Nb и лишь 75% для образца R-Nb. Вторая интересная особенность состоит в том, что наибольшее значение намагниченности Ду наблюдается в поликристаллических пленках для обоих типов буферных слоев, формирование текстуры в пленках Ду сопровождается возникновением эпитаксиальных напряжений, что способствует уменьшению намагниченности насыщения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом высоковакуумного магнетронного распыления были синтезированы текстурированные и поликристаллические тонкие пленки Ду на буферных слоях Nb и Та на монокристаллических подложках  $Al_2O_3$  с различными кристаллографическими ориентациями. Установлено, что при росте буферного слоя Nb(Ta) на монокристаллических подложках сапфира выполняются эпитаксиальные соотношения  $[11\bar{2}0]Al_2O_3 \parallel [011]Nb(Ta)$  и  $[1\bar{1}02]Al_2O_3 \parallel [011]Nb(Ta)$ . Первое соотношение хорошо известно в литературе и всегда наблюдается при росте пленок ниобия методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Второе соотношение никогда до настоящего времени не наблюдали и оно может быть вызвано тем, что скорости роста при магнетронном распылении примерно на два порядка превышают скорости роста при молекулярно-лучевой эпитаксии. Установлено, что во всех случаях наблюдается расширение кристал-

лической решетки Dy в базовой плоскости на 2.8–3%. Пленки Dy, выращенные на буферных слоях Ta, отличаются большим значением намагниченности насыщения при  $T = 10$  К, причем ее наибольшее значение достигается в поликристаллических пленках Dy.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Спин”, № АААА-А18-118020290104-2) при частичной поддержке РФФИ (проекты № 19-32-50015 и 19-32-90007). Синтез образцов и рентгеноструктурные измерения были выполнены в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Elliott R.J.* Magnetic Properties of Rare Earth Metals. N.Y.: Plenum 1972.
2. *Majkrzak C.F., Kwo J., Yjng M., Yafet Y., Gibbs D., Chen C.L., Bohr J.* Magnetic rare earth superlattices // *Adv. Phys.* 1991. V. 40. № 2. P. 99–189.
3. *Rhyne J.J., Erwin R.W.* Magnetism in artificial metallic superlattices of rare earth metals in *Handbook of Magnetic Materials* (Ed. *Buschow K.H.J.*). V. 8. P. 1–57. Amsterdam: Elsevier 1995.
4. *Flynn C.P., Salamon M.B.* Synthesis and properties of single-crystal nanostructures in *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Eds. *Gschneider K.A.* and *Eyring L.*). V. 22. P. 1–79.
5. *Kwo J., Gyorgy E.M., McWhan D.B., Hong M., DiSalvo F.J., Vettier C., Bower J.E.* Magnetic and Structural Properties of Single-Crystal Rare-Earth Gd–Y Superlattices // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. P. 1402–1405.
6. *Durbin S.M., Cunningham J.E., Mochel M.E., Flynn C.P.* Nb–Ta metal superlattices // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1981. V. 11. L223.
7. *Durbin S.M., Cunningham J.E., Flynn C.P.* Growth of single-crystal metal superlattices in chosen orientations // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1982. V. 12. L75.
8. *Wildes A.R., Mayer J., Theis-Bröhl K.* The growth and structure of epitaxial niobium on sapphire // *Thin Solid Films* 2001 V. 401. P. 7–34.
9. *Salamon M.B., Sinha Sh, Rhyne J.J., Cunningham J.E., Erwin R.W., Borchers J., Flynn C.P.* Long-range incommensurate magnetic order in a Dy–Y multilayer // *Phys. Rev. Lett.* 1986. V. 56. P. 259.
10. *Kwo J., McWhan D.B., Hong M., Gyorgy E.M., Feldman L.C., Cunningham J.E.* in *Layered Structures Epitaxy and Interfaces* (Eds. *Gibson J.H.* and *Dawson L.R.*), P. 509. Pittsburg: MRS 1985.
11. *Kwo J., Hong M., McWhan D.B., Yafet Y., Fleming R.M., DiSalvo F.J., Waszczak J.V., Majkrzak C.F., Gibbs D., Goldmann A.I., Boni P., Bohr J., Grimm H., Chien C.L., Cable J.W.* Magnetic superlattices // *J. Phys. Colloques* 1988. V. 49. P. C8-1651–C8-1655.
12. *Андреева М.А., Антропов Н.О., Баулин Р.А., Кравцов Е.А., Рябухина М.В., Якунина Е.М., Устинов В.В.* Ядерно-резонансное отражение синхротронного излучения от тонких пленок Dy с различными типами магнитного упорядочения // *ФММ.* 2016. V. 117. P. 1247–1255.
13. *Антропов Н.О., Кравцов Е.А., Проглядо В.В., Рябухина М.В., Устинов В.В.* Кристаллическая структура и магнитные свойства сверхрешеток Dy/Gd // *ФММ.* 2017. V. 118. P. 1283–1290.