
ПОВЕРХНОСТЬ,
ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

УДК 548.742 + 538.911 + 537.533.35

АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПЕРИОДИЧЕСКИХ МНОГОСЛОЙНЫХ СИСТЕМ Fe/Pd/Gd/Pd

© 2020 г. Э. М. Пашаев¹, А. Л. Васильев^{1,2,*}, И. А. Субботин¹, Г. В. Пруцков¹, Ю. М. Чесноков¹,
М. В. Ковальчук^{1,2}, Н. О. Антропов^{3,4}, Е. А. Кравцов^{3,4}, В. В. Проглядо³, В. В. Устинов^{3,4}

¹ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

³ Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

⁴ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*E-mail: a.vasiliev56@gmail.com

Поступила в редакцию 01.06.2020 г.

После доработки 01.06.2020 г.

Принята к публикации 18.06.2020 г.

Проведены структурные исследования материала, перспективного для элементов магнитной памяти на основе сверхрешеток Fe/Pd/Gd/Pd, методами рентгеновской диагностики и электронной микроскопии. Определены микроструктурные трансформации в сверхрешетках и влияние модификации микроструктуры на магнитные свойства системы. Показано, что в исследуемых сверхрешетках происходит сильная диффузия атомов Pd в слой Gd. Наличие парамагнитного слоя Pd приводит к изменению характера обменного взаимодействия между соседними ферромагнитными слоями за счет возникновения индуцируемого магнитного момента на атомах Pd вблизи границ раздела из-за несовершенства этих границ. Обнаружены нанокристаллические образования в слоях Pd/Gd/Pd, которые, предположительно, влияют на специфику магнитного упорядочения в таких системах, что подтверждается проведенными магнитными измерениями.

DOI: 10.31857/S0023476120060247

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические соединения на основе редкоземельных и переходных металлов представляют большой интерес как с прикладной точки зрения, так и с точки зрения фундаментальной физики ввиду их уникальных магнитных свойств. Для таких систем характерно проявление необычных магнитных свойств в зависимости от температуры и магнитного поля: наличие температуры компенсации магнитных подрешеток, сложных магнитных H – T -фазовых диаграмм [1], а также спин-флоп-перехода при приложении сильных магнитных полей [2, 3].

Особый интерес представляет формирование неколлинеарного магнитного упорядочения в интерметаллидных ферромагнитных соединениях FeGd. Известно, что из-за обменного взаимодействия магнитные моменты железа и гадолиния упорядочиваются антипараллельно. При низкой температуре и магнитном поле выше определенного значения возможен переход в существенно неколлинеарную спин-флоп-фазу. Недостаток объемных ферромагнитных систем FeGd заключается в том, что величина магнитного поля, необходимо-

го для перехода, составляет до 100 Тл, что трудно для технической реализации.

В [4] показано, что более перспективными ферромагнитными системами являются сверхрешетки (СР) Fe/Pd/Gd/Pd с парамагнитными прослойками Pd. В этих системах удается получить ферромагнитно-упорядоченные слои Fe и Gd в критических полях, на 2 порядка меньших по величине по сравнению с объемными материалами, при которых наблюдается переход от коллинеарного к скошенному магнитному упорядочению, сопровождаемый спин-флоп-переходом. Однако было обнаружено, что получаемые значения температуры Кюри при приложении магнитного поля различной величины существенно отличаются от теоретически рассчитанных. При измерении кривых намагниченности образцы изучаемой серии демонстрировали необычно низкие значения температуры Кюри для слоев, что не может быть описано в рамках предполагаемой по ростовым параметрам (“технологической”) модели.

Причинами подобного поведения могут быть следующие факторы: размерный эффект, обусловленный значительным отклонением магнитных параметров тонких пленок от таковых для объем-

Таблица 1. Действительные части компонент поляризуемости $\text{Re}(\chi_0)$ для веществ, входящих в состав образца

Энергия излучения, кэВ	Действительная часть компоненты поляризуемости вещества, $\text{Re}(\chi_0) \times 10^{-5}$		
	$\alpha\text{-Fe}$	$\alpha\text{-Gd}$	$\alpha\text{-Pd}$
7.112 (FeK)	3.7868	4.3755	8.4025
7.243 (GdL ₃)	4.9939	3.2952	8.1049

ного кристалла, а также формирование структурных фаз с другими магнитными свойствами. Например, кристаллическая фаза DyCo_2 была обнаружена при исследовании влияния микроструктуры на поведение перпендикулярной магнитной анизотропии в предположительно аморфных периодических многослойных системах Co/Dy [5].

До настоящего времени остается неизученным вопрос влияния парамагнитной прослойки Pd на микроструктуру и то, каким образом произошедшие структурные изменения влияют на магнитное поведение СР.

В настоящей работе приведены результаты определения микроструктуры СР Fe/Pd/Gd/Pd с прослойками Pd различной толщины разномасштабными методами и рассмотрена связь между их магнитными и структурными свойствами.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы представляли собой СР, состоящие из чередующихся пар слоев Fe и Gd, разделенных парамагнитной прослойкой Pd. Сверхрешетки $[\text{Fe} (3.5 \text{ нм})/\text{Pd} (t \text{ нм})/\text{Gd} (5.0 \text{ нм})/\text{Pd} (t \text{ нм})]_{12}$ ($t = 0\text{--}2.8 \text{ нм}$) выращены методом высоковакуумного магнетронного распыления на монокристаллических подложках Si (001) при комнатной температуре. Рост начинался с буферного слоя Cr (5 нм) с последующим напылением слоя Fe и заканчивался напылением слоя Pd. Защитный слой Cr (3 нм) был нанесен на верхний слой Pd для защиты структуры от окисления. Основное давление в камере составляло 10^{-8} Торр. Скорости роста поддерживались 0.1 нм/с для Gd, 0.05 нм/с для Fe, 0.15 нм/с для Pd и 0.1 нм/с для Cr.

Магнитные измерения проведены на СКВИД-магнитометре (Quantum Design, США) в интервале температур от 5 до 320 К и в магнитных полях до 5 Тл.

Для исследования образцов методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и микроанализа были приготовлены поперечные сечения полученных структур с помощью фокусированного ионного пучка Ga^+ в электронно-ионном микроскопе HeliosNanoLab™ 600i (Thermo Fisher Scientific, США).

Изображения высокого разрешения, полученные методами ПЭМ и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), картины дифракции электронов от выделенной области и микроанализа зарегистрированы с помощью просвечивающего/растрового электронного микроскопа (ПЭМ/ПРЭМ) Tecnai Osiris (Thermo Fisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 200 кэВ, снабженного энергодисперсионным рентгеновским микроаналитическим (ЭРМ) спектрометром Super-X (Bruker, США) и высокоугловым кольцевым темнопольным детектором (ВКТД) (Fischione, США).

Рентгеноструктурные исследования проведены методом резонансной рентгеновской рефлектометрии на экспериментальной станции “Фаза” Курчатовского источника синхротронного излучения КИСИ-Курчатов. Измерения выполнены в резонансной моде вблизи краев поглощения FeK ($E = 7.112 \text{ кэВ}$) и GdL₃ ($E = 7.243 \text{ кэВ}$). Выбор таких энергий обеспечивал достаточный оптический контраст между слоями железа и гадолиния (табл. 1), что позволило восстановить их распределение внутри периодической структуры по глубине. Заданную энергию устанавливали с помощью двухкратного монохроматора Si (111). Кривые записывали в стандартной моде $\theta\text{--}2\theta$ -сканирования. Отраженную интенсивность регистрировали сцинтилляционным детектором.

Измерения методом рентгеновской дифрактометрии проводили на станции “Фаза” при энергии падающего излучения 8.048 кэВ в стандартном режиме $\theta\text{--}2\theta$ -сканирования, а также на лабораторном дифрактометре PANalytical Empyrean с использованием CoK_α -излучения при угле скольжения 5° в режиме 2θ -сканирования.

Для проведения структурных исследований выбраны образцы с толщинами Pd $t = 1.2, 1.6, 2.0$ и 2.8 нм . Как показали результаты исследований, структурные и магнитные свойства образцов с $t = 1.2$ и 1.6 нм оказались практически одинаковыми, также как и образцов с $t = 2.0$ и 2.8 нм . Поэтому в дальнейшем остановимся на анализе результатов исследований СР с толщинами слоев Pd 1.2 и 2.8 нм. Ниже эти образцы будем называть как образец 1 ($t = 1.2 \text{ нм}$) и 2 ($t = 2.8 \text{ нм}$). Схема образцов приведена на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показано в ряде работ (например, [6, 7]), включая работы авторов [8, 9], для получения максимально достоверной информации о связях электрофизических свойств исследуемых объектов с их структурными параметрами необходимо использование комплексных разномасштабных методов. В настоящей работе проведены структурные исследования методами электронной

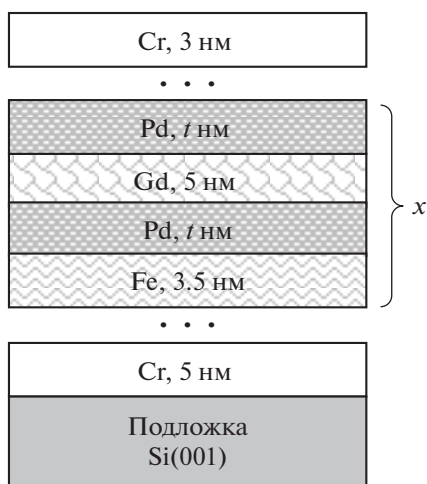


Рис. 1. Схема исследуемых сверхрешеток.

микроскопии, рентгеновской диагностики, а также магнитные измерения, которые должны были коррелировать с результатами структурных измерений.

Электронно-микроскопические результаты. Темнопольные ПРЭМ-изображения поперечного сечения многослойной структуры Pd/Gd/Pd/Fe приведены на рис. 2. Изображения получены регистрацией электронов ВКТД, поэтому контраст чувствителен к атомному номеру Z . В этом случае слои Gd характеризуются самым светлым контрастом, а слои Fe – самым темным. На поверхности подложки монокристаллического Si со слоем SiO_x (рис. 2) расположен буферный слой Cr толщиной около 7 нм. Структура этих переходных и буферных слоев подробно представлена в [8], поэтому в настоящей работе не рассматривается.

Выше буферного слоя расположена многослойная периодическая структура общей толщиной ~133 нм для образца 1 ($t = 1.2$ нм) и 169 нм для образца 2 ($t = 2.8$ нм), состоящая из 12 периодов Fe/Pd/Gd/Pd (первый слой – Fe).

Толщина одного периода многослойной структуры, оцененная из ПЭМ/ПРЭМ-изображений, составила 10.2 нм для образца 1 и 13.2 нм для образца 2. На поверхности многослойной структуры сформирован слой поликристаллического α -Cr толщиной 2–3 нм.

Профили распределения элементов в ат. %, полученные методом ЭРМ-спектроскопии, на протяжении одного периода CP (начиная с Fe) образцов 1 и 2 представлены на рис. 3.

Неожиданный результат получен при анализе светлопольного изображения образца 2. Структура Fe/Pd/Gd/Pd разбивается на четыре подслоя, показанные на рис. 4, три из которых – кристаллические, один – аморфный. В слое, где по технологическим данным должен был располагаться Gd, оказался аморфный слой толщиной ~3 нм. ЭРМ-профиль, приведенный на рис. 3б, показывает, что в этом слое (предположительно Gd) концентрация Pd выше концентрации Gd. Толщина кристаллических слоев, условно обозначенных как Pd, более чем в 2 раза превышает технологически предполагаемую для Pd (2.8 нм) и составляет 5–6 нм. В этом слое наблюдаются кристаллиты размером до 5 нм.

Оценка периодичностей, определенных методом высокоразрешающей (ВР) ПЭМ этого смешанного слоя (рис. 5а, 5в), и фурье-анализ (рис. 5б, 5г) показывают, что кристаллиты могут представлять собой собственно ГЦК-Pd (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 0.388$ нм [10]) или интерметаллидные фазы GdPd_3 .

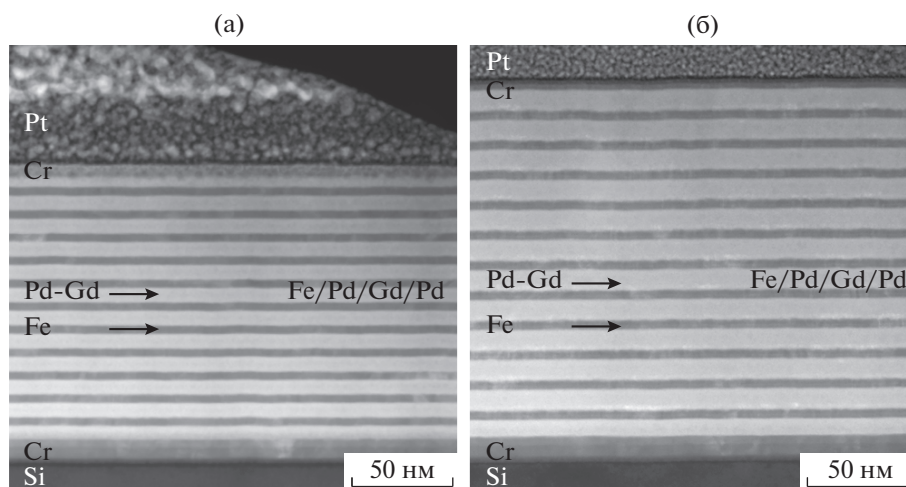


Рис. 2. Темнопольные ПРЭМ-изображения поперечного сечения многослойной структуры Pd/Gd/Pd/Fe для образцов 1 (а) и 2 (б). Изображения представлены при одинаковом увеличении.

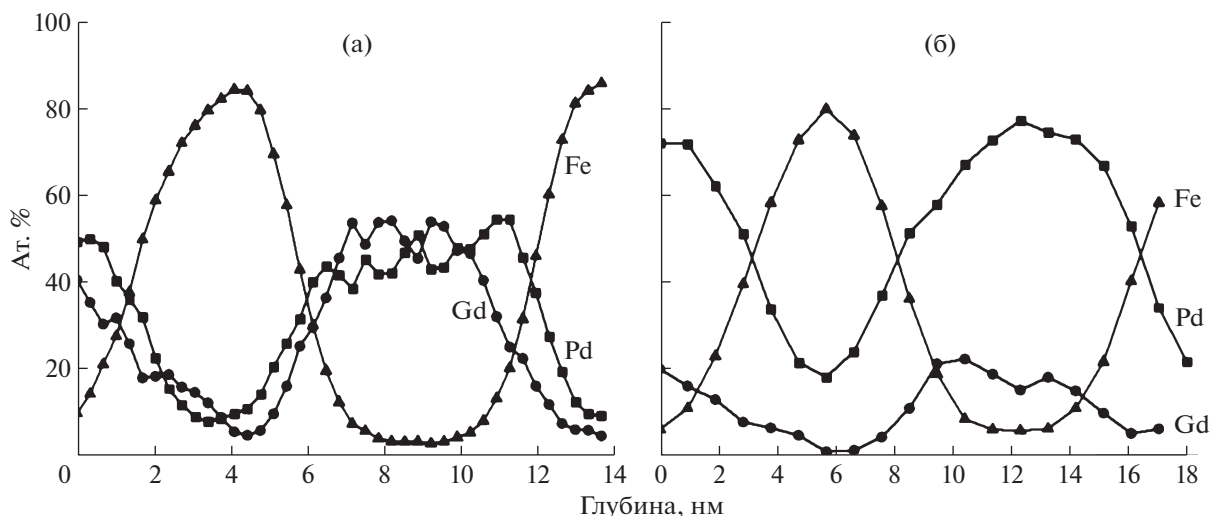


Рис. 3. Профили распределения элементов в ат. % на протяжении одного периода Fe/Pd/Gd/Pd образцов 1 (а) и 2 (б).

(пр. гр. $Pm\bar{3}m$, $a = 0.408$ нм [11]), $GdPd_9$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 0.3977$ нм [12]), Gd_3Pd_2 (пр. гр. $P4/mbm$, $a = 0.784$, $c = 0.389$ нм [12]), Gd_3Pd (пр. гр. $Pnma$, $a = 0.77$, $b = 0.9188$, $c = 0.6635$ нм – PDF card 04-007-3694). По результатам количественных оценок соединение Gd_3Pd_2 более всех соответствует результатам ЭРМ-спектроскопии. Отметим, что кристаллическая структура наблюдаемых кристаллитов очень дефектна, размер кристаллитов не превышает 5 нм, поэтому сделать точную оценку межплоскостных расстояний и определить кристаллическую фазу по межплоскостным расстояниям не удалось. В то же время ВР ПЭМ-

изображения и анализ Фурье (рис. 5в, 5г) показывают отсутствие кристаллитов в слое Gd.

По данным электронной микроскопии и электронной дифракции микроструктура образца 1 в основных чертах близка к образцу 2. ВР ПЭМ-изображение, представленное на рис. 6а, показывает, что периодические четырехслойные области Fe/Pd/Gd/Pd-гетероструктуры фактически можно разделить на два слоя: поликристаллический

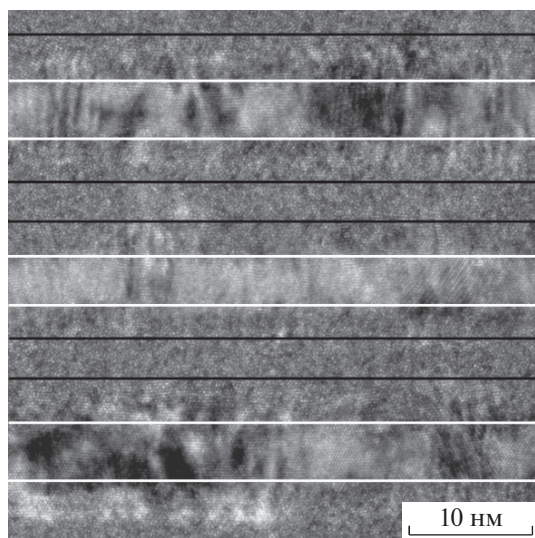


Рис. 4. Светлопольное изображение образца 2. Белые линии – границы поликристаллических слоев Fe и Pd, черные линии – границы поликристаллических слоев Pd и аморфных слоев Gd.

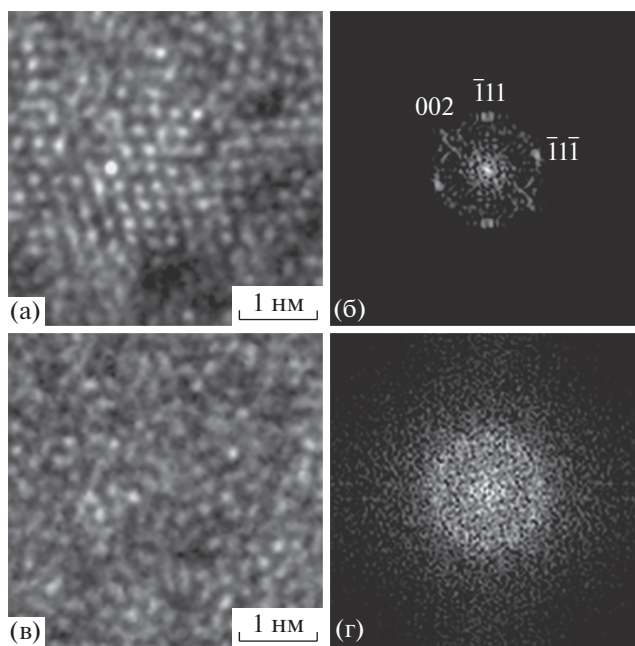


Рис. 5. ВР ПЭМ-изображение ГЦК-кристаллита Pd (в образце 2) с осью зоны [110] (а), соответствующий фурье-спектр ($d_{\bar{1}11} \sim d_{\bar{1}\bar{1}\bar{1}} \sim 0.24$ нм, угол $\sim 70^\circ$) (б); ВР ПЭМ-изображение слоя Gd(в), фурье-спектр от слоя Gd (г).

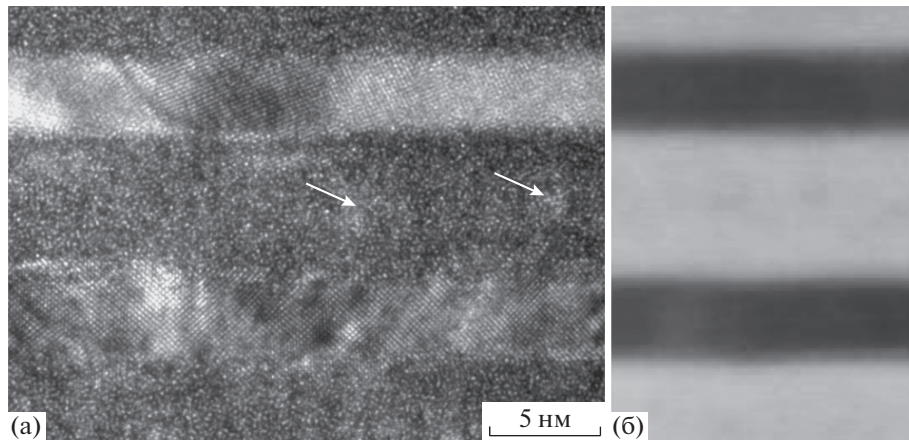


Рис. 6. Образец 1: а — ВР ПЭМ-изображение, стрелками показаны вариации контраста, связанные с кристаллическими включениями; б — темнопольное ПРЭМ-изображение.

толщиной 3.7 нм и аморфный — 6.5 нм. На рис. 6а показаны вариации дифракционного контраста, вызванные присутствием кристаллических включений размером до 2 нм. Отметим, что их плотность достаточно низкая, а размеры недостаточны для фазового анализа. Возможно, это зародыши одной из интерметаллидных фаз. Кристаллические слои на темнопольных ПРЭМ-изображениях (рис. 6б) характеризуются темным контрастом и по всем параметрам соответствуют слоям Fe. Профиль распределения элементов (рис. 3б) демонстрирует равномерное распределение Pd и Gd в аморфном слое Pd–Gd с соотношением, близким к 1 : 1.

Рентгеновская рефлектометрия. Как показал анализ исследуемых систем, качественные результаты для образцов 1 и 2 практически одинаковы (рентгеновская рефлектометрия не чувствительна к кристаллической структуре объекта), поэтому можно ограничиться результатами измерения и анализа образца 1. На рис. 7 приведены кривые резонансной рентгеновской рефлектометрии, полученные при использовании энергий излучения, лежащих вблизи K -края поглощения железа (1) (значения интенсивности для информативности увеличены в 1000 раз) и L_3 -края поглощения гадолиния (2). На вставке дана часть графика в большом масштабе, демонстрирующая качество моделирования, экспериментальные результаты при этом обозначены более широкими (светлыми) линиями.

Анализ рефлектометрических данных проводили с использованием ламельного подхода [5, 6, 13]. Многослойная система описана моделью, характеризующейся слоями толщиной l_i с постоянной поляризуемостью χ_0^i и границами σ_i с плавно меняющейся поляризуемостью от χ_0^i до χ_0^{i+1} . Для восстановления профиля распределения коэф-

фициента преломления по глубине структуры (или профиля распределения поляризуемости) решали обратную задачу рентгеновской рефлектометрии, которая предполагает нахождение модели исследуемой структуры, удовлетворяющей имеющейся кривой рентгеновской рефлектометрии.

Как известно, коэффициент преломления n_i является комплексной величиной, действительная часть которой описывает отражение, а мнимая — поглощение в веществе:

$$n_i = 1 - \delta_i - i\beta_i = 1 - \frac{\chi_0^i}{2}. \quad (1)$$

Коэффициент преломления можно выразить через поляризуемость i -го слоя χ_0^i , которая рассчитывается через плотность вещества i -го слоя. Поскольку действительная часть поляризуемости примерно на порядок больше мнимой, далее под термином поляризуемость подразумеваем только действительную часть.

Для исследуемых систем среднее значение поляризуемости $\bar{\chi}_0$ в периоде может быть определено из соотношения [5]:

$$\bar{\chi}_0 = \frac{\chi_0^i \rho_i l_i + \chi_0^{i+1} \rho_{i+1} l_{i+1}}{\rho_i l_i + \rho_{i+1} l_{i+1}}, \quad (2)$$

где ρ_i — металлургическая плотность i -го слоя, l_i — толщина i -го слоя.

Как следует из профиля (рис. 8), на кремниевой подложке расположен буферный слой Si толщиной около 5.8 нм, верхняя часть которого испытывает перемешивание с атомами Fe на глубину порядка 1 нм. Подобное взаимодействие слоев Fe и Si при магнетронном напылении обнаруживалось ранее [8] и связано с сильной диффузией хрома.

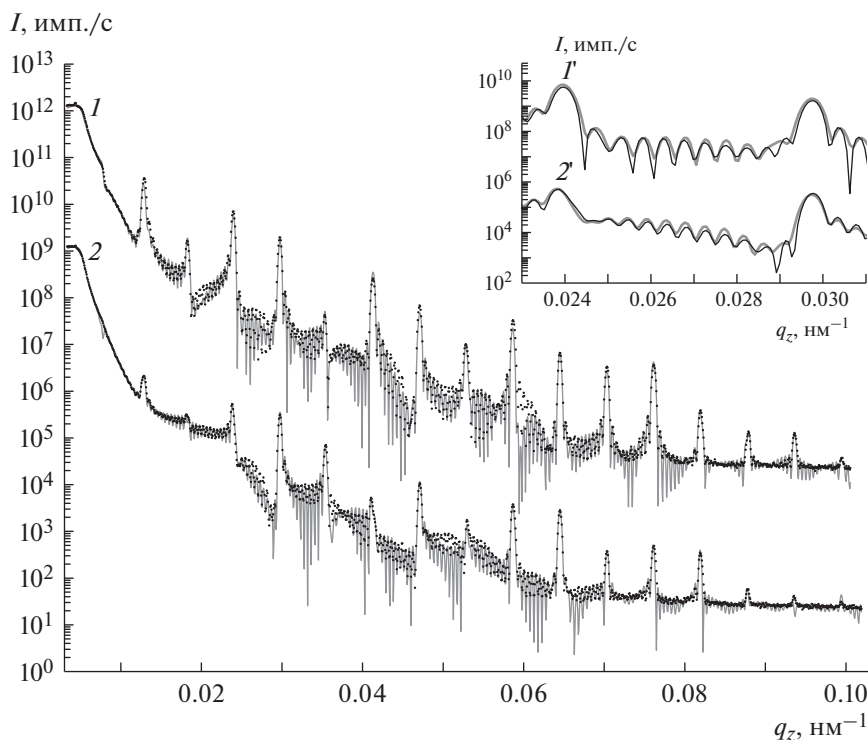


Рис. 7. Кривые резонансной рентгеновской рефлектометрии образца 1. Линиями на рисунке показаны результаты теоретического моделирования, точками — экспериментальные данные. На вставке кривая 1' — фрагмент кривой 1, 2' — фрагмент кривой 2.

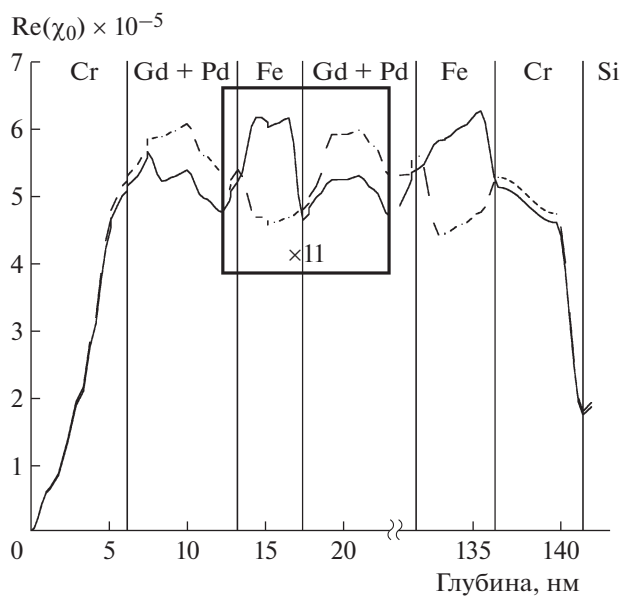


Рис. 8. Профили распределения $\text{Re}(\chi_0)$ по глубине при моделировании кривых с $E = 7.112$ кэВ (пунктирная линия) и 7.243 кэВ (сплошная линия). Серые вертикальные линии указывают расположение границ слоев согласно рассчитанной модели. Прямоугольником выделена периодическая часть профиля, повторяемая 11 раз.

Выше слоя Fe на профиле следует область толщиной порядка 6.5 нм, значения $\text{Re}(\chi_0)$ которой значительно (более чем на 40%) превышают таковые для $\alpha\text{-Gd}$. В то же время на профиле отсутствуют участки, которые можно связать с наличием чистого Pd (при выбранных энергиях $\text{Re}(\chi_0)^{\text{Pd}} > 8 \times 10^{-5}$). Эти особенности профиля позволяют утверждать о значительной взаимодиффузии атомов слоев Gd и Pd, в том числе с образованием кристаллических соединений. Полученная согласно ВР ПЭМ картина кристаллических включений в данном смешанном слое показывает, что значительная его часть имеет аморфную структуру, на фоне которой присутствие кристаллических фаз, в том числе обнаруженных для данной серии образцов методом рентгеновской дифракции, не может значительно изменить величины $\text{Re}(\chi_0)$ смеси Gd и Pd, что и наблюдается на профиле на рис. 8.

Далее согласно технологической модели (и в полном соответствии с данными ПЭМ/ПРЭМ) должны следовать 12 периодов CP Fe (3.5 нм)/Pd (1.2 нм)/Gd (5 нм)/Pd (1.2 нм), однако, как следует из рис. 8, Pd присутствует не в виде отдельных слоев, а распределен внутри всего периода преимущественно в Gd-слоях. В то же время на про-

филе между слоями Fe и Gd имеются спады значений $Re(\chi_0)$, что возможно при практически полном отсутствии в данной области отдельных протяженных слоев Pd. Слои Fe характеризуются значениями $Re(\chi_0)$, близкими к таковым для α -Fe, что указывает на их высокую однородность. Итоговая толщина одного периода системы составляет 10.76 нм, что несколько меньше расчетных значений и объясняется распределением Pd по всему периоду.

Выше периодической части гетероструктуры расположен покровный слой хрома, толщина которого составляет 6.2 нм, что превышает технологические значения, но может быть объяснено формированием естественной оксидной пленки толщиной 2.0–2.5 нм. Таким образом, итоговая толщина структуры составляет 141.3 нм.

Как видно из полученного профиля на рис. 8, СР преимущественно образована чередованием Fe и перемешанного слоя Gd + Pd в отличие от технологически заданной структуры Fe/Pd/Gd/Pd. Этот вывод, в свою очередь, полностью согласуется с результатами электронной микроскопии. При этом палладий также может испытывать незначительную диффузию в слой Fe. Однако остается открытым вопрос о структурном состоянии перемешанного слоя, поскольку проведенные ранее исследования магнитных металлических СР [5] показывают, что при магнетронном напылении металлов может происходить образование структурных фаз различного состава.

Результаты анализа рентгеновской рефлектометрии находятся в полном согласовании с результатами электронно-микроскопических исследований и подтверждают значительное перемешивание гадолиния и палладия и малую диффузию палладия в слой железа. Отметим, что распределение атомов внутри периода довольно сильно отличается от заданного по технологии магнетронного распыления.

Дальнейший совместный анализ результатов рентгеновской рефлектометрии, ПЭМ/ПРЭМ и ЭРМ-спектроскопии показал, что в слоях Gd, куда по большей части проникли атомы Pd, наблюдаются как области, состоящие из аморфной/стеклообразной смеси Gd–Pd, так и кристаллиты. Теоретические расчеты показали, что изменение магнитных свойств рассматриваемых СР полностью объясняется образованием кристаллитов Gd–Pd различных фаз.

Рентгеновская дифракция. Для установления природы наблюдаемого по результатам рефлектометрических и электронно-микроскопических исследований перемешивания слоев Pd и Gd, а также с целью возможного объяснения изменения магнитных свойств исследуемых систем рассмотрим подробнее кристаллические структуры материалов слоев.

Pd имеет ГЦК-решетку типа меди с постоянной решетки $a = 0.389$ нм (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) [10]. В элементарной ячейке содержатся четыре атома палладия. Кристаллическая решетка α -Fe является объемноцентрированной кубической (структурный тип α -Fe, пр. гр. $Im\bar{3}m$) с параметром решетки $a = 0.2866$ нм (два атома на элементарную ячейку) [14]. Gd кристаллизуется в гексагональной сингонии (структурный тип магния, пр. гр. $P63/mmc$) с параметрами кристаллической решетки $a = 0.3636$ и $c = 0.57826$ нм и двумя атомами в элементарной ячейке [15].

Для исследуемых систем из-за небольших толщин слоев можно перейти от слоистой “интегральной” модели к дифференциальному подсчету числа атомов, формирующих слои. Для удобства рассмотрения было рассчитано удельное количество атомов в элементарном объеме 1 нм³. Для палладия на 1 нм³ приходится 60.8 атомов, для гадолиния – 30.2 атомов, для железа – 80.5. Следовательно, в исследуемых многослойных системах с толщиной гадолиния 5 нм и толщинами палладия 1.2 нм имеется в 1.08 раза больше атомов палладия, чем гадолиния, а при толщине слоев Pd 2.8 нм – в 2.52 раза.

Для образцов с различными толщинами слоев палладия на дифракционных кривых, полученных на лабораторном дифрактометре при угле скольжения 5° в режиме 2 θ -сканирования, видны достаточно узкие дифракционные пики от слоев железа (рис. 9). Помимо этого, наблюдаются широкие пики, меняющие свое угловое положение в сторону больших углов с увеличением толщины слоев палладия. Наблюдаемое изменение углового положения соответствует уменьшению межплоскостного расстояния от ~0.26 до ~0.24 нм. Поскольку исследуемые образцы не являются эпитаксиальными структурами и согласно результатам ПЭМ содержат поликристаллические нанообразования, такое значительное изменение межплоскостного расстояния (более 8%) можно объяснить только образованием различных структурных фаз. Однако ширина наблюдаемых дифракционных пиков оказалась довольно большой, что затрудняло их точную структурную идентификацию.

Дифракционные измерения в стандартном режиме θ –2 θ на лабораторном дифрактометре не дали результата из-за низкой интенсивности отраженного сигнала, не различимого на фоне диффузного рассеяния от исследуемых образцов. Поэтому такие измерения были проведены на станции “Фаза” Курчатовского источника синхротронного излучения.

Кривые дифракционного отражения от исследуемых образцов представлены на рис. 10. Затянутый хвост дифракционной кривой в области меньших углов, а также широкий слабоинтенсив-

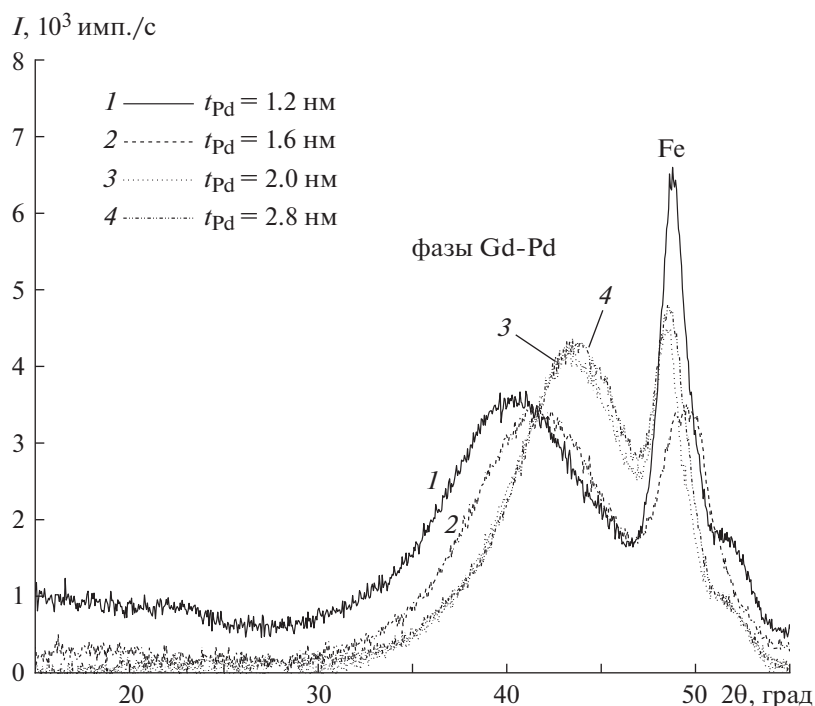


Рис. 9. Дифракционные кривые от образцов с различными толщинами слоев Pd.

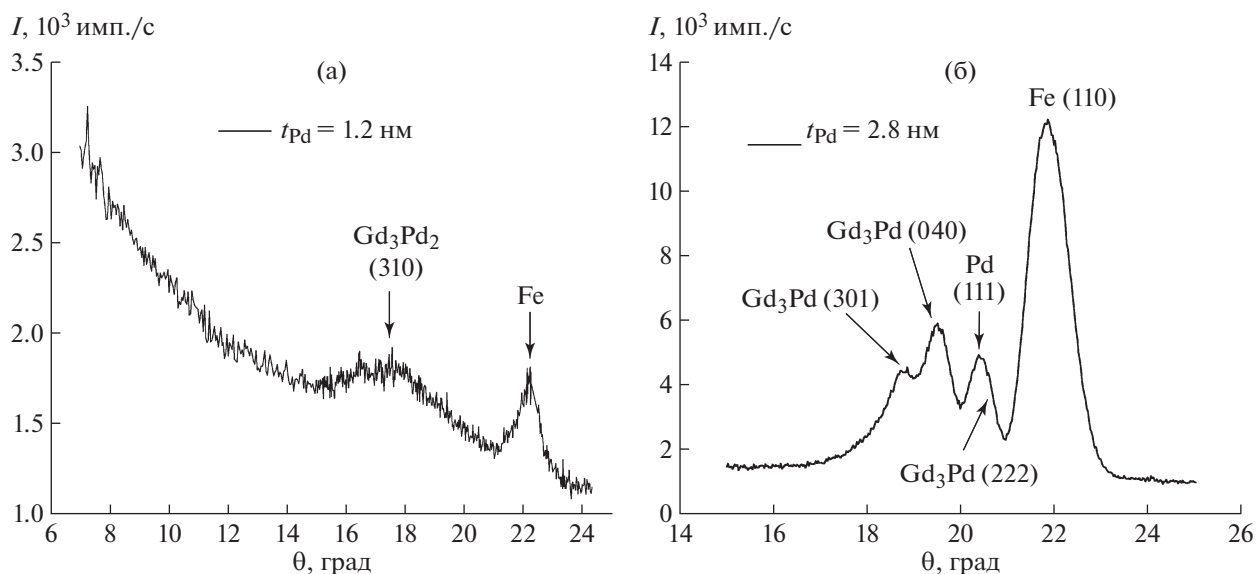


Рис. 10. Дифракционные кривые от образцов 1 (а) и 2 (б).

ный дифракционный пик в угловом диапазоне 16° – 18° на рис. 10а характерны для нанокристаллических слабо упорядоченных образцов с ультрамалыми размерами кристаллитов. Характер дифракционной кривой на рис. 10б для образца с большей толщиной слоев палладия (2.8 нм) существенно отличается. Такое поведение кривой

больше характерно для поликристаллических образцов с большими размерами кристаллитов.

Математическое моделирование позволило определить структурную фазу смешанных слоев Gd–Pd.

Анализ данных рентгеновской дифрактометрии позволяет утверждать, что при $t_{\text{Pd}} = 1.2$ и 1.6 нм

в слоях Pd/Gd/Pd преимущественно образуются кристаллиты Gd_3Pd_2 , а при больших толщинах слоев Pd – смесь нанокристаллического палладия и Gd_3Pd , что полностью соответствует проведенным вычислениям относительных долей Gd и Pd при различных толщинах слоев Pd. Видимо, нанометровые кристаллиты, наблюдаемые с помощью электронно-микроскопических методов, являются кристаллитами ГЦК-Pd, а не кристаллитами $GdPd_3$, $GdPd_9$ или другой структурной фазы Gd–Pd, близкой по параметрам к решетке ГЦК-Pd. Как указано выше при обсуждении результатов электронной микроскопии, в слое Gd концентрация Pd выше концентрации Gd, а в слоях Pd наблюдаются кристаллиты размером до 5 нм (рис. 10б).

Окончательный ответ дали результаты магнитных измерений, которые полностью подтвердили предположение о том, что изменение магнитных свойств напрямую зависит от образовавшихся соединений Gd–Pd.

На рис. 11 приведены температурные зависимости магнитного момента отдельных образцов серии, нормированные на толщину слоев Fe. Измерения проведены в магнитном поле $H = 500$ Э при нагревании образца после его охлаждения от комнатной температуры в магнитном поле. Приведенные кривые достаточно ясно показывают эволюцию магнитного поведения СР при изменении толщины прослойки Pd.

Сверхрешетки Fe/Gd без прослоек Pd на сегодняшний день изучены очень хорошо [16–19]. Ввиду сильного антиферромагнитного обменного взаимодействия Fe–Gd на межслойных границах магнитные моменты слоев Fe и Gd упорядочены антипараллельно. При этом надо иметь в виду, что магнитный момент Gd сильно меняется с температурой в интервале от 0 К до комнатной температуры (температура Кюри Gd составляет 293 К, в тонких пленках из-за размерного эффекта она может уменьшаться до 200 К [17]). При низких температурах магнитный момент Gd доминирует, реализуется Gd-упорядоченная фаза, в которой Gd упорядочен по магнитному полю, а Fe – против поля. По мере увеличения температуры магнитный момент Gd уменьшается и при $T = 150$ К наблюдается точка компенсации, происходит ориентационный переход и Fe упорядочивается по магнитному полю, а Gd – против. Несмотря на то что объемный Gd парамагнитен при $T = 320$ К, в СР Fe/Gd образуется индуцированный магнитный момент в слоях Gd вблизи межслойных границ, что приводит к уменьшению намагниченности СР.

Добавление тонкой прослойки 0.4 нм Pd приводит к сдвигу температуры компенсации до $T = 114$ К и увеличению намагниченности при высоких температурах, что может быть объяснено

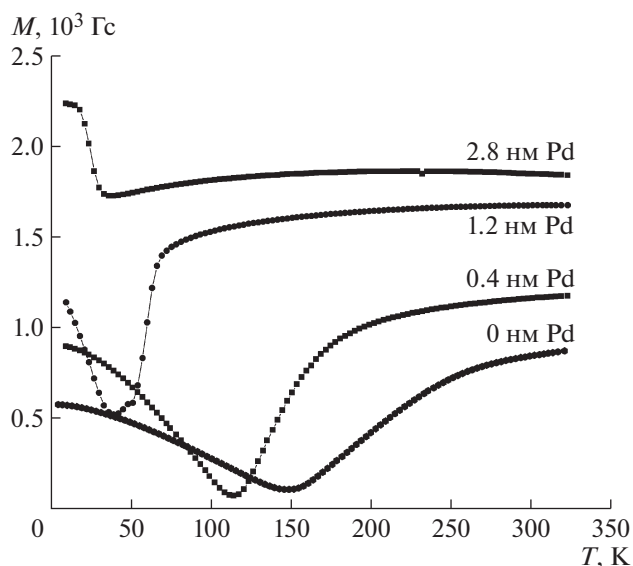


Рис. 11. Температурные зависимости намагниченности образцов с различными толщинами слоев Pd, измеренные в магнитном поле $H = 500$ Э.

уменьшением магнитного момента в слоях Gd. Антиферромагнитное упорядочение Fe–Gd, тем не менее, остается и качественных изменений в магнитном поведении не происходит. По этой причине не были проведены структурные измерения СР с толщиной слоя Pd 0.4 нм.

Увеличение толщины прослойки Pd до 1.2 нм приводит к качественным изменениям магнитных свойств. Намагниченность СР при $T = 320$ К возрастает до 1670 Гс, что соответствует намагниченности тонких слоев Fe в таких СР [18]. Значительные изменения в температурной зависимости намагниченности СР наблюдаются только при низких температурах. В частности, полной компенсации магнитных моментов слоев Fe и Gd не происходит, а выше характерной температуры $T = 40$ К намагниченность СР резко возрастает. Такое магнитное поведение можно объяснить формированием доминирующей фазы Gd_3Pd_2 , которая, согласно экспериментальным данным для объемных материалов, имеет температуру Кюри около $T = 40$ К [20]. Характерно, что в СР реализуется ферромагнитное упорядочение магнитных моментов Fe и Gd_3Pd_2 .

Для образца с толщиной прослойки Pd 2.8 нм намагниченность СР при $T = 320$ К составляет 1840 Гс, что превышает даже намагниченность объемного Fe (1750 Гс). При понижении температуры намагниченность слабо уменьшается, а затем резко возрастает ниже $T = 40$ К. Несомненно, в данном образце формируется ферромагнитная фаза с температурой Кюри выше 320 К, причем магнитные моменты этой фазы упорядочены параллельно магнитным моментам слоев Fe. Такой

фазой может быть интерметаллид Gd_3Pd , для которого, согласно литературным данным, температура Кюри превышает $T = 235$ К [21, 22]. Можно также предположить наличие в этом образце соединения Gd_3Pd_2 , отвечающего за резкое увеличение магнитного момента СР ниже $T = 40$ К. Отметим, что в любом случае в СР формируются слои, ответственные за значительное изменение магнитных свойств. При этом микроструктура СР может быть направленно модифицирована с целью получения определенных магнитных свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные структурные исследования многослойных периодических структур (сверхрешеток, СР) $Fe/Pd/Gd/Pd$ показали, что при магнетронном напылении происходит диффузия Pd в слои Gd ; период СР из четырехслойного превратился фактически в двухслойный со слоями Fe и Gd_xPd с отдельными вкраплениями кристаллитов Pd . Данные рентгеновских и электронно-микроскопических измерений практически полностью совпадают и дополняют друг друга. Результаты магнитных измерений полностью подтверждают выводы о том, что изменение магнитных свойств напрямую зависит от образовавшихся интерметаллидов $Gd-Pd$, в частности Gd_3Pd_2 , Gd_3Pd . При этом не исключена возможность образования других фаз соединений $Gd-Pd$, но их концентрация в исследуемых образцах, скорее всего, ничтожна.

Можно сделать вывод, что проведение систематических измерений СР $Fe/Pd/Gd/Pd$ с различными толщинами слоев Pd позволит определить образование различных фаз $Gd-Pd$ и разработать технологию роста СР $Fe/Pd/Gd/Pd$ с заданными магнитными свойствами, необходимыми для создания материалов спинтроники.

Авторы выражают благодарность И.А. Лихачёву и М.М. Борисову за помощь в проведении экспериментальных измерений.

Синтез образцов, магнитометрические измерения и рентгеновские измерения на лабораторном дифрактометре выполнены в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН. Формирование образцов и исследование магнитных свойств в Екатеринбурге выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема “Спин” № АААА-А18-118020290104-2) при частичной под-

держке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-02-00674).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davydova M.D., Zvezdin K.A., Becker J. et al. // Phys. Rev. B. 2019. V. 100. P. 064409.
2. Clark A.E., Callen E. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. P. 5972.
3. Buschow K.H.J. Handbook of Magnetic Materials. V. 9. Amsterdam: North Holland, 1995. 696 p.
4. Антропов Н.О., Хайдуков Ю.Н., Кравцов Е.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. Т. 109. Вып. 6. С. 408.
5. Subbotin I.A., Pashaev E.M., Vasilev A.L. et al. // Phys. B: Condens. Matter. 2019. V. 573. P. 28.
6. Yakunin S.N., Makhotkin I.A., Nikolaev K.V. et al. // Opt. Express. 2014. V. 22. № 17. P. 20076.
7. Jergel M., Mikulík P., Majková E. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. V. 32. № 10A. P. A220.
8. Chesnokov Yu.M., Vasiliev A.L., Prutskov G.V. et al. // Thin Solid Films. 2017. V. 632. P. 79.
9. Пруцков Г.В., Чесноков Ю.М., Васильев А.Л. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 6. С. 947.
10. King H.W., Manchester F.D. // J. Phys. F: Met. Phys. 1978. V. 1. № 1. P. 15.
11. Harris I.R., Raynor G.V., Winstanley C.J. // J. Less Common Met. 1967. V. 12. P. 69.
12. Loebich Jr.O., Raub E. // J. Less Common Met. 1973. V. 30. № 1. P. 47.
13. Благоев А.Е., Галиев Г.Б., Имамов Р.М. и др. // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 355.
14. Kochanovska A. // Phys. 1949. V. 15. № 1–2. P. 191.
15. Spedding F.H., Daane A.H., Herrmann K.W. // Acta Cryst. 1956. V. 9. P. 559.
16. Kravtsov E.A., Haskel D., Velthuis S.G.E. et al. // Phys. Rev. 2009. V. 79. P. 134438.
17. Drovosekov A.B., Kreines N.M., Savitsky A.O. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 115802.
18. Drovosekov A.B., Kreines N.M., Savitsky A.O. et al. // J. Exp. Theor. Phys. 2015. V. 120. P. 1041.
19. Drovosekov A.B., Ryabukhina M.V., Kholin D.I. et al. // J. Exp. Theor. Phys. 2018. V. 127. P. 742.
20. Yakinthos J.K., Kotsanidis P.A., Gamari Seale H.J. // J. Less Common Met. 1980. V. 75. P. 37.
21. Talik E., Slebarski A. // J. Alloys Compd. 1995. V. 223. P. 87.
22. Talik E., Neumann M., Mydlarz T. // J. Magn. Magn. Mater. 1998. V. 189. P. 183.